

А.А. Бершк,  
В.Е. Басик.

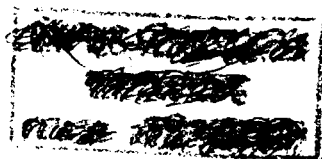
Основы  
адапти  
поименов

М., 1974

А. А. БЕРЛИН, В. Е. БАСИН

# ОСНОВЫ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

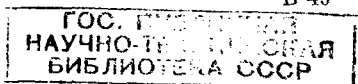
ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ



МОСКВА  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
1974

194

26304



74-172488

Берлин А. А., Басин В. Е.

Основы адгезии полимеров, М., Химия, 1974.

392 с. + 1 вкл. 16 с.; 15 табл.; 204 рис.; список литературы 2549 ссылок.

Во втором издании книги (предыдущее издание вышло в 1969 г.) на обширном экспериментальном материале дан критический анализ современных представлений о природе адгезии; развита единая концепция, раскрывающая механизм адгезии полимеров к субстратам различной природы — монокристаллическим органическим и неорганическим материалам, волокнам, наполнителям. Рассмотрены различные методы определения прочности адгезионных соединений, а также исследования свойств адгезивов и субстратов.

Книга предназначена для специалистов промышленности синтетических полимеров и смежных с ней отраслей, занимающихся склеиванием полимеров, стекла, металлов и других материалов, получением напыленных и армированных пленочных, резинотканевых изделий, производством и применением покрытий, клеев, пленочных материалов, герметиков.

Б  $\frac{20505-084}{050 (01)-74}$  84-74

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие ко второму изданию . . . . .	5
Введение . . . . .	6
Л и т е р а т у р а . . . . .	13

### ЧАСТЬ ПЕРВАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

<i>Глава I. Основы молекулярной теории адгезии . . . . .</i>	<i>15</i>
Силы молекулярного взаимодействия . . . . .	15
Адсорбция адгезива на поверхности субстрата . . . . .	20
Взаимодействие адгезива с субстратом . . . . .	28
Адсорбционная и молекулярная теории адгезии . . . . .	38
Л и т е р а т у р а . . . . .	45

<i>Глава II. Термодинамическая трактовка явлений адгезии . . . . .</i>	<i>52</i>
Поверхностная энергия неорганических субстратов . . . . .	53
Поверхностная энергия полимерных субстратов . . . . .	60
Поверхностное натяжение адгезивов . . . . .	73
Термодинамика адгезии . . . . .	76
Л и т е р а т у р а . . . . .	85

<i>Глава III. Формирование адгезионного контакта . . . . .</i>	<i>93</i>
Методы изучения микрорельефа поверхности . . . . .	94
Особенности рельефа и структуры поверхности различных субстратов . . . . .	100
Формирование контакта в случае жидких адгезивов . . . . .	107
Формирование контакта в случае вязких адгезивов . . . . .	122
Диффузионные явления в зоне контакта . . . . .	126
Влияние субстрата на структуру и свойства слоя адгезива . . . . .	139
Л и т е р а т у р а . . . . .	146

<i>Глава IV. Основные проблемы механики и прочности адгезионных соединений . . . . .</i>	<i>161</i>
Характер разрушения адгезионных соединений . . . . .	161
Зависимость адгезионной прочности от механического эффекта . . . . .	164
Зависимость адгезионной прочности от толщины слоя адгезива . . . . .	168
Внутренние напряжения и их влияние на адгезионную прочность . . . . .	171
Особенность температурно-временной зависимости прочности адгезионных соединений . . . . .	188
О некоторых особенностях деформации адгезионных соединений . . . . .	194
Электрические явления при разрушении адгезионных соединений . . . . .	201
Л и т е р а т у р а . . . . .	205

<i>Глава V. Методы измерения адгезионной прочности и внутренних напряжений</i> . . . . .	215
Методы неравномерного отрыва . . . . .	216
Методы равномерного отрыва . . . . .	220
Методы сдвига . . . . .	222
Динамические методы . . . . .	226
Прочие методы . . . . .	228
Приборы для измерения адгезии . . . . .	229
Изучение характера разрушения . . . . .	230
• Механические методы измерения внутренних напряжений . . . . .	233
• Физические методы измерения внутренних напряжений . . . . .	236
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	237

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

<i>Глава VI. Адгезия полимеров к субстратам органической природы</i> . . . . .	247
• Адгезия к пластмассам . . . . .	247
Адгезия к каучукам и резинам . . . . .	250
Адгезия к древесине и бумаге . . . . .	254
Адгезия к коже . . . . .	261
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	264
<i>Глава VII. Адгезия полимеров к волокнам органической природы</i> . . . . .	270
Взаимодействие полимеров с волокнами . . . . .	270
Основные факторы, определяющие прочность связи в системе корд — адгезив — резина . . . . .	273
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	284
<i>Глава VIII. Адгезия полимеров к субстратам неорганической природы</i> . . . . .	288
Адгезия к стеклу . . . . .	288
Адгезия к металлам . . . . .	297
Адгезия в системе металл — адгезив — полимер . . . . .	317
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	320
<i>Глава IX. Адгезия полимеров к волокнам неорганической природы</i> . . . . .	326
Адгезия и некоторые вопросы механики армированных материалов . . . . .	326
Адгезия связующего к наполнителю в стеклопластиках . . . . .	328
Адгезия полимеров к некоторым минеральным волокнам . . . . .	335
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	338
<i>Глава X. Адгезия полимеров к частицам дисперсных наполнителей и эффект усиления</i> . . . . .	341
Влияние адгезии полимеров к частицам наполнителя на эффект усиления . . . . .	341
Взаимодействие полимеров с сажами . . . . .	342
Взаимодействие полимеров с минеральными наполнителями . . . . .	346
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	359
<i>Глава XI. Основные пути направленного регулирования прочности адгезионных соединений</i> . . . . .	363
Выбор оптимального типа адгезива. Модификация адгезива . . . . .	364
Подготовка поверхности субстрата. Модификация субстрата . . . . .	369
Прочие методы активного воздействия на прочность адгезионных соединений . . . . .	380
<i>Л и т е р а т у р а</i> . . . . .	381
<i>З а к л ю ч е н и е</i> . . . . .	386
<i>П р е д м е т н ы й у к а з а т е л ь</i> . . . . .	404

## ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

За время, прошедшее после выхода в свет первого издания настоящей монографии, мы смогли убедиться в целесообразности предпринятой нами попытки обобщения обширного экспериментального материала по адгезии полимеров к субстратам различной природы и рассмотрения этого материала с единых позиций молекулярной теории адгезии. В связи с этим во втором издании монографии авторы сохранили общую канву своей первой работы. Однако во втором издании сделаны существенные изменения.

Это прежде всего касается первой части монографии. Значительно больше внимания уделено молекулярному взаимодействию в зоне контакта, сделана попытка анализа этого вопроса с позиций взаимодействия конденсированных фаз. Приведен материал по адсорбции полимеров на различных поверхностях и показана связь этого явления с адгезией; подробно рассмотрены вопросы термодинамики адгезии и методы измерения поверхностного натяжения. Гораздо подробнее рассмотрены аспекты проблемы формирования адгезионного контакта, систематизирован материал о влиянии твердой поверхности на структуру и свойства пленок полимеров. Кроме методов измерения адгезионной прочности рассмотрены методы изучения внутренних напряжений.

Более логично расположен материал во второй части монографии. Некоторые второстепенные вопросы, затрагивавшиеся в первом издании, исключены; введен новый экспериментальный материал — результаты исследований, опубликованные в последние годы.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю. С. Липатову за ценные замечания и советы, сделанные при просмотре рукописи.

Авторы будут признательны читателям за критические замечания и указания на недостатки, обнаруженные в монографии.

*А. А. БЕРЛИН  
В. Е. БАСИН*

## ВВЕДЕНИЕ

Под адгезией понимают молекулярную связь между поверхностями приведенных в контакт разнородных тел [1]. В более широком смысле слова термином «адгезия» называют явление сцепления разнородных материалов.

Разнообразие и сложность проблем, связанных с адгезией, приводит к известным противоречиям во взглядах на механизм адгезии, к появлению разнообразных теорий адгезии. При этом некоторым, иногда второстепенным вопросам уделяется слишком большое внимание в ущерб другим, более важным и принципиальным. Тем не менее отсутствие единства взглядов на данном этапе не только неизбежно, но и, видимо, в известной мере полезно, так как стимулирует развитие новых исследований, приводит к углублению наших представлений о проблеме в целом и в итоге способствует прогрессу в этой области.

В первом издании монографии [2] авторы рассмотрели различные теории адгезии полимеров и показали, что, опираясь на адсорбционную теорию адгезии и дополнив эту теорию современными представлениями физико-химии полимеров и химии поверхностных явлений, можно выработать единый подход к проблеме адгезии полимеров к субстратам различной природы. Этот подход, названный молекулярной теорией адгезии, оказался вполне целесообразным и плодотворным. Поэтому авторы во втором издании монографии делают попытку дальнейшего развития и углубления молекулярной теории адгезии полимеров. Нужно отметить, что хотя и адсорбционная, и молекулярная теории адгезии рассматривают адгезию как результат проявления сил молекулярного взаимодействия между контактирующими фазами, между ними есть существенная разница. Молекулярная теория в отличие от адсорбционной не только учитывает наличие активных функциональных групп в составе адгезива и субстрата, но и рассматривает взаимодействие адгезива полимерной природы с субстратом как сложное физико-химическое явление и уделяет внимание таким вопросам, как катализ, специфические явления полимераналогичных превращений (например, эффект соседних звеньев), особен-

ности микроструктуры полимеров. Рассматривая смачивание поверхности субстрата адгезивом как результат проявления молекулярных сил, молекулярная теория большое внимание уделяет термодинамике адгезии — соотношениям поверхностных энергий адгезива и субстрата, закономерностям растекания адгезива. Одновременно учитываются и такие вопросы формирования адгезионных соединений, как поверхностная и объемная диффузия, микрореология.

Учитывая значительный радиус действия поверхностных сил, молекулярная теория большое внимание уделяет эффекту дальнего действия, следствием которого является зависимость структуры и свойств слоев и пленок полимеров от характера твердой поверхности. По сути дела молекулярное взаимодействие адгезива с субстратом в рамках молекулярной теории следует рассматривать не только как чисто поверхностное явление, но и в определенной степени как объемное. Молекулярная теория адгезии включает и вопросы адгезионной прочности. При этом учитываются современные представления о механических свойствах твердых тел вообще и высокомолекулярных соединений — в частности. Особенно большое внимание уделяется специфике механического поведения полимеров, релаксационному характеру развития деформаций.

Рассмотрим подробнее вопросы адгезионной прочности. Об адгезии обычно судят по удельной силе и удельной работе разрушения адгезионного соединения, т. е. по адгезионной прочности. Однако прочность адгезионного соединения (адгезионная прочность) зависит не только от молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, но и от условий формирования соединений, формы и размеров образцов, механических характеристик соединяемых материалов, условий приложения разрушающего напряжения и многих других факторов, не имеющих, строго говоря, к адгезии непосредственного отношения. В этом одна из принципиальных трудностей, возникающих при изучении адгезии. Дело в том, что при разрушении адгезионного соединения значительная часть работы затрачивается на деформацию компонентов адгезионного соединения. Адгезионная прочность может быть приравнена к адгезии только тогда, когда адгезионное соединение лишено каких-либо дефектов, а разрушение соединения производят с бесконечно малой скоростью [3]. Практически эти условия невыполнимы, и поэтому адгезия и адгезионная прочность не могут быть отождествлены.

Два адгезионных соединения, отличающихся только формой, могут существенно отличаться по адгезионной прочности, хотя молекулярная связь между адгезивом и субстратом одинакова. То же самое можно сказать и о случае, когда адгезионные соединения различаются только толщиной слоя адгезива.

Одинаковые адгезионные соединения могут иметь различную адгезионную прочность, если различны условия проведения



испытания (например, скорость приложения разрушающего напряжения). Отождествление понятий «адгезия» и «адгезионная прочность», встречающееся иногда в литературе, приводит не только к терминологической путанице, но и к ошибочным толкованиям результатов, расхождению взглядов, дискуссиям.

Следует предостеречь также и от другой крайности — отрыва адгезионной прочности от явления адгезии, принижения роли адгезии в проблеме прочности адгезионных соединений. Хотя адгезионная прочность не сводится только к адгезии, практически она в значительной степени зависит от адгезии, управляется адгезией. Можно указать на несколько путей воздействия адгезии на адгезионную прочность. Самое простое и непосредственное проявление воздействия адгезии на адгезионную прочность наблюдается, когда граница адгезив — субстрат является слабой зоной адгезионного соединения. При механическом разрушении адгезионных соединений разрушение по границе раздела (адгезионное разрушение) встречается не часто. Тем не менее возможность такого разрушения не исключена [24]. В реальных условиях, когда на адгезионное соединение кроме механических напряжений действуют температура, влага, различные химические агенты, разрушение по границе раздела может стать преобладающим. В таких случаях влияние характера молекулярного взаимодействия адгезива с субстратом на прочность адгезионного соединения настолько очевидно, что не требует разъяснения.

Имеется и другой механизм влияния адгезии на адгезионную прочность. Известно, что силовое поле твердой поверхности простирается в глубь соседней фазы на значительное расстояние. Вследствие этого на границе с субстратом возникает слой адгезива, отличающийся по структуре и физико-механическим свойствам от основной массы адгезива [19, 24]. Толщина этого модифицированного слоя и степень отличия его свойств от свойств основной массы адгезива зависят во многом от характера взаимодействия адгезива с субстратом. Наличие этого слоя не может не сказаться на механике работы адгезионного соединения и на адгезионной прочности [24]. Так, молекулярные силы в зоне контакта, т. е. адгезия, определяют прочность адгезионного соединения, причем в данном случае характер разрушения не имеет принципиального значения: разрушение может иметь когезионный характер, но если оно происходит по модифицированному слою адгезива, адгезионная прочность зависит от свойств этого слоя и от молекулярных сил, т. е. от адгезии. На прочность адгезионного соединения, несомненно, оказывает влияние также характер распределения напряжений, а локальные напряжения в зоне контакта адгезив — субстрат, очевидно, зависят от характера молекулярного взаимодействия компонентов. Разумеется, адгезионная прочность подчиняется тем же общим закономерностям, что и прочность твердых тел. Однако наличие адгезии — моле-

кулярной связи между разнородными телами — придает адгезионной прочности определенное своеобразие. Так, в адгезионном соединении иногда могут быть достигнуты разрушающие напряжения и деформации, значительно превышающие соответствующие показатели для отдельных компонентов [36—41].

Достаточно хорошо известно, что адгезия — взаимодействие между компонентами в комбинированных и композиционных материалах — влияет на условия развития трещин и на прочность этих материалов [36—38]. Это также один из примеров влияния адгезии на прочность адгезионных соединений. По существу, научный подход к прочности любых адгезионных соединений начинается с изучения адгезии, хотя, как уже было отмечено, некоторые вопросы адгезионной прочности не имеют прямого отношения к адгезии, и необходимо их специальное рассмотрение.

В монографии рассмотрены такие аспекты адгезионной прочности, как температурно-временная зависимость прочности, внутренние напряжения, характер разрушения, а также методы измерения адгезионной прочности. Характеристикой адгезионной прочности может являться не только усилие разрушения клеевых соединений или модельной системы адгезив — субстрат, но и предел прочности слоистых пластиков при изгибе и растяжении, а также предел прочности при растяжении комбинированных полимерных материалов, поскольку механические характеристики подобных систем зависят от адгезии между компонентами.

Адгезия наблюдается в самых разнообразных процессах: при склеивании материалов, применении лакокрасочных покрытий, производстве слоистых пластиков, многослойных материалов и резинотканевых изделий; при использовании различных неорганических вяжущих веществ в строительстве, производстве армоцемента, железобетона, бетона и прочих наполненных дисперсных систем; при соединении металлов между собой и с другими материалами с помощью припоев, при сварке металлов и нанесении электролитических покрытий. Этот перечень можно было бы продолжить, так как трудно назвать сферу деятельности, где бы не приходилось сталкиваться с адгезией, начиная от изготовления обуви до производства космических аппаратов, от создания картин до возведения электростанций.

Разумеется, все эти объекты специфичны. Но используемые материалы — неорганические и полимерные клеи, связующие, покрытия, эмали и металлические припой — должны иметь общее свойство, а именно способность образовывать прочное соединение с поверхностью другого материала. Общими, весьма сходными оказываются многие аспекты адгезии материалов различной природы, что легко обнаружить при анализе закономерностей формирования адгезионного контакта и молекулярного взаимодействия контактирующих материалов. Приведем некоторые примеры.

Процесс образования адгезионного соединения начинается со сближения разнородных фаз и осуществляется различными

способами. Наиболее распространенный из них — смачивание жидким адгезивом поверхности субстрата. Исходя из термодинамики смачивания, можно установить, что наиболее благоприятные условия формирования адгезионной системы возникают тогда, когда поверхностное натяжение адгезива меньше поверхностной энергии субстрата. В случае использования субстратов органической природы это условие выполняется далеко не всегда, поэтому регулирование поверхностных свойств соединяемых материалов приобретает важное значение. Например, для повышения адгезии полярных полимеров к слабополярным или неполярным субстратам производят гидрофилизацию поверхности последних, что улучшает смачивание и повышает адгезию [2]. Для улучшения смачивания поверхности старого бетона цементным клеем ее смачивают водой [4, с. 20, 28; 5; 6; 7, с. 25]. Увлажняют также поверхность строительных камней перед нанесением на них цементного раствора. Вибровоздействиями в сочетании с использованием поверхностно-активных веществ [6; 7, с. 89] удается разрушить возникшие в цементном клее тиксотропные структуры, понизить вязкость этого адгезива и тем самым обеспечить формирование более совершенного контакта с субстратом. Для этого же применяют специальные добавки — пластификаторы, ослабляющие связи между частицами и способствующие понижению вязкости цементного клея [7, с. 89].

При нанесении на металл эмалей и получении сплавов металлов с металлом и стеклом условия смачивания во многом определяются типом окисной пленки, покрывающей металлическую поверхность, и способом ее удаления, а также соотношением поверхностных энергий [8, с. 82; 9; 10; 11, с. 21; 12]. Смачивание стеклом поверхности металла улучшается при небольших добавках поверхностно-активных веществ. Для стекла такими веществами являются, например, окислы хрома и молибдена [11, с. 21].

В процессе формирования адгезионного контакта в соединяемых материалах возникают напряжения, вызванные усадкой слоя адгезива, различием в коэффициентах термического расширения и некоторыми другими причинами. В системах полимер — субстрат для снижения остаточных напряжений в полимер вводят наполнители, изменяют режим формирования слоя адгезива, облегчают протекание процессов релаксации напряжений при помощи пластификаторов.

При использовании цементного клея для уменьшения различия в значениях деформации адгезива и субстрата и уменьшения вызванного этим различия напряжений поверхность субстрата (например, бетона) тщательно смачивают водой [7, с. 14, 15]. При достаточном насыщении водой старый бетон набухает, происходит более согласованное изменение объемов адгезива и субстрата. В новом бетоне релаксация напряжений за счет ползучести происходит тем полнее, чем медленнее он твердеет. Замедляя твердение нового бетона, можно повысить прочность сцепле-

ния [7, с. 14]. Бетоны на полимерцементных составах характеризуются пониженным модулем упругости и обладают способностью к пластической деформации без разрушения [7]. Применение таких бетонов позволяет также снизить остаточные напряжения. Весьма эффективное решение проблемы достигается, если в качестве адгезива применяется специальный цемент, содержащий добавки, выделяющие в процессе твердения цемента водород. В результате этого происходит расширение адгезива и компенсируется усадка. Напряжения в этих случаях снижаются, а адгезия возрастает [4, с. 38]. Остаточные температурные напряжения в спаях стекла с металлом можно уменьшить, подбирая материалы, сравнительно мало различающиеся по коэффициентам температурного расширения. В таких спаях, называемых «согласованными», температурные напряжения не превышают безопасного значения. Другой путь заключается в создании спаев определенной конфигурации, которая дает возможность детали свободно деформироваться. Желательно, чтобы металл (например, медь) при этом обладал определенной пластичностью [11, с. 12].

Напряжения, возникающие в паяных соединениях металлов, удается снизить, применяя припой с низкой температурой плавления, путем релаксационного отпуска, используя соответствующие формы паза [8, с. 119]. Сцепление металлов, подвергнутых совместной пластической деформации, существенно возрастает после их отжига и снятия остаточных напряжений [13].

Слой адгезива, прилегающий к поверхности субстрата, испытывает действие силового поля поверхности и в ряде случаев отличается по структуре и свойствам от остальной массы. Этот вывод оказывается справедливым как для органических полимеров [14—24], так и для неорганических материалов. Так, структура цементного камня изменяется и на границе с частицами заполнителя, а структура железобетона — и вблизи поверхности стальной арматуры [4, с. 9, 12, 15]. Обнаружено изменение свойств стекла в области, примыкающей к поверхности металла, например в 2—3 раза возрастает электропроводность, повышается диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь [9]. Структура, прочностные, электрические и магнитные характеристики вакуумных конденсаторов различных полупроводниковых материалов зависят от типа подложки [25—27].

Основой адгезии является, как уже было отмечено, молекулярное взаимодействие на поверхности раздела адгезив — субстрат. На интенсивном молекулярном взаимодействии соединяемых материалов основаны эффективные способы повышения прочности связи в системах корд — адгезив — резина. Несомненно решающая роль химического взаимодействия в системе полимер — металл, полимер — стекло [21]. Молекулярное взаимодействие на поверхности раздела адгезив — субстрат, способность соединяемых материалов к химическому взаимодействию

имеют решающее значение при применении минеральных вяжущих веществ, в производстве бетонов, железобетонов [5; 6; 28; 29, с. 27; 30]. Например, адгезия цемента в значительной степени обуславливается взаимодействием образующегося при твердении этого адгезива гидрата окиси кальция с поверхностью различных субстратов. В состав наиболее многих строительных материалов входит кремнезем. В этих случаях на поверхности раздела образуется силикат кальция.

Алюмосодержащие минералы, входящие в состав цементного клея, химически взаимодействуют с субстратами из карбонатных пород (мрамором, известняком) [7, с. 5, 121]. На поверхности раздела цементный раствор — сталь происходит взаимодействие между гидратом окиси кальция и окислами железа с образованием ферритов кальция [6]. Наличие подобных химических соединений в зоне контакта цемента с различными субстратами обнаружено экспериментально [28]. Срастаясь с субстратом и адгезивом, они связывают компоненты и превращают систему в монолит, обладающий повышенными прочностными характеристиками [5, 6].

Кремнезем стекла и эмалей вступает в химическое взаимодействие с окислами, находящимися на поверхности металла, что достаточно убедительно доказано спектральными и рентгенографическими исследованиями [9]. Образование прочно связанного с металлом покрытия из стекла и эмали обусловлено химическим взаимодействием [31]. Переходные элементы с недостроенными *d*-орбиталями имеют высокую адгезию к алмазу и при небольших добавках повышают адгезию металлов к алмазу в 5—10 раз [32]. То же наблюдается [33] и в отношении системы металл — сапфир ( $Al_2O_3$ ).

Таким образом, мы обнаруживаем близкое сходство и даже полное совпадение некоторых факторов, определяющих адгезионную прочность в совершенно различных случаях. Близкое сходство в поведении адгезивов органической природы и минеральных вяжущих веществ обуславливается не только общностью механизмов проявления адгезионных свойств. Органические адгезивы и минеральные вяжущие вещества — это полимерные материалы [34, 35], и специфика их полимерной природы проявляется как на различных стадиях формирования адгезионных связей, так и в работе адгезионных соединений. В настоящее время, очевидно, может быть развита единая теория адгезии для различных адгезионных систем; эта единая теория в значительной степени должна базироваться на представлениях молекулярной теории адгезии. Однако это задача будущего, а в данной монографии авторы делают попытку углубить и расширить некоторые стороны молекулярной теории адгезии полимеров, а также, опираясь на эту теорию и учитывая специфику полимерных адгезивов, наметить основные пути направленного влияния на адгезионную прочность и адгезию полимеров к субстратам различной природы.

1. Краткая химическая энциклопедия. Т. 1. М., «Советская энциклопедия», 1961, 1263 с.
2. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.
3. Lirator Yu. S., Feinerman A. E. J. Adhesion, 1973, v. 5, p. 3.
4. Миккульский В. Г., Игонин Л. А. Сцепление и склеивание бетона в сооружениях. М., Госстройиздат, 1965. 128 с.
5. Степанян В. А. Нормальное сцепление раствора с камнем. Ереван, изд-во АН Арм.ССР, 1950. 240 с.
6. Корнилович Ю. Е. Исследование прочности растворов и бетонов. Киев, Госстройиздат УССР, 1960. 234 с.
7. Урьев Н. Б., Михайлов Н. В. Коллоидный цементный клей и его применение в строительстве. М., Госстройиздат, 1967. 176 с.
8. Лодманов С. Н., Петрунин И. Е. Пайка металлов. М., «Машиностроение», 1966. 252 с.
9. Преснов В. А., Новодворский Ю. Б., Якубеня М. П. Основы техники и физики спая. Томск, изд-во Томского ун-та, 1961. 236 с.
10. Технология эмали и эмалирования металлов. Под ред. В. В. Варгина. М., Госстройиздат, 1958. 399 с.
11. Лябимов М. Л. Спаи металлов со стеклом. М., «Энергия», 1968. 280 с.
12. Eberhart J. G. J. Phys. Chem., 1967, v. 7, p. 4125.
13. Айнбиндер С. Б., Клокова Э. Ф. ДАН СССР, 1962, т. 146, с. 1058.
14. Willems J. Disc. Farad. Soc., 1958, v. 25, p. 111.
15. Fischer E. W. Disc. Farad. Soc., 1958, v. 25, p. 204.
16. Fischer E. W., Stuart H. A. J. Polymer Sci., 1959, v. 34, p. 721.
17. Koutscy J. A., Walton A. G., Baer E. J. Polymer Sci., 1966, v. 4, A2, p. 611; 1967, v. 5, B, № 2, p. 177, 188.
18. Carr S. H., Keller A., Baer E. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, A2, p. 1467.
19. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967. 234 с.
20. Каргин В. А., Соголова Т. И., Шапошникова Т. К. ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 901.
21. Fitehman D. R., Neuman S. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, A2, p. 1545.
22. Каргин В. И. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 649; ДАН СССР, 1969, т. 188, с. 1343.
23. Макушкин А. П. Высокомол. соед., 1971, т. 13Б, с. 638.
24. Басин В. Е., Берлин А. А. «Механика полимеров», 1972, № 2, с. 295.
25. Палатник Л. С., Папиров Н. И. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1964. 408 с.
26. Физика тонких пленок. Под ред. Г. Хасса и Р. Туна. М., «Мир», 1966. 332 с.
27. Пленочная микроэлектроника. Под ред. Л. Холлэнда. М., «Мир», 1968. 336 с.
28. Журавлев В. Ф., Штейерт Н. П. «Цемент», 1952, № 1, с. 17.
29. Гольник-Вольфсон С. Л. и др. Химические основы технологии и применения фосфатных связей и покрытий. М., «Химия», 1968. 122 с.
30. Кинджери У. Д. Введение в керамику. М., Госстройиздат, 1964. 534 с.

31. Смирнов Н. С. Тезисы докладов на III Международном конгрессе по коррозии металлов. М., изд-во АН СССР, 1966, с. 343.
32. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. «Порошковая металлургия», 1963, № 1, с. 49; 1964, № 3, с. 23.
33. McDonald J. E., Eberhart J. G. Trans. Met. Soc. AIME, 1965, v. 233, № 3, p. 512.
34. Берлин А. А., Парини В. П. Усп. хим., 1949, т. 19, с. 546; ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1956, т. 1, с. 44.
35. Черкинский Ю. С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. М., «Химия», 1967. 224 с.
36. Волокнистые композиционные материалы. Под ред. С. З. Бокштейна. М., «Мир», 1967. 284 с.
37. Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крона. М., «Мир», 1970. 672 с.
38. Монокристалльные волокна и армированные ими материалы. Под ред. А. Т. Туманова. М., «Мир», 1973. 663 с.
39. Басин В. Е. «Механика полимеров», 1971, № 4, с. 731.
40. Басин В. Е., Артемова Г. И., Андреева Т. Н. В кн.: Композиционные полимерные материалы и их применение. Т. 1. Гомель, изд-во АН СССР, 1972, с. 80.
41. Басин В. Е., Берлин А. А. В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 7.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

## Глава I

### ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ АДГЕЗИИ

#### Силы молекулярного взаимодействия

Весь комплекс адгезионных явлений есть результат проявления молекулярного взаимодействия. Поэтому более подробное ознакомление с проблемами адгезии следует начинать с анализа сил молекулярного взаимодействия. Очевидно, между молекулами адгезива и субстрата могут возникнуть самые различные силы (начиная от наиболее слабых — дисперсионных и кончая силами химической природы).

В случае адгезии полимеров чаще всего имеет место взаимодействие электрически нейтральных объектов, при котором возникают разновидности ван-дер-ваальсовых сил. Различают ориентационные (дебаевские), индукционные (кеезомовские) и дисперсионные (лондоновские) силы. Ориентационные и индукционные силы возникают при взаимодействии полярных молекул и могут рассматриваться в рамках классической электростатики. Дисперсионные силы обусловлены взаимодействием мгновенных дипольных моментов, вызванных флуктуацией электронной плотности. Эти силы могут быть проанализированы только с позиций квантовой механики. Значение Ван-дер-ваальсовых сил составляет, как правило, 0,5—2 ккал/моль [1; 2, с. 36, 56; 3, с. 34; 4, с. 249; 5, с. 269; 23].

Несомненно, важная роль во взаимодействиях между молекулами адгезива и субстрата принадлежит водородным связям. Этот вид взаимодействия достаточно подробно описан в литературе [6—9], поэтому, не останавливаясь на его сущности, укажем, что энергия водородной связи, оцениваемая обычно значениями 4—7 ккал/моль, может достигать 10—30, а в отдельных случаях 50 ккал/моль.

Одним из наиболее широко распространенных видов межмолекулярного взаимодействия является донорно-акцепторное взаимодействие [229, 230]. Представление о межмолекулярном донорно-акцепторном взаимодействии базируется на понятии о молекулярных орбиталях. Предполагается, что образование донорно-акцепторной связи  $D + A \rightarrow DA$  обусловлено переносом



электрона с наиболее высокой заполненной орбитали донора на наиболее низкую незанятую молекулярную орбиталь акцептора. Если переход электрона с высокой заполненной орбитали одной молекулы на более низкую свободную орбиталь другой молекулы сопровождается понижением энергии системы, происходит образование донорно-акцепторной связи [230]. При этом обычно четко выявляется принцип максимального перекрывания орбиталей. Согласно этому принципу донорно-акцепторная связь образуется при участии тех орбиталей молекул донора и акцептора, которые обеспечивают максимальное перекрывание [230, с. 7, 340].

Обычно различают слабые и прочные комплексы. В основу этого деления положена энергия образования комплекса из компонентов [230]. Чем сильнее донор и акцептор, тем выше энергия образования комплекса и тем прочнее сам комплекс. Энергия связей в слабых комплексах составляет 2—3 ккал/моль, т. е. близка к энергии Ван-дер-ваальсова взаимодействия, а в сильных комплексах энергия связи достигает 50 ккал/моль, следовательно, сопоставима с энергией химических связей.

При оценке донорных и акцепторных свойств молекул следует учитывать не только потенциал ионизации, но и степень перекрывания молекулярных орбиталей донора и акцептора, а также стерические эффекты. При этом можно наблюдать конкурирующее влияние различных факторов на донорные свойства. Например, введение метильной группы в положение 2 (6) пиридинового кольца усиливает донорные свойства атома азота за счет индуктивного эффекта, но одновременно эта метильная группа создает стерические затруднения при взаимодействии с молекулой акцептора. В зависимости от типа акцептора степень проявления этих эффектов различна [230].

Образование прочных комплексов обусловлено в основном силами, связанными с переносом заряда от донора к акцептору. Комплексам с переносом заряда (КПЗ) в последнее время посвящено много исследований [6, 11—15]. Донорами в органических комплексах с переносом заряда в большинстве случаев являются ароматические углеводороды и некоторые их производные, многоядерные ароматические соединения, полимеры с системой сопряженных связей. Акцепторами служат галогены, галогенводороды, хлориды металлов, ангидриды ди- и поликарбоновых кислот, хлорангидриды, нитропроизводные, бензол, хиноны и их производные [15]. Ароматические углеводороды и многие соединения с системой сопряженных связей могут быть не только донорами, но и акцепторами электронов. По отношению к таким веществам донорами электронов являются щелочные металлы [15] и некоторые органические основания. Роль донорно-акцепторного взаимодействия в адгезии полимеров к субстратам различной природы несомненна.

Наконец, следует иметь в виду возможность образования между

молекулами адгезива и субстрата химических связей — ковалентных, ионных, координационных. Химические силы весьма велики: их энергия составляет от нескольких десятков до сотен ккал/моль.

При рассмотрении сил, возникающих в системе адгезив — субстрат, необходимо учитывать, что во взаимодействии участвуют не изолированные атомы или молекулы, а конденсированные фазы. Это обстоятельство коренным образом изменяет зависимость сил взаимодействия от расстояния. Первые попытки рассмотрения сил взаимодействия конденсированных фаз были предприняты Де Буром и Гамакером [16, 17]. Рассматривая взаимодействие двух шаров, шара с плоскостью, двух плоскостей, Гамакер подсчитал энергию взаимодействия как интеграл парных молекулярных взаимодействий по элементам объема этих тел, учитывая важнейшее свойство дисперсионных сил — их аддитивность. Оказалось, что в первом и во втором случае сила взаимодействия пропорциональна второй степени расстояния между объектами, а в третьем случае (плоскость — плоскость) — третьей степени. Однако при расчете дисперсионных сил на больших расстояниях необходимо учитывать эффект электромагнитного запаздывания, связанный со скоростью распространения электромагнитных волн [18]. С учетом этого эффекта показатель степени при  $r$  в расчетах Гамакера должен быть повышен на порядок [19]. Однако расчеты Гамакера и Кройта, основанные на суммировании энергии парных взаимодействий, недостаточно обоснованы теоретически и, строго говоря, применимы только для рассмотрения систем, состоящих из изолированных частиц, т. е. идеализированного случая [20].

Более совершенные методы расчета сил взаимодействия конденсированных тел были развиты Казимиром [21] и Лифшицем [22]. В противоположность применявшемуся ранее «микроскопическому» подходу, основанному на рассмотрении взаимодействий молекул, был применен макроскопический подход, в котором взаимодействующие тела рассматривались как сплошные среды [22]. Основная идея заключается в том, что взаимодействие между телами осуществляется посредством флуктуационного электромагнитного поля, присутствующего внутри всякой материальной среды и выходящего за ее пределы. Такой подход обладает полной общностью и применим к любым телам независимо от их молекулярной природы [20]. В расчетах используются уравнения Максвелла, учитывающие упомянутые выше эффекты запаздывания, связанные с конечной скоростью распространения электромагнитных волн. Исходя из взаимодействия флуктуационных электромагнитных полей и вводя в уравнение Максвелла стороннее поле [24], можно показать [20—22], что сила притяжения обратно пропорциональна четвертой степени расстояния при больших расстояниях (порядка нескольких микрон). Когда расстояния между телами сокращаются до нескольких сотен Å,

сила притяжения становится обратно пропорциональной третьей степени расстояния.

При проверке теоретических расчетов притяжения конденсированных тел сталкиваются со значительными экспериментальными трудностями. Необходимо с высокой точностью фиксировать расстояния и силы. Поскольку полированная поверхность может иметь неровности, измеряемые несколькими сотнями ангстремов, минимальные расстояния, на которых можно измерить силы взаимодействия, составляют 500 Å. В этом случае силы взаимодействия настолько ничтожны, что их измерение становится очень сложным. Первые опыты описаны в работах [20, 25, 26]. Было

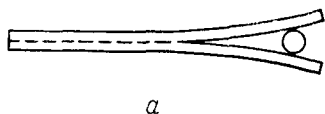
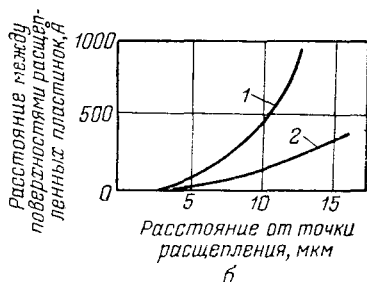


Рис. 1.1. Расщепленный образец слюды (а) и зависимость формы расщепленных концов от их длины (б):

1 — гипотетическая кривая; 2 — экспериментальные данные [32].



обнаружено, что на расстояниях порядка  $10^4$  Å силы изменяются пропорционально  $1/r^3$ . Последующие измерения привели, по существу, к тем же результатам [27—29] и хорошо согласуются с теорией, развитой Лифшицем [22]. Наиболее тщательные измерения сил взаимодействия были проведены Дерягиным и Абрикосовой [20, 25].

В экспериментальных работах [20, 25—28] оставался неисследованным наиболее важный в практическом отношении интервал расстояний — от нескольких сотен до 1—10 Å. Такие измерения могут быть осуществлены [30—32] на слюде, поскольку это единственный в своем роде материал, свежерасщепленные поверхности которого обладают молекулярной гладкостью. Расстояние между расщепленными лепестками измеряется очень точно интерференционным методом, причем измерение сил, действующих между поверхностями, в данном случае может быть произведено на расстояниях атомного порядка.

Тонкую пластинку слюды частично расщепляют и в зазор помещают фиксатор диаметром 0,3 мм (рис. 1.1, а). При отсутствии сил взаимодействия форма расщепленных концов вблизи точки расщепления описывается кубической параболой. Наличие сил взаимодействия изменяет эту форму. Силы взаимодействия можно рассматривать как распределенную нагрузку, которая быстро падает, имея максимум в точке расщепления. В результате создается дополнительный изгибающий момент, изменяющий форму концов расщепленного образца. Интерферометри-

ческое измерение расстояния между расщепленными поверхностями образца дает возможность построить профиль расщепленной слюдяной пластинки. Сравнение реального профиля расщепленного образца слюды с гипотетическим (отсутствие поверхностных сил) (рис. 1.1, б) дает возможность оценить силы взаимодействия между двумя поверхностями. Оказалось, что значения удельных сил притяжения при расстояниях порядка  $100 \text{ \AA}$  составляют  $1,5 \text{ кгс/см}^2$ , при  $20 \text{ \AA}$  —  $300 \text{ кгс/см}^2$ , а при  $10 \text{ \AA}$  достигают  $1100 \text{ кгс/см}^2$ . Следовательно, при расстояниях атомного порядка силы Ван-дер-ваальса между двумя конденсированными телами оказываются чрезвычайно большими, и их изменение в зависимости от расстояния обратно пропорционально третьей степени этой величины.

Итак, несмотря на малый радиус действия молекулярных сил между двумя частицами, роль этих сил возрастает, когда во взаимодействие вступают конденсированные тела. Теоретические расчеты и прямые эксперименты, подтвердившие наличие значительных межмолекулярных сил, сравнительно медленно убывающих с расстоянием, играют огромную роль в понимании механизма многих поверхностных явлений, в том числе и адгезии. Имеются многочисленные свидетельства того, что молекулярное поле твердой поверхности не ограничивается расстоянием в несколько ангстрем, а простирается значительно дальше. Поэтому есть все основания говорить о трехмерных аспектах поверхностных явлений [33], о влиянии твердой поверхности на структуру и свойства прилегающих слоев второй фазы и других проявлениях «пристенного эффекта», вызванного дальним действием поверхностных молекулярных сил. Дальнедействующие эффекты обуславливают влияние поверхности твердого тела на структуру прилегающего слоя жидкости, наблюдаются в коллоидных системах, при адсорбции, катализе, росте кристаллов и явлении граничного трения [29, 34—41]. Несомненно, немалую роль эти эффекты играют и при адгезии. В гл. III будет подробно рассмотрен вопрос о влиянии твердой поверхности на структуру и свойства прилегающих слоев. Здесь мы ограничимся некоторыми примерами, наиболее ярко иллюстрирующими эффекты дальнего действия, и отметим, что в случае полимерных адгезивов и покрытий они проявляются особенно четко благодаря особенностям структуры этих материалов — наличию крупных надмолекулярных образований.

Наглядное проявление дальнего действия поверхностных сил наблюдается в опытах по избирательной кристаллизации некоторых веществ на твердых поверхностях, покрытых пленками инертных материалов. Как известно, за счет избирательной кристаллизации декорирующих веществ на активных центрах поверхности удается оценить распределение поверхностных сил [42—44]. Оказалось, что эпитаксиальное нарастание декорирующего вещества, например сернистого свинца, на поверхности свежерасщепленных пластинок слюды происходит также и тогда, когда

поверхность подложки покрывают пленкой инертного материала — полимера, угля — толщиной до нескольких тысяч ангстремов. При больших толщинах экранирующих пленок ориентационное нарастание прекращается. Очевидно, в этом случае толщина промежуточного слоя превышает расстояние дальнего действия поверхностных сил подложки. О значительной сфере действия эпитаксиальных центров подложки можно судить также по толщинам пленок, устраняющих эффект эпитаксиальной кристаллизации иодистого аммония на слюде [45].

Применяя подобные экранирующие пленки, удалось сделать заключение, что дальнее действие поверхностных сил имеет сложный характер. Для одних локальных центров эффект дальнего действия достигал 1000—1500 Å, для других он был значительно выше [43, 44]. Часто среда, через которую осуществляется дальнее действие, не оказывает специфического влияния [43]. Однако, если в качестве сред используются полярные жидкости, может наблюдаться их специфическое влияние за счет так называемого «эстафетного механизма» [43, 46]; влияние поверхности твердых тел может распространяться в глубь жидкой фазы на расстояния около 10 мкм.

Проведенные различными авторами [47—51] расчеты позволили сделать вывод [122] о том, что молекулярных сил на границе раздела более чем достаточно для получения прочного адгезионного соединения, и если в действительности прочность невелика, то, следовательно, потенциальные возможности системы полностью не использованы или имеются причины, ослабившие связь.

Отметим, что несоответствие истинного и теоретического значений прочности — общая проблема, возникающая при изучении монокристаллических материалов и адгезионных соединений. Как известно, теоретическая прочность твердого тела также значительно превосходит его реальную прочность [1; 50; 52, с. 26; 53, с. 29; 54, с. 10; 55, с. 153]. И это обстоятельство рассматривается не столько как доказательство несовершенства теоретических расчетов, сколько как прямое свидетельство огромных неиспользованных резервов прочности, заключенных в самом материале. Значительные успехи, достигнутые в повышении прочности твердых тел, основаны прежде всего на реализации этих скрытых резервов [56, 57]. В адгезионных соединениях также имеется значительный резерв прочности, поскольку одних молекулярных сил на границе раздела фаз вполне достаточно для того, чтобы обеспечить высокую адгезионную прочность.

### Адсорбция адгезива на поверхности субстрата

Контакт адгезива с твердой поверхностью во многих случаях сопровождается адсорбцией. Изучение адсорбции как первого акта взаимодействия полимера с субстратом способствует выяснению механизма адгезии. При изучении адсорбции необходимо

иметь в виду, что реальные твердые поверхности отличаются значительной неоднородностью как в геометрическом, так и в энергетическом отношении, характеризуются многообразием дефектов, наличием различных поверхностных химических соединений. Все это приводит к разнообразию центров и форм адсорбции [231, 232]:

Например, известны системы, в которых адсорбция обусловлена образованием связей с неспаренными электронами, донорно-акцепторных и дативных связей, а также многоцентровых делокализованных орбиталей [232]. Многие исследователи считают, что адсорбция на поверхности кремнезема и других силикатов происходит на ОН-группах. Однако исследования последнего времени показывают, что в области малых заполнений молекулы воды адсорбируются не на ОН-группах, а на других, более активных центрах, и основной механизм адсорбции — это образование донорно-акцепторных связей между неподеленными электронами молекул лигандов и свободными внутренними орбиталями атома Si [232]. В работе [233] сделан вывод о том, что ацетилацетон адсорбируется на кремнеземе с образованием хелатных аддуктов, причем центрами адсорбции являются координационно-ненасыщенные атомы кремния. Когда неподеленная пара электронов лиганда оказывается затянута на внутреннюю орбиталь атома адсорбента, последний приобретает эффективный отрицательный заряд ( $\delta -$ ), а молекула лиганда — эффективный положительный заряд ( $\delta +$ ). Дипольный момент этого заряда может во много раз превышать собственный дипольный момент лиганда. Прочность связи возникшего комплекса зависит от степени делокализации электрона и может изменяться в широких пределах вплоть до полного переноса электрона и образования ионной пары. Возникающие при донорно-акцепторной связи локальные электрические поля так велики, что изменяют параметры соседних дефектов, превращают их в центры захвата дырок [232]. Несомненно, при анализе адгезионных явлений и изучении механизмов адгезии нужно использовать современные достижения в такой тесно связанной с адгезией области, как адсорбция, значительно шире привлекать данные теории адсорбции для анализа взаимодействий в системе адгезив — субстрат. Коснемся несколько подробнее вопроса адсорбции полимеров.

Широкое применение для описания изотерм адсорбции полимеров нашло уравнение Симхи, Фриша и Эйриха [144—146]:

$$\left[ \frac{\theta e^{2x\theta}}{1-\theta} \right]^{<v>} = K C \quad (1.1)$$

где  $<v>$  — число адсорбции на одну макромолекулу (число адсорбированных сегментов);  $x$  — фактор, характеризующий избыточное «боковое» взаимодействие между адсорбированными сегментами;  $K$  — константа, зависящая от  $<v>$ , теплоты адсорбции, взаимодействия молекул растворителя, молекулярного веса и температуры;  $\theta$  — степень покрытия поверхности.

Известно несколько других уравнений изотерм адсорбции [142, 143, 190]. Простейшим из них является эмпирическое уравнение Бедекера — Фрейндлиха:

$$\Gamma = \beta C^{1/n} \quad (1.2)$$

где  $\Gamma$  — количество адсорбированного вещества;  $C$  — равновесная концентрация;  $\beta$  и  $n$  — константы.

Уравнение Бедекера — Фрейндлиха представляет собой уравнение параболы и описывает адсорбцию низкомолекулярных веществ в области концентраций до насыщения адсорбента. Константы этого уравнения могут быть легко определены путем построения зависимости

$$\lg \Gamma = \lg \beta + 1/n \lg C$$

В координатах  $\lg \Gamma - \lg C$  можно получить значения  $\lg \beta$  (отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат) и  $1/n$  (тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс).

Уравнение (1.2) в ряде случаев хорошо описывает изотермы адсорбции полимеров [142, 190]; оно иногда оказывается справедливым даже тогда, когда на поверхность адсорбента переходят не изолированные макромолекулы, а вторичные структуры. Коэффициент  $\beta$ , характеризующий адсорбируемость в уравнении (1.2), при адсорбции полимеров значительно выше, чем при адсорбции низкомолекулярных веществ.

Предложены и другие уравнения [183] изотерм адсорбции полимеров, однако хорошего совпадения экспериментальных данных с расчетными получить не удастся из-за произвольности предположений, положенных в основу выводов, а также вследствие значительной сложности адсорбции полимеров.

Для изучения адсорбции, особенно для выяснения характера связей, возникающих между адсорбентом и адсорбтивом, широкое применение находит ИК-спектроскопия.

Существует несколько методов визуализации адсорбтива на поверхности адсорбента. К ним относятся эллипсометрический и электронно-микроскопический методы. Эллипсометрический метод позволяет оценивать толщину адсорбированного слоя по величине поляризации отраженного света [196—198]. Исследования с помощью электронного и отчасти светового микроскопов позволяют обнаружить взаимодействие полимера с поверхностью субстрата вследствие образования характерных структур в зоне контакта. Этот вопрос более подробно рассматривался в гл. III в связи с проблемой влияния подложки на структуру прилегающих слоев полимера.

В последнее время для исследования адсорбции полимеров начинает применяться электронный парамагнитный резонанс [76, 200], а также ядерный магнитный резонанс [199]. В результате адсорбции полимеров изменяются магнитные свойства адсорбента, что видно по спектру ЭПР. Влияние адсорбции проявляется в значительном уширении пиков спектров ЭПР.

Несмотря на то, что в последнее время появилось много работ, посвященных адсорбции полимеров на различных твердых поверхностях [133, 141—143, 164, 187—190, 194, 195], достаточной ясности в теории адсорбции полимеров еще нет. Основными факторами, влияющими на адсорбцию полимеров на различных поверхностях, являются молекулярный вес полимера, концентрация раствора, тип растворителя, температура и, разумеется, природа адсорбента и адсорбтива. Рассмотрим вначале основные закономерности адсорбции полимеров из разбавленных растворов. Как правило, изотермы адсорбции из разбавленных растворов представляют собой кривые, достигающие насыщения при определенных концентрациях. Толщина адсорбционного слоя значительно превышает размеры мономолекулярного слоя. В связи с этим было предложено несколько моделей структуры адсорбционных слоев [142, 144—148, 182, 183]. При сильном взаимодействии макромолекулы с поверхностью возможно ее разворачивание под влиянием адсорбционных сил [149]. Такая молекула лежит на поверхности плашмя, причем адсорбируется несколько слоев молекул. Можно представить себе, что адсорбированная макромолекула имеет форму статистического клубка [147, 148, 152, 153, 163]. И наконец, адсорбированная макромолекула может образовывать складки, будучи связана с поверхностью только несколькими сегментами. Последний случай наиболее вероятен для длинноцепных гибких макромолекул полимеров [144—146, 150, 163]. В частности, подобный характер адсорбции был экспериментально обнаружен в системе кремнезем — полиметилметакрилат [151] и подробно рассмотрен в работах Симхи, Фриша и Эйриха [144—146]. Поскольку конформация полимерной цепи в растворе зависит от природы растворителя, этот фактор оказывает существенное влияние на характер адсорбции. В разбавленных растворах в плохих растворителях макромолекулы вследствие меньшего взаимодействия с растворителем более свернуты и адсорбируются в большей степени. Так, для политриметиленадипината хорошим растворителем является хлороформ, плохим — толуол. В последнем случае адсорбция на стекле оказывается в 5 раз больше [143]. Но иногда наблюдается обратная зависимость: адсорбция полидиметилсилоксана на стекле [154] из бензольного раствора (плохой растворитель) меньше, чем из четыреххлористого углерода (хороший растворитель). Это явление авторы объясняют конкурирующей адсорбцией растворителя на поверхности адсорбента, что препятствует адсорбции полимера.

Необходимо подчеркнуть, что при адсорбции полимеров из растворов практически всегда происходит и адсорбция растворителя, так что конечные результаты являются итогом двух конкурирующих процессов [133]. Скорость установления адсорбционного равновесия зависит от природы полимера и растворителя и типа адсорбента, но стадией, определяющей скорость адсорбции, почти всегда является диффузия полимера к поверхности



адсорбента или в его поры. Поэтому для пористых адсорбентов время установления равновесия может достигать многих часов и даже суток.

Учитывая определяющую роль диффузии, можно понять зависимость скорости адсорбции от различных факторов [133, 141]. Так, скорость адсорбции молекул малого размера оказывается выше, чем больших, что обусловлено диффузией. Поэтому в растворе полидисперсного полимера адсорбированный слой оказывается обогащенным низкомолекулярной фракцией. Затем макромолекулы малого размера постепенно вытесняются медленно диффундирующими большими макромолекулами. Поэтому после установления равновесия (когда количество адсорбированного полимера уже не увеличивается) вязкость раствора продолжает снижаться [155]. Однако при очень прочной связи адсорбтива с поверхностью адсорбента такой обмен становится невозможным. Основной вывод, который можно сделать при рассмотрении влияния молекулярного веса полимера на адсорбцию, заключается в том, что повышение молекулярного веса способствует увеличению адсорбции [133, 173], хотя обнаружены и противоположные результаты [142, 165, 174]. Адсорбция низкомолекулярных веществ, как правило, происходит с выделением тепла, а с повышением температуры уменьшается, поскольку возрастает интенсивность теплового движения и увеличивается десорбция. Адсорбция полимеров очень часто протекает с поглощением тепла и возрастает с повышением температуры. Однако можно наблюдать и уменьшение адсорбции с повышением температуры и даже экстремальную зависимость [142, 166]. Иногда адсорбция первого слоя полимера протекает эндотермически, а последующие слои адсорбируются экзотермически.

Если процесс адсорбции сопровождается поглощением тепла, это должно компенсироваться соответствующим увеличением энтропии. Только в этом случае может быть обеспечено уменьшение свободной энергии системы, что необходимо для протекания самопроизвольного процесса адсорбции. Выигрыш энтропии может быть достигнут различными путями [142, 147]. Во-первых, происходит десорбция молекул растворителя, что увеличивает общую энергию системы. Во-вторых, происходит десольватация адсорбированных макромолекул. Возможны и другие источники повышения энтропии [142].

Существенное отличие адсорбции полимеров от адсорбции низкомолекулярных веществ заключается в том, что в случае полимеров изменение концентрации раствора сопровождается непрерывным изменением конформации макромолекул [142, 167]. Кроме того, в растворах полимеров при определенной концентрации возникают достаточно устойчивые надмолекулярные образования, и в дальнейшем с увеличением концентрации размер этих агрегатов увеличивается. Поэтому в процессе адсорбции полимеров при каждой концентрации наблюдается другая структура

сорбируемых частиц. В этом заключается одна из причин сложного характера адсорбции полимеров, особенно из растворов умеренной и высокой концентрации. В этом случае на поверхность могут переходить не изолированные молекулы, как в разбавленных растворах, а вторичные структуры, и значения адсорбции оказываются значительно выше [133, 141, 156—159, 184].

На адсорбцию из умеренно концентрированных растворов влияет не только размер надмолекулярных структур, но и степень их вытянутости, т. е. форма, а также степень структурированности раствора. Увеличение степени вытянутости агрегатов сопровождается ростом структурированности, и в результате может возникнуть сплошная пространственная сетка раствора, переход макромолекул на поверхность станет невозможным,

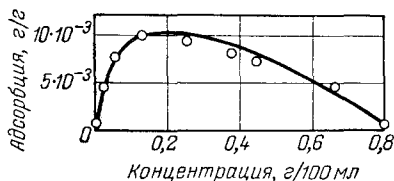


Рис. 1.2. Изотерма адсорбции [167] полистирола на стеклянном волокне из толуольного раствора при 25 °С.

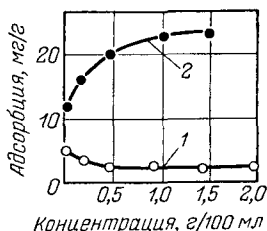


Рис. 1.3. Изотерма адсорбции [170] на двуокиси титана сополимера винилхлорида с винилацетатом (1) и винилхлорида с винилацетатом и метакриловой кислотой (2) из раствора бутилацетата.

и адсорбция, пройдя максимум, может снизиться иногда до нуля (рис. 1.2). Таким образом, повышение межмолекулярного взаимодействия в умеренно концентрированных растворах способствует увеличению размеров надмолекулярных образований, и это приводит к росту адсорбции. Но после достижения определенного предела дальнейшее повышение межмолекулярного взаимодействия нежелательно, так как рост структурированности раствора начинает препятствовать адсорбции. В результате зависимость адсорбции от межмолекулярного взаимодействия выражается кривой с максимумом [133].

Здесь уместно заметить, что зависимость адгезионной прочности от содержания функциональных групп, т. е. в итоге от межмолекулярного взаимодействия, также имеет, как правило, экстремальный характер. Аналогия здесь не только внешняя. Как при адсорбции, так и при адгезионном соединении проявляются термодинамические и кинетические факторы, что и приводит к сложному характеру упомянутых зависимостей. Разумеется, адгезия, о которой приходится судить по механическим параметрам, характеризующим прочность адгезионных соединений, значительно сложнее явления адсорбции. Однако некоторые факторы,

оказывающие решающее влияние на адгезионную прочность, зачастую влияют и на адсорбцию полимеров. В этом отношении характерна роль функциональных групп. Так, введение в поливинилацетат путем омыления небольшого количества гидроксильных групп приводит к возрастанию адсорбции на железном порошке в 3 раза [147]. Этот эффект, очевидно, связан с взаимодействием гидроксильных групп адсорбтива с окисной пленкой, покрывающей поверхность адсорбента. Повышение содержания азота в нитрате целлюлозы приводит к росту ее адсорбции на угле [160]. Акриловые полимеры адсорбируются на поверхности рутила в 3—10 раз сильнее, чем на поверхности сажи, что связано с наличием большого числа активных центров на единице поверхности двуокиси титана [168]. В работе [170] было показано, что

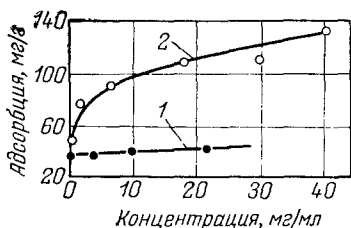


Рис. 1.4. Изотерма адсорбции [143] полиэтилен-*о*-фталата из раствора в хлороформе при 30 °С на необработанной (1) и термообработанной при 450 °С (2) двуокисью кремния.

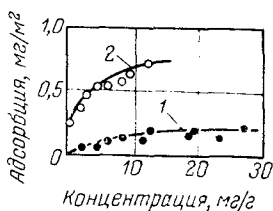


Рис. 1.5. Изотерма адсорбции [171] полидиметилсилоксана из раствора в *n*-гексане на исходной (1) и окисленной (2) саже.

наличие в сополимере винилхлорида (87%) с винилацетатом (13%) 1% метакриловой кислоты во много раз увеличивает адсорбцию на рутиле (рис. 1.3). В ИК-спектре  $\text{TiO}_2$  с адсорбированным сополимером наблюдается полоса поглощения иона  $\text{COO}^-$  с максимумом при  $1580 \text{ см}^{-1}$ , что объясняется образованием поверхностных солеобразных соединений.

В работах [171, 175] рассматривалась зависимость адсорбции полимера от числа активных функциональных групп на поверхности сорбентов. Было, в частности, показано, что адсорбция полидиметилсилоксана на аэросиле обусловлена специфическим взаимодействием полимера с гидроксильными группами поверхности аэросила. К такому же выводу можно прийти, исследуя адсорбцию полиэфиров на силикагеле [169]. Ниже будет показано, что и адгезионная прочность во многих случаях определяется содержанием функциональных групп в адгезиве. Обработка поверхности адсорбента, изменяющая его химическую природу, приводит к существенному изменению адсорбции и адгезии. Так, прокалывание двуокиси кремния в вакууме при 450 °С приводит к удалению поверхностных гидроксильных групп [161], в результате чего резко сокращается адсорбция полиэфира на этом мате-

риале (рис. 1.4). Удаление ОН-групп с поверхности силикагеля путем его термической дегидратации или метилирования снижает адсорбцию веществ, способных к образованию водородных связей и связей кислотного-основного типа [162, 172].

Введение на поверхность адсорбента более активных групп повышает адсорбцию полимера, обладающего способностью к взаимодействию с этими группами. Так, адсорбция полидиметилсилоксана на канальной саже значительно возрастает [171, 175] после окисления ее смесью азотной и серной кислот (рис. 1.5). Широко распространенным методом модификации поверхности адсорбентов является их обработка поверхностно-активными веществами. Адсорбционное модифицирование минеральных пигментов и саж с помощью поверхностно-активных веществ изменяет свойства их поверхности и оказывает влияние на свойства наполненных систем. Например, октадециламин, химически взаимодействующий с поверхностью каолина, повышает предельное статическое напряжение сдвига суспензии каолина в растворе бутадиев-стирольного каучука и прочностные характеристики вулканизата [180]. Стеариновая кислота оказывается неэффективным модификатором. Замена каолина карбонатом кальция приводит к противоположному результату. В этом случае химически связывается с поверхностью наполнителя стеариновая кислота, образуя ориентированный адсорбционный слой стеарата кальция. Наоборот, октадециламин не способен к хемосорбционному взаимодействию с карбонатом кальция и не вызывает структурирования в системе. Наполнение поливинилхлорида карбонатом кальция, активированным стеариновой кислотой, оказалось неэффективным. Чтобы вызвать структурообразование, необходим хлорированный адсорбционный слой. Замена стеариновой кислоты дихлорстеариновой и хлорпеларгоновой приводит к заметному усилению структурообразования [180].

Резкое возрастание предельного напряжения сдвига суспензии канальной сажи в растворе натурального каучука наблюдается при введении небольшой добавки катамина, полярные группы которого адсорбируются на активных функциональных группах поверхности сажи. Угледородный радикал катамина ориентируется в сторону полимерной среды, улучшая тем самым условия взаимодействия каучука с сажей [181].

Затронутый здесь вопрос о свойствах наполненных систем и их зависимости от характера взаимодействия полимера с наполнителем будет рассмотрен в гл. X. В заключение отметим, что в адгезионных системах вопросы адсорбции полимеров приобретают дополнительный аспект, поскольку адсорбция одновременно происходит на двух поверхностях. С этим эффектом приходится сталкиваться также при рассмотрении механизма усиления, когда расстояние между частицами наполнителя мало, и макромолекулы, точнее агрегаты макромолекул, контактируют одновременно с двумя частицами [185]. В работе [186] рассмотрены

случаи, когда концы сегментов макромолекул взаимодействуют с различными поверхностями и развиты численные методы расчета конформаций цепей для указанных случаев.

### Взаимодействие адгезива с субстратом

Как следует из приведенных выше данных, межмолекулярные силы в принципе могут обеспечить достаточно прочную связь адгезива с субстратом. Однако уже на стадии формирования адгезионного соединения возникают разнообразные дефекты — потенциальные очаги будущего разрушения. Ими могут быть различные загрязнения, оставшиеся на поверхности субстрата, незаполненные адгезивом углубления, воздушные включения, продукты, выделившиеся в процессе склеивания и скопившиеся на границе раздела, поры, оставшиеся после улетучивания растворителя, трещины, возникшие в процессе усадки. Вообще имеется много факторов, ослабляющих адгезионное соединение; более подробно это будет рассмотрено в последующих главах.

В процессе эксплуатации адгезионные соединения подвергаются воздействиям механических нагрузок, внутренних напряжений, повышенных температур, растворителей, влаги и т. д. В этих условиях зачастую дисперсионных сил недостаточно для обеспечения работоспособности адгезионного соединения. Теоретически любое вещество, способное хорошо смачивать подложку, а затем затвердевать, может служить клеем; но на практике к адгезивам предъявляют так много требований, что возникает необходимость поиска и создания специальных веществ и составов, способных удовлетворить комплексу разнообразных, зачастую противоречивых требований. Поэтому наряду с совершенствованием технологии получения адгезионных соединений непрерывно ведутся поиски новых, более эффективных и надежных адгезивов. Эта проблема решалась ранее методом проб и ошибок, а теперь находит более широкое научное обоснование. Многие из современных адгезивов не только образуют с поверхностью субстратов прочные межмолекулярные связи (например, водородные), но и вступают в химическое взаимодействие.

Установить тип взаимодействия адгезива с субстратом, выявить характер связей, возникших в зоне контакта, представляется важной задачей при изучении механизма адгезии полимеров. Наиболее широкое применение при изучении характера взаимодействия полимеров с различными субстратами находит ИК-спектроскопия. Методы ИК-спектроскопического анализа подробно описаны в специальных руководствах [201—205]. В числе этих методов можно отметить следующие: исследование тонких пленок (10—40 мкм), исследование брикетированных образцов (анализируемый объект прессуют в таблетку с веществом, прозрачным в рабочей области спектра, например KBr), применение полного внутреннего отражения. Методом тонких пленок изучали,

например, спектры систем эластомер — терморезактивная смола, выявляли эффекты модификации каучука серной кислотой и политетрафторэтилена натрийнафталиновым комплексом [206, 207].

При изучении взаимодействия полимеров с неорганическими веществами используют пленки с соответствующим высокодисперсным наполнителем. Так, пленки, полученные из связующего, наполненного кварцевым песком, аэросилом, силикагелем, применяют для изучения взаимодействия полимеров с порошкообразными наполнителями. Подобные образцы пригодны и при исследовании взаимодействия связующего с волокнами в различных композиционных материалах, например в стеклопластике, хотя в этом случае более целесообразно использовать стеклянную вату, поскольку этот материал ближе к реальному наполнителю [208].

ИК-спектры полимеров, наполненных высокодисперсными порошками металлов, широко применяются для исследования механизма взаимодействия компонентов в различных металлополимерных материалах [76]. Подобные образцы применяют и при изучении взаимодействия адгезивов с различными металлическими субстратами (см. гл. VIII).

При изучении механизма взаимодействия полимера с подложкой значительный интерес представляет метод полного внутреннего отражения [206, 208—210]. Световой луч, многократно проходя через слой полимерного покрытия и отражаясь от непрозрачного субстрата, затем анализируется с помощью обычного серийного спектрометра.

Для выяснения характера взаимодействия полимера с поверхностью субстрата иногда исследуют десорбцию. Таким способом удалось обнаружить, что поливинилацетат, адсорбированный на порошке железа, не десорбируется полностью [147], а при адсорбции на целлюлозе совершенно не десорбируется [211]. Адсорбция полиметакрилата на угле, окиси алюминия, стекле, железном порошке — необратима [142, 212]. То же относится к адсорбции полиэфиров на угле [142, 143], бутадиен-стирольного каучука на газовой саже [213], стеариновой кислоты на окиси алюминия [214], сополимера винилхлорида с винилацетатом и метакриловой кислотой на двуокиси титана [216], карбоксилатного каучука на высокодисперсных порошках металлов [215], различных полимеров на коллоидных металлах [76, с. 7]. Необратимость процесса адсорбции свидетельствует о возникновении достаточно прочных связей молекул полимера с твердой поверхностью.

Для оценки характера взаимодействия полимера с частицами наполнителя и определения энергии связи может быть использован метод элюирования полимера из наполненной системы [195]. Наличие химических связей между компонентами системы в ряде случаев может быть выявлено по потере способности к растворимости. Например, дублированные образцы хлорсульфополиэтилен — сополимер бутадиена, стирола и амида метакриловой кислоты, а также хлорсульфополиэтилен — бутадиен-нитрильный

каучук после нагревания 30 мин при 130—150 °С теряют способность растворяться [113], а каждый из компонентов системы не теряет способности растворяться. Изменение вязкости системы также указывает на интенсивное взаимодействие. Так, вязкость упомянутых выше смесей (1 : 1) существенно повышается при нагревании [113]. Методом элюирования исследовали взаимодействие винилпиридинового каучука с хлорсульфополиэтиленом и поливинилхлоридом [217]. Структуры, образующиеся в растворах в результате взаимодействия полимера с наполнителем, характеризуются высокой прочностью, которая измеряется предельным статическим напряжением сдвига [219]. Увеличение этого параметра свидетельствует о возникновении прочных связей.

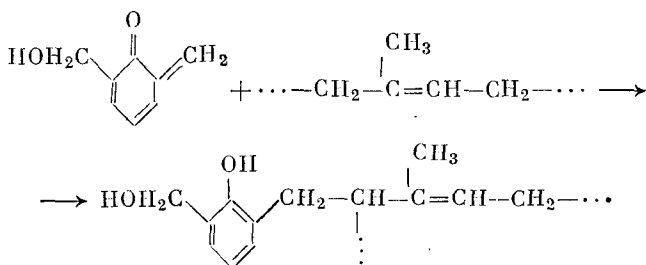
По набуханию наполненной системы также можно судить о взаимодействии полимера с наполнителем, так как снижение подвижности макромолекул, вызванное взаимодействием с наполнителем, приводит к уменьшению набухания [219]. Разработана тетраэдрическая модель сетки наполненного полимера, позволяющая по набуханию определять прочность сцепления полимера с наполнителем [220]; результаты определений согласуются с данными, полученными другими методами.

В процессе химического взаимодействия компонентов в системе могут образоваться ионы, что влияет на электрические свойства. Например, электрическое сопротивление смеси винилпиридинового каучука с хлорсульфополиэтиленом на два порядка ниже, чем у исходных полимеров [217], и это доказывает протекание химической реакции между компонентами. Возникновение химических связей между компонентами системы может быть выявлено и при помощи дифференциально-термического анализа [76, 221—223]. Расчет теплового эффекта взаимодействия полимера с наполнителем также может служить способом оценки связей. В работе [224] с помощью калориметра Скуратова [225] измеряли теплоту взаимодействия каолина с полиметилметакрилатом.

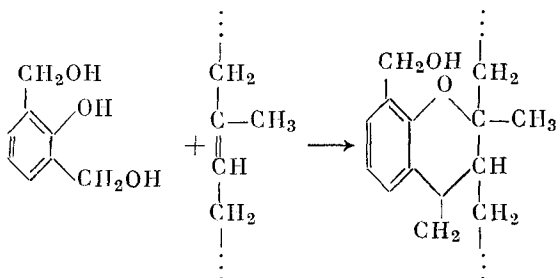
Информация о природе связей между адгезивом и субстратом может быть получена из анализа температурной зависимости адгезионной прочности. Эти данные дают возможность рассчитать энергию активации процесса деструкции и сделать вывод о преимущественном типе связей на границе раздела фаз. Было показано [226—228], что значение энергии связи в системе полиэтилен — сталь, эпоксидная смола — медь и поликапроамид — сталь составляют соответственно 23, 73 и 26 ккал/моль, т. е. соизмеримы с энергией химических связей.

Приведем несколько примеров взаимодействия полимеров с субстратами различной природы. В резинокордных системах в качестве адгезива применяют латекс с добавками резорциноформальдегидной смолы (см. гл. V). Между субстратом — резиной на основе ненасыщенного эластомера и адгезивом возникают химические связи. Механизм взаимодействия конденсационных смол типа фенолоформальдегидных с эластомерами окончательно не

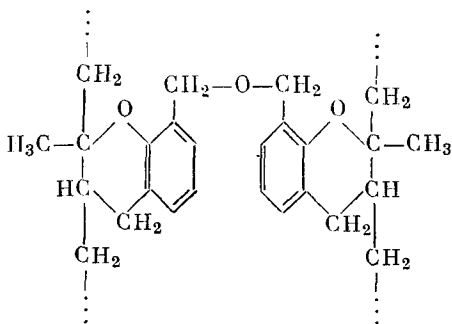
выяснен. Можно предположить несколько направлений этого взаимодействия, например фенолоспирт с отщеплением воды превращается в хинонметид [58—60; 193, с. 149], который взаимодействует с атомами водорода  $\alpha$ -метильных групп ненасыщенных эластомеров и сшивает макромолекулы:



Другой возможный механизм описывается схемой, согласно которой при взаимодействии фенолоспиртов с ненасыщенными соединениями образуются хромановые соединения [61, 62]:



Конечный продукт взаимодействия можно представить следующей формулой:



ИК-спектры исходных продуктов (бутадиен-стирольного каучука СКС-30 и фенолоанилиноформальдегидной смолы) и каучуко-смоляной смеси свидетельствуют о наличии химического взаимодействия между компонентами системы [63] (рис. 1.6). Анализ ИК-спектров [64] продуктов реакции бутадиенового каучука (СКД)



и бутилкаучука с 2,6-диметилол-4-трет-бутилфенолом (ДМФ) показывает, что метилольные группы, которые можно идентифицировать по полосе  $1000\text{ см}^{-1}$ , отнесенной к валентным колебаниям СО-связи, быстро исчезают в процессе нагревания смеси. Обнаружены и другие изменения в спектре продуктов взаимодействия после их нагревания. Эти данные не оставляют сомнений,

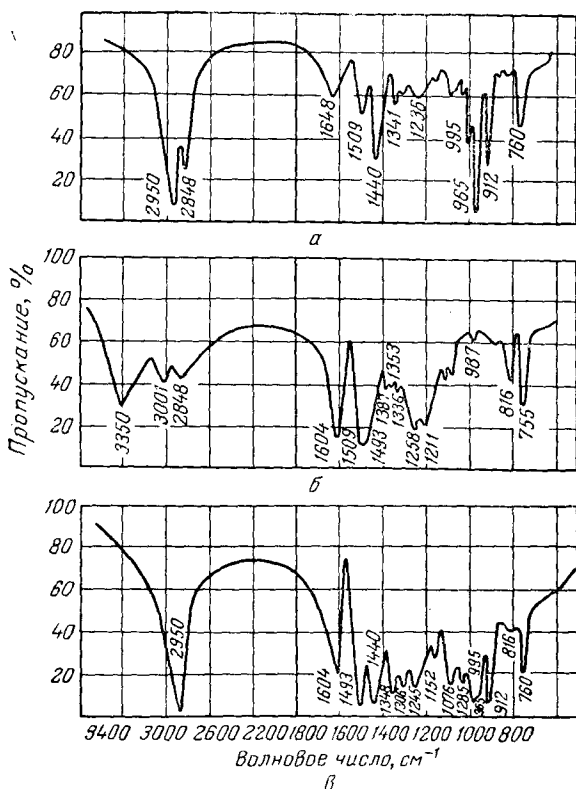


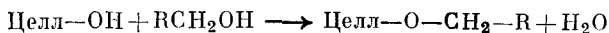
Рис. 1.6. ИК-спектры [63] каучука СКС-30 (а), фенолоанилиноформальдегидной смолы (резита) (б) и каучуко-смоляной смеси (а).

в том, что между конденсационными смолами (фенолоформальдегидными, разорциноформальдегидными и другими) и эластомерами с ненасыщенными связями возможно химическое взаимодействие. Именно это обстоятельство и служит причиной резкого повышения прочности связи субстрата (резины) с адгезивами, содержащими указанные смолы. Вторая возможная причина эффекта повышения прочности связи — возрастание когезионной прочности самого каучуко-смоляного адгезива.

В работе [113] показано, что химическое взаимодействие в зоне контакта двух каучуков, имеющих функциональные группы,

приводит к значительному повышению прочности связи. Так, при сочетании бутадиен-винилпиридинового каучука (СКМВП-15) с хлорсульфированным полиэтиленом (ХСПЭ), бутадиен-нитрильного каучука (СКН-26) с ХСПЭ, СКН-26 с сополимером бутадиена, стирола и хлористого винилидена (БХСВ-20), сополимера бутадиена, стирола и амида метакриловой кислоты (СКС-15, АМК-15) с ХСПЭ нагревание до 130—150 °С приводит к резкому (в 3—5 раз) повышению сопротивления расслаиванию. Когда возможность взаимодействия функциональных групп приведенных в контакт полимеров отсутствовала, нагревание существенно не повышало сопротивления расслаиванию [113]. Убедительным доказательством химического взаимодействия перечисленных пар полимеров является потеря способности к растворению после нагревания [113].

Следующий пример взаимодействия адгезива с субстратом — система, в которой субстратом являются целлюлоза и ее производные, а адгезивом — карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы. Термореактивные предконденсаты этих смол (метилолмочевина, метилолмеламин, модифицированные метилолмочевины и метилолмеламины, метилолгуанидины, метилольные производные диаминов дикарбоновых кислот), взаимодействуя с гидроксильными группами целлюлозы, сшивают соседние макромолекулы. В результате такой обработки теряется способность к растворению в медноаммиачном растворе [65]. Наличие химической связи в подобных случаях подтверждается ИК-спектрами продуктов взаимодействия. В частности, в ИК-спектрах целлофана, обработанного предконденсатами карбамидо- и меламиноформальдегидных смол, наблюдаются характерные полосы, которые можно связать с появлением дополнительных связей СО вследствие взаимодействия первичных гидроксильных групп целлюлозы с метилольными группами смол [66] по схеме



Возможность такого взаимодействия обуславливает широкое применение водорастворимых смол с метилольными группами в составе многих адгезивов для целлюлозы и материалов на ее основе. Так, уже упоминавшиеся резинокордные системы, в которых адгезивом являются латексно-резорциноформальдегидные составы, — пример использования рассмотренного взаимодействия (в данном случае между вискозными волокнами и резорциноформальдегидной смолой). Как известно, карбоксилсодержащие полимеры структурируются соединениями, содержащими активный гидроксил, в результате реакции этерификации [67]. Поэтому вполне возможно химическое взаимодействие этих полимеров с вискозными волокнами. В работе [68] показано, что, применяя отходы вискозного производства в качестве наполнителей пленок карбоксилатного латекса СКС-30-1 (с 4% метакриловой кислоты), можно получить высокопрочные пленки, свойства которых

свидетельствуют о наличии химического взаимодействия между гидратом целлюлозы и карбоксилсодержащим полимером. Имеются и непосредственные подтверждения химического взаимодействия карбоксилсодержащих полимеров с целлюлозой. Например, исследование ИК-спектров целлофана, обработанного карбоксилсодержащим бутадиен-нитрильным латексом СКН-40-1ГП, подтверждает наличие химического взаимодействия (рис. 1.7). Спектр чистой целлюлозной пленки характеризуется сильным поглощением в области  $1360-1380$   $\text{см}^{-1}$ , свойственным валентным колебаниям

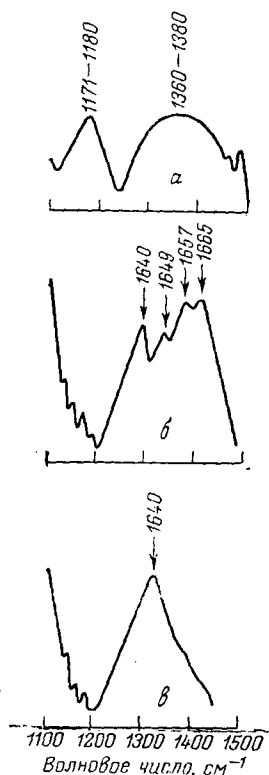


Рис. 1.7. ИК-спектры [69] целлофана (а), пленки из латекса СКН-40-1ГП (б) и целлофана, обработанного латексом (в).

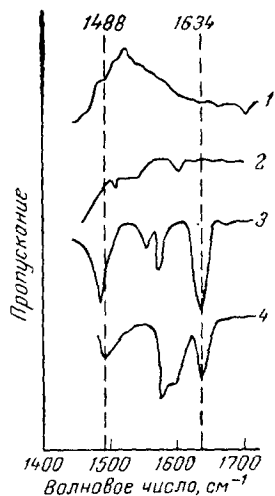
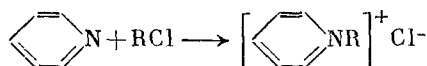


Рис. 1.8. ИК-спектры [72] СКМВН (1), ХСПЭ (2), продукта их взаимодействия (3) и продукта реакции пиридина с бензотрихлоридом (4).

ОН-группы (рис. 1.7, а). В спектре поглощения латексной пленки (рис. 1.7, б) можно выделить сильное поглощение в области  $1657$  и  $1665$   $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующее о наличии свободных карбоксильных групп, и слабое поглощение в области  $1640$  и  $1648$   $\text{см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебаниям сложноэфирной группы. В ИК-спектре целлофана, покрытого пленкой латекса СКН-40-1ГП (рис. 1.7, в), появляется одна сильная полоса в области  $1644$   $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о возникновении сложноэфирной связи при взаимодействии карбоксильных групп полимера с гидроксильными группами целлюлозы.

Введением в резину добавок, содержащих подвижный атом хлора, удалось резко повысить адгезию к этой резине корда, обработанного пропиточным составом на основе винилпиридинового латекса [70—72]. Этот эффект связан непосредственно с химическим взаимодействием на границе раздела адгезив — резина азота пиридинового кольца с атомом хлора по омиевому механизму с образованием солей пиридиния:



Этот механизм подтверждается ИК-спектрами продуктов взаимодействия. Например, в спектрах системы винилпиридиновый каучук (СКМВП) — Хайпалон (ХСП) отмечены полосы поглощения 1488 и 1634  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие иону пиридиния (рис. 1.8). Аналогичные полосы обнаружены в спектре продукта взаимодействия винилпиридинового каучука с бензотрихлоридом.

Химические взаимодействия различных органических соединений (как низкомолекулярных, так и полимеров) с металлами могут быть проиллюстрированы результатами исследований коллоидных металлов и металлополимерных материалов [73—76]. Исследовано хемосорбционное взаимодействие металлов с фенилгидразином, оксихинолином, хином, жирными кислотами. Было показано [75], что адсорбция хирина на поверхности частиц вольфрама, *o*-оксихинолина и фенилгидразина — на поверхности частиц молибдена и циркония является процессом в основном необратимым. Гистерезис адсорбции в указанных системах становится значительным. Значения теплот адсорбции также свидетельствуют о том, что в данном случае протекает хемосорбционный процесс, наиболее отчетливо выраженный при адсорбции фенилгидразина и *o*-оксихинолина на молибдене и вольфраме (теплота адсорбции 10—15 ккал/моль).

При формировании коллоидных частиц металлов на катоде электролитическим методом [75] при наличии в верхнем слое ванны раствора полимера в углеводороде создаются благоприятные условия для взаимодействия полимера с металлом [73]. Если в органическом слое имеются полимеры с полярными функциональными группами (карбоксилатный каучук или эпоксидные смолы), коллоидные частицы металла переходят в этот органический слой, образуя устойчивые органозоли. Сравнение ИК-спектров пленок, полученных из толуольных растворов карбоксилатного каучука и эпоксидной смолы, с ИК-спектрами пленок тех же полимеров, наполненных коллоидным железом, полученным электролитическим методом, показывает, что интегральная интенсивность полос 1720  $\text{см}^{-1}$  и 915  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих группам  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}\text{H}_2-\text{C}\text{H}$ , значительно уменьшается с увеличением концентрации



коллоидного железа (рис. I.9). Очевидно, эти функциональные группы и ответственны за процесс хемосорбции полимера на поверхности металла, имеющий четко выраженный избирательный характер.

В результате химического взаимодействия коллоидных металлов с полимерами осуществляется сшивание полимера, например происходит отверждение эпоксидной смолы [74]. Несомненно, вопросы химического взаимодействия коллоидных металлов с полимерами, содержащими активные функциональные группы, имеют самое непосредственное отношение к проблемам адгезии. Именно эпоксидные смолы и карбоксилсодержащие полимеры обнаруживают, как правило, высокую адгезию к металлам (см. гл. VIII).

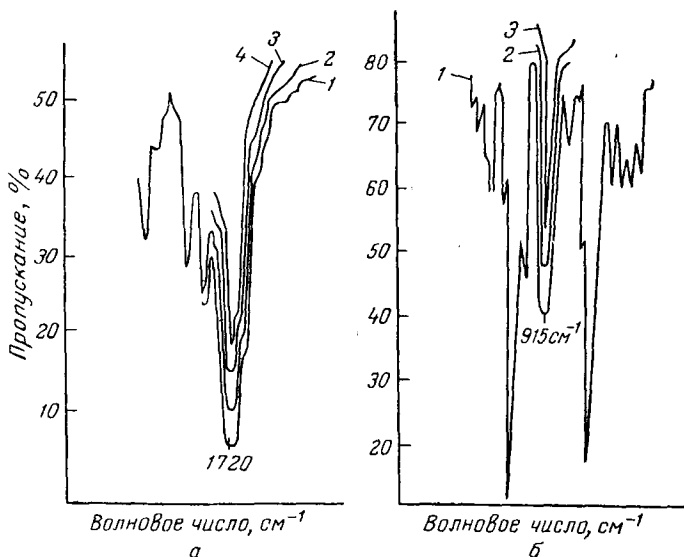


Рис. I.9. ИК-спектры пленок [73] карбоксилатного каучука (а) (1 — чистый каучук; 2 — то же + 16% Fe; 3 — то же + 40% Fe; 4 — то же + 46% Fe) и эпоксидной смолы (б) (1 — чистая смола; 2 — то же + 10% Fe; 3 — то же + 20% Fe).

Убедительным доказательством наличия химической связи кремнийорганического соединения со стеклом служат результаты термографических исследований, показывающие, что пленка полиметилсилоксанового покрытия, полученного путем обработки кварцевого стекла метилтрихлорсиланом, начинает разрушаться только при 700 °С, в то время как чистая полисилоксановая пленка без субстрата характеризуется термограммой, имеющей экзотермический пик на 240 °С ниже (рис. I.10). Такой резкий сдвиг экзотермического эффекта может быть объяснен только наличием химической связи полисилоксановой пленки с кремнекислородным скелетом кварца. Большой интерес пред-

ставляют спектры образцов, содержащих стеклянное волокно в виде стеклянной ваты [78] с удельной поверхностью около  $2,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Стеклянную вату погружали в специально подобранную жидкость, имеющую коэффициент преломления, близкий к коэффициенту преломления стекла. При этом образцы сохранили прозрачность для ИК-лучей в достаточно толстом слое. В ИК-спектрах помещенных в кювету и залитых жидкостью образцов, обработанных метилхлорсиланом, была обнаружена полоса поглощения, характерная для метильных групп ( $2965 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 1.11). Ни воздействие растворителей, ни вакуумирование и нагревание не меняют

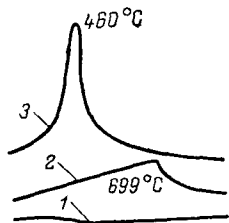


Рис. 1.10. Термограммы порошков [77] кварцевого стекла (1), кварцевого стекла, обработанного метилтрихлорсиланом (2), и свободной полисилоксановой пленки (3).

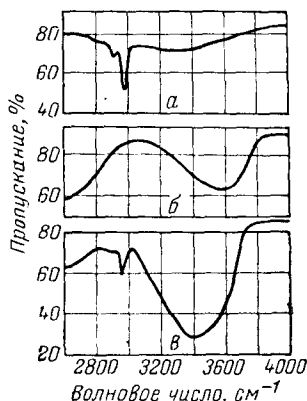


Рис. 1.11. ИК-спектры [78] триметилхлорсилана (а), исходного бесщелочного стеклянного волокна (б) и стеклянного волокна, обработанного триметилхлорсиланом (в).

интенсивности этой характерной полосы. Такая же картина наблюдается и при обработке стеклянной ваты триметилсиланом. Эти данные являются прямым доказательством химической прививки алкилхлорсиланов и алкилсиланолов к поверхности технического силикатного стекла. В то же время алкилхлорсиланы являются одним из наиболее эффективных аппретов, обеспечивающих надежную связь смолы со стеклянными волокнами в стеклопластике (см. гл. VII).

Помимо химических связей (ковалентных, донорно-акцепторных) между адгезивом и субстратом возникают разнообразные по характеру и энергии межмолекулярные силы. В последующих главах будут рассмотрены различные виды взаимодействий адгезивов с субстратами и приведены примеры, иллюстрирующие непосредственное влияние характера молекулярного взаимодействия на прочность адгезионного соединения.

Коснемся кратко развития взглядов на механизм адгезии полимеров, уделив основное внимание тем гипотезам и теориям, в которых основная роль отводится молекулярному механизму взаимодействия адгезива и субстрата.

## Адсорбционная и молекулярная теории адгезии

Первые работы, в которых рассматривался механизм адгезии, появились в 20-х годах нашего столетия [79—84]. Изучая проблемы склеивания металлов, дерева, кожи, стекла, исследователи часто приходили к выводу, что большинство известных еще с древности адгезивов — клеев белковой природы, углеводов, смол — обладает клеящими свойствами благодаря особенностям их химического строения. Исследователи убеждались в том, что высокая клеящая способность и наличие в молекулах клея полярных групп — далеко не случайное совпадение. Многие из этих работ были рассмотрены в обзорах [85—87].

Одной из первых попыток объяснить механизм адгезии является адсорбционная теория. Адсорбционная теория рассматривает адгезию как результат проявления сил молекулярного взаимодействия между контактирующими молекулами адгезива и субстрата. Важно, чтобы адгезив и субстрат обладали полярными функциональными группами, способными к взаимодействию, как это следует из известного правила полярности [88]: «Высокая адгезия не может быть достигнута между полярным субстратом и неполярным адгезивом или между неполярным субстратом и полярным адгезивом». Молекулярному взаимодействию согласно адсорбционной теории адгезии [89—97] предшествует образование контакта между молекулами адгезива и субстрата. Повышение температуры, введение пластификатора, повышение давления, применение растворителей облегчают протекание первой стадии процесса и способствуют более полному контакту. Смачивание и растекание адгезива по поверхности субстрата сопровождается поверхностной диффузией, миграцией молекул адгезива по поверхности. Эти процессы в той или иной степени являются подготовительными, но играют очень важную роль и будут подробно рассмотрены в гл. II. С позиций адсорбционной теории вполне естественно было бы ожидать наличия зависимости между числом функциональных групп и адгезией. Такая зависимость была выявлена при изучении адгезии полимеров винилового ряда к целлофану. Была установлена [96] в некоторых случаях количественная связь между адгезионной прочностью и концентрацией карбоксильных групп в адгезиве.

Наиболее существенным достижением в начальном периоде изучения адгезии было установление зависимости между числом функциональных групп в адгезиве и адгезионной прочностью. При систематическом изучении этого вопроса на большом числе различных объектов было обнаружено [94], что с увеличением содержания в адгезиве функциональных групп адгезионная прочность изменяется по кривой с четко выраженным максимумом (рис. I.12).

Это обстоятельство делает особенно важным вопрос о влиянии функциональных групп на адгезию и обуславливает постановку

задачи о выборе адгезивов с оптимальным содержанием функциональных групп. С конца 40-х годов эта проблема изучалась в Советском Союзе и за рубежом. Был проведен цикл исследований в области синтеза полимеров, обладающих высокой адгезией к разнообразным субстратам, разработаны рецептуры композиций на основе этих полимеров, предложены некоторые способы повышения адгезионной прочности путем модификации поверхности [70—72, 98—116]. В результате этих исследований были созданы материалы, нашедшие применение в различных отраслях

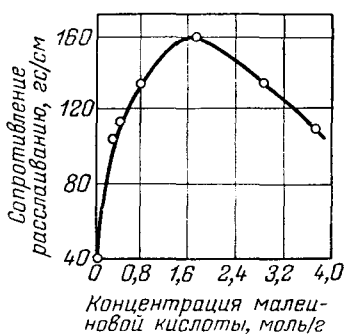


Рис. 1.12. Зависимость адгезионной прочности в системе алюминий — сополимер винилхлорида с винилацетатом от содержания малеиновой кислоты.

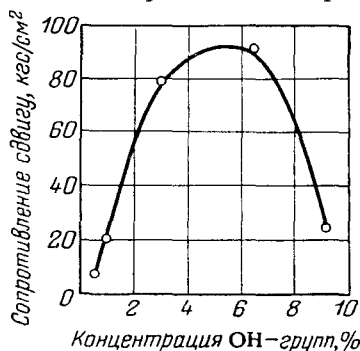


Рис. 1.13. Зависимость адгезионной прочности оксидированного дуралюмина от содержания гидроксильных групп в клеевой композиции на основе сополимера метилакрилата с карбоксиллиловым эфиром диэтиленгликоля и этиленгликольметакрилатом [102].

промышленности в качестве покрытий, компаундов, клеев, пропиточных составов, связующих. Модифицируя полимеры акрилового и метакрилового рядов, вводя в них карбоксильные, гидроксильные, нитрильные, амидные, эпоксидные группы, удалось получить материалы, имеющие высокую прочность связи с различными субстратами (металлы, стекло, дерево) [98—104]. Небольшого содержания гидроксильных групп в клеевой композиции оказалось достаточно для того, чтобы предел прочности при сдвиге склеенного дуралюминия повысился на порядок [102] (рис. 1.13 и 1.14).

В резинокордных системах, в которых в качестве адгезива, связывающего два различных субстрата (резину и ткань), применяют латексно-смоляные составы, наблюдается аналогичная зависимость [70, 71]. Высокая прочность связи в этих системах достигается при помощи латексов на основе полимеров (сополимеров) с активными функциональными группами: карбоксильными, гидроксильными, пиридиновыми и другими, способными к взаимодействию с поверхностью одного или обоих субстратов данной системы (рис. 1.15).



Экстремальная зависимость адгезионной прочности от содержания функциональных групп объясняется, очевидно, постепенным понижением подвижности сегментов макромолекул адгезива с увеличением содержания в них полярных групп. При этом возрастает жесткость макромолекул, снижается вероятность контакта функциональных групп адгезива и субстрата. Таким образом, повышение внутри- и межмолекулярного взаимодействия в пределах одной фазы препятствует осуществлению взаимодействия на границе раздела фаз.

В работах [87, 117, 118] отражена эволюция взглядов на механизм адгезии. Наряду с новыми интересными идеями, расши-

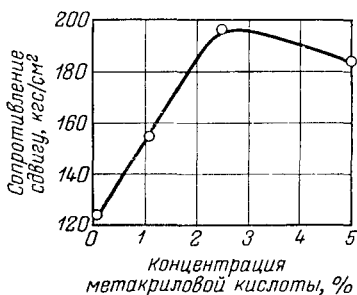


Рис. 1.14. Зависимость прочности связи плакированного дуралюмина от содержания связанной метакриловой кислоты в сополимере диметакрилат-бис-триэтиленгликольфталата (МГФ-9) и метилакрилата [103].

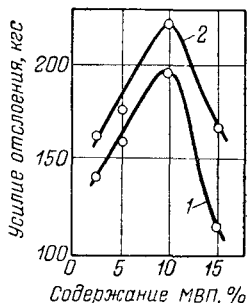


Рис. 1.15. Зависимость прочности связи (отслоение при сжатии) в системе корд (вискозный) — адгезив (латексно-смоляной) — резина (из натурального каучука) от содержания 2-метил-5-винилпиридина (МВП) в латексе [114]:

1 — адгезив с 10 вес. ч. резорциноформальдегидной смолы; 2 — адгезив с 20 вес. ч. резорциноформальдегидной смолы.

рившими представления о механизме адгезии, в этих работах содержится зачастую и необоснованная критика адсорбционной теории адгезии. Был даже сделан вывод о том, что проблема адгезии принципиально не может быть решена с позиций молекулярного взаимодействия [119].

Полемика по многим проблемам адгезии продолжается до сих пор [120, 122], причем критика адсорбционной теории, часто несостоятельная, цитируется в литературе [124, с. 310; 125, с. 22; 126, с. 20]. В работе [122, с. 23] были подробно рассмотрены возражения против адсорбционной теории и показана их несостоятельность. Тем не менее адсорбционная теория в том виде, в котором она была сформулирована в конце 40-х годов, в настоящее время представляет в основном исторический интерес. Например, упомянутое выше правило полярности, как теперь установлено, справедливо далеко не всегда. Вернее, справедливо утверждение, что неполярные субстраты не могут быть склеены полярными адгезивами, а утвер-

ждение того, что полярные субстраты не могут быть склеены неполярными адгезивами, является ошибочным. Однако это не противоречит адсорбционной теории адгезии; этот вопрос непосредственно связан со смачиванием (он подробно рассмотрен в гл. II). Попытки установить зависимость между адгезионной прочностью и числом функциональных групп в виде простого математического выражения [96] кажутся теперь наивными, так как адгезия — явление чрезвычайно сложное. Установление четкой зависимости между концентрацией функциональных групп, дипольными моментами, диэлектрической проницаемостью и другими физико-химическими свойствами адгезивов и субстратов и адгезионной прочностью — проблема будущего.

Тем не менее необходимо иметь в виду преемственность адсорбционной теории адгезии и современной молекулярно-адсорбционной или молекулярной теории [122, с. 14; 123; 128; 129]. Эта теория основана на том же тезисе, что и адсорбционная: молекулярное взаимодействие адгезива с субстратом является первопричиной адгезии. Но теперь сказать только об этом — значит почти ничего не сказать. Кроме молекулярного взаимодействия адгезива с субстратом важнейшее значение имеют когезионные свойства соединяемых материалов, которые, кстати, могут существенно изменяться в процессе формирования адгезионного соединения. Надмолекулярная структура полимерного адгезива и ее стабильность во времени — также одна из важнейших проблем адгезии полимеров. Читатель убедится при чтении книги, насколько разнообразны и порой неожиданны вопросы, связанные с адгезией полимеров. Оставаясь на позициях молекулярной теории адгезии, необходимо при изучении различных аспектов адгезии привлекать современные представления физико-химии и механики полимеров, физики и химии поверхностей, физики твердого тела, закономерности адсорбции, катализа и др. [129—132, 189, 190].

Говоря о молекулярном взаимодействии на границе раздела адгезив — субстрат, не следует связывать возможность такого взаимодействия только с наличием определенных функциональных групп в компонентах системы. При контакте органического полимера с различными субстратами, например металлами, необходимо учитывать возможность каталитических реакций, сопровождаемых появлением ненасыщенных связей, а также новых функциональных групп, способных затем вступать во взаимодействие с поверхностью субстрата. Так, при нанесении полиэтилена на металлы в вакууме наблюдали высокую адгезию, что было объяснено [191] каталитическим влиянием субстрата, под действием которого происходит отщепление водорода от полиэтилена и последующее взаимодействие адгезив — субстрат. Не исключено, что за счет каталитического отщепления водорода в данном случае происходит образование изолированных, а возможно, и сопряженных двойных связей,  $\pi$ -электроны которых

взаимодействуют с  $d$ -орбиталями металлов с образованием донорно-акцепторной связи.

Вопрос о влиянии полисопряжения на адгезию до сих пор практически не исследовался. Но полисопряженные системы (ПСС) обладают комплексом свойств, которые могут представлять интерес применительно к процессам адгезии. Так, ПСС проявляют склонность к образованию  $\pi$ -комплексов, а также комплексов с переносом зарядов. Для ПСС характерно проявление высоких межмолекулярных сил, обуславливающих прочное связывание макромолекул в ассоциаты [234, с. 18]; наблюдается уменьшение разности энергий основного и возбужденного состояний по мере

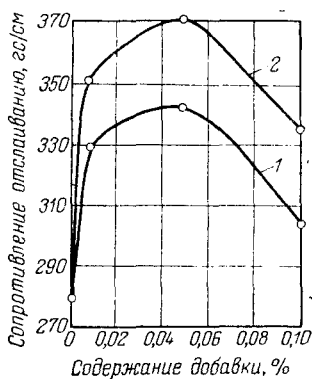


Рис. 1.16. Зависимость сопротивления отслаиванию алюминиевой фольги от пленки полиэфиримидного лака от содержания в лаке полифенилацетилена (1) и полидифенилбутадина (2).

удлинения цепи сопряжения, и это приводит к повышению поляризуемости, химической активности. Установлено влияние ПСС на надмолекулярную структуру и физико-механические свойства ряда промышленных полимеров. Например, обнаружено, что введение небольшого количества ПСС (термолизированный полифенилацетилен) повышает предел прочности при растяжении фенолоформальдегидного резина, а также изменяет его надмолекулярную структуру [234, с. 258]. Добавка ПСС дает возможность влиять и на стабильность полимеров к термодеструкции.

Принимая во внимание изложенные выше соображения, можно было ожидать влияния добавок ПСС на адгезионную прочность в системах полимер — субстрат. И действительно, уже первые опыты убедили нас в перспективности поисков в этом направлении [235]. На рис. 1.16 показана зависимость сопротивления отслаиванию в системе алюминиевая фольга — пленка полиэфиримидного лака от содержания в лаке полифенилацетилена и полидифенилбутадина. В качестве добавок были исследованы также сополимеры нафталина с бензолом и антрацена с бензолом [235]. Действие ПСС оказалось эффективным при очень незначительной дозировке (сотые доли процента). Несомненно, здесь мы имеем дело с принципиально новым способом повышения адгезионной прочности, механизм которого, возможно, заключается в донорно-акцепторном взаимодействии адгезива, содержащего добавку ПСС, с поверхностью металла.

Необходимо иметь в виду, что наличие у адгезива и субстрата групп, способных к образованию водородных связей, комплексов с переносом заряда, ион-дипольных и других видов взаимодействий, еще не означает, что в этой системе может быть легко до-

стигнута высокая адгезионная прочность. Важное значение имеет вопрос о взаимном соответствии структурных параметров адгезива и поверхности субстрата, имеющей развитый микрорельеф. Эти вопросы, так же как и вопросы гибкости сегментов макромолекул, адгезива, характера и стабильности надмолекулярных образований, еще недостаточно изучены.

Кроме того, следует напомнить, что активность функциональных групп в макромолекулах полимеров может существенно отличаться от их активности в низкомолекулярных соединениях. В частности, нередки случаи, когда функциональная группа в макромолекулярной цепи приобретает дополнительную активность. Например, в сополимере тринитростирола с 4-винилпиридином возникает комплекс с переносом заряда в результате взаимодействия электроноакцепторных и электронодонорных групп [134]. Интенсивность взаимодействия донорных и акцепторных групп в этом сополимере оказывается значительно выше, чем в низкомолекулярных соединениях, например в комплексе тринитротолуола с амином. Очевидно, это объясняется делокализацией заряда, образующегося при возникновении комплекса, на соседние группы и возбуждением их [135].

На активность полимера может оказать влияние даже молекулярный вес. Было показано, что продукты взаимодействия тиобензойной кислоты с полиизопренами неоднородны по составу: высокомолекулярная фракция содержит больше присоединенной тиобензойной кислоты, чем низкомолекулярная [136]. Такая же неоднородность наблюдается и в продуктах неполного бромирования натурального каучука [137], при взаимодействии натурального каучука с глиоксалем [138], при хлорировании полиизопренов [139].

Исходя из современных представлений о механизмах химических реакций и концепции сверхсопряжения, легко объяснить аномальные на первый взгляд явления, перечисленные выше. Присоединение молекулы реагента по двойной связи в полимере изменяет энергетическое состояние соседних двойных связей, они становятся более реакционноспособными. Вероятность присоединения других молекул реагента по таким активированным связям возрастает, и процесс присоединения становится избирательным: реагирует не случайная двойная связь, а та, которая расположена рядом с прореагировавшей. Так создаются условия для развития реакции вдоль макромолекулярной цепи, и процесс приобретает кооперативный характер [136]. Вообще, вопрос о сходстве и различиях в активности функциональных групп мономеров и полимеров весьма сложен и требует дополнительного изучения [140].

Реакционная способность функциональных групп в полимерах зависит от таких характеристик макромолекул, как локальная конформация вблизи реакционного центра, скорость конформационных переходов, взаимодействие полимер — растворитель

и т. д. Эти соображения положены в основу количественной оценки реакционной способности макромолекул [192].

Специфические свойства полимерных адгезивов приходится учитывать и при исследовании закономерностей разрушения адгезионных соединений. Подробно этот вопрос будет рассмотрен в гл. V. Пока отметим только, что при разрушении адгезионных систем необходимо учитывать закономерности деформации и разрыва материалов (адгезива и субстрата). Универсальная особенность этих закономерностей заключается, как известно, в их временном характере. Перенапряжение в вершине образовавшейся трещины, определяющее фактическую прочность образца, зависит, в свою очередь, от скорости деформации. Особенно четко скоростная зависимость проявляется для полимеров. Кроме того, в системе адгезив — субстрат релаксация перенапряжений в месте возникновения трещины и в вершине растущей трещины имеет большее значение, чем для однородных тел, так как поле напряжений в нагруженных системах адгезив — субстрат очень неоднородно.

\* \* \*

Итак, представления о взаимодействии адгезива с субстратом, лежащие в основе молекулярной теории адгезии, не могут быть ограничены перечнем сил, возникающих на границе раздела адгезив — субстрат. Эти представления значительно углублены и расширены. Силы взаимодействия адгезива с субстратом следует анализировать с квантово-механических позиций, учитывая, что во взаимодействие вступают не изолированные частицы, а конденсированные тела. Что касается химизма взаимодействия адгезива с субстратом, то здесь нужно учитывать специфические особенности реакционной способности функциональных групп в макромолекулах. Специфика полимерной природы изучаемых адгезивов проявляется также и в закономерностях адсорбции. Выявление закономерностей адсорбции полимеров на твердых поверхностях расширяет представления об адгезии. Существенным дополнением к данным о механизме взаимодействия адгезива с субстратом являются результаты исследования каталитических превращений. Возможность каталитических реакций при установлении контакта полимера с твердой поверхностью в ряде случаев не вызывает сомнений, и учитывать эти превращения при анализе механизма адгезии необходимо. Возможно, что иногда эффект полисопряжения может играть в процессе адгезии важную роль; об этом свидетельствуют полученные нами экспериментальные данные.

Молекулярная теория адгезии, по существу, основывается на химии полимераналогичных превращений, механизме катализа, а также на теории адсорбции полимеров. Это химический аспект молекулярной теории адгезии. Кроме того, молекулярная теория придает важное значение термодинамике адгезии.

1. Борн М., Гепперт-Мейер М. Теория твердого тела. М., Издательство, 1938. 364 с.
2. Ильин Б. В. Природа адсорбционных сил. М.—Л., ГИТТЛ, 1952. 124 с.
3. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Издательство, 1961. 929 с.
4. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., изд-во АН СССР, 1955. 638 с.
5. Мелвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. М., Издательство, 1962. 519 с.
6. Теренин А. Н. Усп. хим., 1955, т. 24, с. 121.
7. Coulson C. A. «Research», 1957, v. 10, p. 159.
8. Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М., «Мир», 1964. 462 с.
9. Водородная связь. Под ред. Н. Д. Соколова и В. М. Чулановского. М., «Наука», 1964. 339 с.
10. Шигорин Д. Н. В кн.: Водородная связь. Под ред. Н. Д. Соколова и В. М. Чулановского. М., «Наука», 1964, с. 195.
11. Мартин Дж., Уббелоде А. В кн.: Электропроводность органических полупроводников. М., Издательство, 1963, с. 193.
12. Mulliken R. S. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 600.
13. Органические полупроводники. Под ред. Г. Ф. Дворко. М., «Мир», 1965. 271 с.
14. Сент-Дьерьи А. Введение в субмолекулярную биологию. М., «Наука», 1964. 139 с.
15. Парпин В. П. Усп. хим., 1962, т. 31, с. 822.
16. De Voer J. H. Trans. Farad. Soc., 1936, v. 32, p. 21.
17. Hamaker H. C. «Physica», 1937, v. 4, p. 1058.
18. Casimir H. B. C., Polder D. Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 360.
19. Краут Н. Р. J. Colloid Sci., Amsterdam, 1952, v. 7, p. 1.
20. Дерягин Б. В., Абрикосова И. И., Лифшиц Е. М. Усп. физ. наук, 1958, т. 64, с. 493.
21. Casimir H. B. C. Proc. Niderl. Acad., 1948, v. 51, p. 793.
22. Лифшиц Е. М. ДАН СССР, 1954, т. 97, с. 643; 1955, т. 100, с. 879; ЖЭТФ, 1959, т. 37, с. 7.
23. Лондон Ф. Усп. физ. наук, 1937, т. 17, с. 421.
24. Рытов С. М. Теория электрических флуктуаций и теплового излучения. М., изд-во АН СССР, 1953. 232 с.
25. Дерягин Б. В., Абрикосова И. И. ДАН СССР, 1953, т. 90, с. 1055; 1956, т. 108, с. 214; ЖЭТФ, 1951, т. 21, с. 495; 1956, т. 30, с. 993; 1956, т. 31, с. 3; 1957, т. 33, с. 799.
26. Overbeek J., Spragnaau M. J. Disc. Farad. Soc., 1954, v. 18, p. 12; J. Colloid Sci., 1952, v. 7, p. 343.
27. Spragnaau M. J. «Physica», 1958, v. 24, p. 751.
28. Kitchener J. A., Prosser A. P. Proc. Roy. Soc., 1957, v. A242, p. 403; «Nature», 1956, v. 178, p. 1339.
29. Ахматов А. С., Учуваткин Г. Н. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1972. 307 с.
30. Bowden E. P. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1962, p. 121.
31. Debye P. J. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1962, p. 141.
32. Боуден Ф. П., Тейбер Д. Трение и смазка твердых тел. М., «Машиностроение», 1968. 534 с.
33. Дерягин Б. В. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., изд-во АН СССР, 1964, с. 3.

34. Эйгелес М. А. и др. В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1972, с. 271.
35. Дерягин Б. В., Карасев В. В. Коллоидн. ж., 1953, т. 15, с. 365; ДАН СССР, 1955, т. 101, с. 289.
36. Ефремов Н. Ф. Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 276.
37. Шефталъ Н. Н. Рост кристаллов. Т. 1. М., изд-во АН СССР, 1957, с. 8.
38. Rothen A. «Science», 1950, v. 112, p. 331.
39. Дистлер Г. И., Кобзарева С. А. В кн.: Методы исследования катализаторов и каталитических реакций. Т. 2. Под ред. А. М. Кефели. Новосибирск, 1965, с. 17.
40. Дистлер Г. И. В кн.: Рост кристаллов. Т. 8. М., «Наука», 1968, с. 108.
41. Шефталъ Н. Н. и др. ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 580.
42. Дистлер Г. И., Дарюсина С. А., Герасимов Ю. М. ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1328.
43. Дистлер Г. И., Кобзарева С. А. ДАН СССР, 1967, т. 172, с. 77; в кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1967, с. 97.
44. Дистлер Г. И. В кн.: Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов. Под ред. Б. К. Вайнштейна. М., «Наука», 1969, с. 70; в кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1967, с. 84; в кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1972, с. 245.
45. Bradleу R. S. Z. Kristallogr., 1937, v. 96, p. 499.
46. Михневич Г. Л., Заремба В. Г. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, с. 491.
47. Kraus G., Manson J. J. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, p. 625; 1952, v. 8, p. 448.
48. Czuzak S. Am. J. Phys., 1952, v. 20, p. 440; in: Adhesion and Adhesives Fundamentals and Practice. Ed. by J. Clark, J. Rutzler, R. Savage. New York, 1954, p. 16.
49. Васенин Р. М. Труды Моск. технологич. ин-та легкой пром., 1962, вып. 26, с. 46.
50. Кобекко П. П. Аморфные вещества. М.—Л., изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
51. Taylor D., Rutzler J. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 928.
52. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., «Химия», 1971. 344 с.
53. Гуль В. Е. Прочность полимеров. М.—Л., «Химия», 1964. 228 с.
54. Бартенов Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластичных материалов. М., «Химия», 1964. 388 с.
55. Бартенов Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М., Стройиздат, 1966. 216 с.
56. Механические свойства новых материалов. Под ред. Г. И. Баренблата. М., «Мир», 1966. 254 с.
57. Иванова В. С., Гордпенко Л. К. Новые пути повышения прочности металлов. М., «Наука», 1964. 118 с.
58. Van der Meer S. Rubb. Chem. Technol., 1945, v. 18, p. 853.
59. Martin R. W. The Chemistry of Phenolic Resins. New York, 1956. 298 p.
60. Thelamon C. Kaut. u. Gummi, 1961, Bd. 14, № 11, S. 344.
61. Greth A. «Kunststoffe», 1941, Bd. 31, S. 345.
62. Hultzsch K. Plast. Chem., 1941, v. 158, p. 275.
63. Динзбург Б. Н. и др. «Каучук и резина», 1963, № 6, с. 10.
64. Гинзбург Л. В. и др. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 55.
65. Феликс В. Химическая технология текстильных материалов. М., «Легкая индустрия», 1965. 486 с.

66. Устинова Е. Т., Воюцкий С. С. Изв. вузов. Технологии легк. пром., 1965, № 4, с. 46.
67. Скорнякова Т. А., Монастырская М. С., Павлов С. А. «Каучук и резина», 1961, № 1, с. 7.
68. Короткова В. М., Монастырская М. С., Павлов С. А. Изв. вузов. Технологии легк. пром., 1961, № 4, с. 38.
69. Белов Б. И., Белова Л. А. Изв. вузов. Технологии текст. пром., 1962, № 2, с. 91.
70. Узина Р. В., Басин В. Е., Достян М. С. «Каучук и резина», 1958, № 7, с. 13.
71. Басин В. Е. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
72. Шмурак И. Л., Узина Р. В., Берлин А. А. «Каучук и резина», 1963, № 6, с. 27; 1965, № 9, с. 23; Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 461.
73. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Швеиц Т. М. ДАН СССР, 1964, т. 158, с. 1162.
74. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Ульберг З. Р. В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1965, с. 119.
75. Натансон Э. М. Коллоидные металлы. Киев, изд-во АН УССР, 1959. 347 с.
76. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев, «Наукова думка», 1971. 348 с.
77. Воронков М. Г., Ласская Е. А., Пащенко А. А. ЖПХ, 1965, т. 38, с. 1483.
78. Голубенкова Л. И. и др. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1354; Пласт. массы, 1966, № 2, с. 27.
79. Gerngross O., Brecht H. A. Angew. Chem., 1924, Bd. 37, № 43, S. 847.
80. Gerngross O. Angew. Chem., 1931, Bd. 44, № 13, S. 231.
81. Vogue R. H. Ind. Eng. Chem., 1923, v. 15, p. 1154.
82. Курбаков В. Я. Химия коллоидов и студней. Л., Химтеоретиздат, 1925. 232 с.
83. Stern R. Angew. Chem., 1942, Bd. 37, № 25, S. 403.
84. McVain J. W., Lee W. B. Proc. Roy. Soc., 1927, v. 113A, p. 606; J. Phys. Chem., 1927, v. 31, p. 1674; 1928, v. 32, p. 1178; Ind. Eng. Chem., 1927, v. 19, p. 1005.
85. Кэзлов П. В. Фотокинохим. пром., 1935, № 3, с. 3.
86. Чулков П. М. Усп. хим., 1941, т. 10, с. 79.
87. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
88. De Bruyne N. A. Aircraft. Eng., 1939, № 12, p. 53; J. Appl. Chem., 1956, v. 6, p. 303.
89. Houwink R. Kolloid Z., 1957, Bd. 151, № 2, S. 143.
90. Weyl W. A. Glass Ind., 1945, v. 26, p. 557; ASTM Proceed., 1946, v. 46, p. 1506.
91. Rinker R. C., Kline G. M. Mod. Plast., 1945, v. 23, p. 153.
92. Kline G. M., Reinhart F. W. Paper Trade J., 1949, v. 129, № 20, p. 29.
93. Meissner H. P., Merrill E. W. ASTM Bull., 1949, № 151, p. 80.
94. Hofrichter C. H., McLaren A. D. Ind. Eng. Chem., 1948, v. 40, p. 329; Paper Trade J., 1947, v. 125, p. 96.
95. McLaren A. D. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 652; Paper Trade J., 1948, v. 126, p. 139; ASTM Bull., 1948, v. 153, p. 50; Mod. Plast., 1954, v. 31, p. 114.
96. McLaren A. D., Seiler C. J. J. Polymer Sci., 1943, v. 4, p. 63.
97. McLaren A. D. e. a. J. Polymer Sci., 1951, v. 7, p. 463.



98. Берлин А. А., Баранова В. Н. Авт. свид. 123273, 1948; Бюлл. изобр., 1959, № 20.
99. Берлин А. А., Макарова Т. А. Авт. свид. 123312, 1948; Бюлл. изобр., 1959, № 2; авт. свид. 122875, 1950; Бюлл. изобр., 1959, № 19.
100. Берлин А. А., Кравцова В. А., Родионова Е. Ф. Авт. свид. 77902, 1947; Бюлл. изобр., 1950, № 2.
101. Берлин А. А., Родионова Е. Ф., Дабагова А. К. В кн.: Статьи по общей химии. Т. 2. Под ред. С. Н. Даншлова. М., 1953, с. 1554, 1560.
102. Берлин А. А., Макарова Т. А., Родионова Е. Ф. Тезисы докладов XI конференции по высокомолекулярным соединениям. М., изд-во АН СССР, 1959.
103. Берлин А. А., Соловьева В. Н., Хомякова С. К. Тезисы докладов XI конференции по высокомолекулярным соединениям. М., изд-во АН СССР, 1959.
104. Берлин А. А., Попова Г. Л., Исаева Е. Ф. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 951, 957; ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 282.
105. Берлин А. А., Дабагова А. К. Хим. наука и пром., 1957, т. 2, с. 808; Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 946.
106. Раскин Я. Л. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 2, с. 21.
107. Берлин А. А., Басс С. Н. Пласт. массы, 1965, № 1, с. 3.
108. Берлин А. А. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 20.
109. Берлин А. А. и др. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 24.
110. Берлин А. А., Попова Г. Л., Макарова Т. А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 962.
111. Берлин А. А., Соловьева В. Н. Авт. свид. 129328, 1948; Бюлл. изобр., 1960, № 12.
112. Берлин А. А., Булачева С. Ф., Морозов Ю. Л. Пласт. массы, 1962, № 10, с. 3.
113. Колдунович Г. Е., Эпштейн В. Г., Чеканова А. А. «Каучук и резина», 1970, № 8, с. 19.
114. Цайлингольд В. Л. и др. «Каучук и резина», 1959, № 3, с. 6.
115. Баденков П. Ф., Узина Р. В., Басин В. Е. Авт. свид. 176387, 1963; Бюлл. изобр., 1965, № 22.
116. Басин В. Е., Берлин А. А., Узина Р. В. «Каучук и резина», 1962, № 2, с. 12.
117. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Адгезия. М., изд-во АН СССР, 1949. 244 с.
118. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. М., «Лесная промышленность», 1965. 248 с.
119. Воюцкий С. С., Дерягин Б. В., Раевский В. Г. ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 377.
120. Викигман J. J. The Science of Adhesive Joints, New York, 1968; Высокомол. соед., 1968, т. 10А, с. 974; Усп. хим., 1972, т. 41, с. 1431.
121. Воюцкий С. С. В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 24.
122. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.
123. Басин В. Е., Берлин А. А. «Механика полимеров», 1972, № 2, с. 295.
124. Жеребков С. К. Крепление резин к металлам. М., «Химия», 1966. 348 с.
125. Хрулев В. М. Синтетические клеи и мастики. М., «Высшая школа», 1970. 368 с.
126. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М., «Химия», 1969. 592 с.

127. Резниковский М. М., Лукомская А. П. Механические испытания каучука и резины. М., «Химия», 1964. 525 с.
128. Берлин А. А., Басин В. Е. В кн.: Материалы конференции «Адгезия и прочность связи адгезионных соединений». М., МДНТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 22; Басин В. Е., Берлин А. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 24, с. 19; «Механика полимеров», 1969, № 5, с. 840; 1970, № 2, с. 303.
129. Берлин А. А., Узина Р. В., Шмурак И. А. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 832.
130. Шмурак И. Л. Прочность связи текстильных материалов с резинами и пути ее повышения. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1966. 36 с.
131. Каргин В. А., Бакеев Н. Ф., Вергин Х. ДАН СССР, 1958, т. 122, с. 97.
132. Каргин В. А., Константинопольская М. Б., Берестнева З. Я. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1074.
133. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967. 234 с.
134. Smets G. Angew. Chem., 1955, Bd. 67, № 2, S. 57.
135. Jang N. C., Gaoni J. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 5022.
136. Тугорский И. А., Новиков С. В., Догадкин Б. А. ЖФХ, 1965, т. 39, с. 2157.
137. Догадкин Б. А., Резниковский М. М. Коллоидн. ж., 1950, т. 12, с. 102.
138. Догадкин Б. А., Беляева Э. Н. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 315.
139. Troussier M. Rubb. Chem. Technol., 1956, v. 29, p. 302.
140. Алфрей Т. В кн.: Химические реакции полимеров. Под ред. Е. Феттеса. М., «Мир», 1967, с. 9.
141. Сергеева Л. М. Кандидатская диссертация. Минск, 1964.
142. Patat F., Killman E., Schliebener C. Fortschr. Hochpolymer., 1964, Bd. 3, S. 332; Химия и технол. полимеров, 1965, № 8, с. 3; Makromol. Chem., 1962, Bd. 57, S. 212.
143. Stromberg R., Kline G. Mod. Plast., 1961, v. 38, p. 123, 129, 133, 241, 353, 356; Химия и технол. полимеров, 1962, № 8, с. 128.
144. Simha R., Frisch F., Eirich F. J. Phys. Chem., 1953, v. 57, p. 585; 1954, v. 58, p. 507.
145. Frisch F., Simha R. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 702.
146. Simha R. J. Polymer Sci., 1958, v. 29, p. 3.
147. Koral J., Ullman F., Eirich F. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 541.
148. Patat F., Estupian L. Makromol. Chem., 1961, Bd. 49, S. 182.
149. Киселев В. А., Эльтеков Ю. А., Богачева Е. К. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 458.
150. Enkel E., Rumbash B. Z. Elektrochem., 1951, Bd. 55, S. 612.
151. Fontana B., Thomas G. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 480.
152. Passaglia E., Stromberg R. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1964, v. 5, p. 508.
153. Rowland F., Bulas R., Eirich F. Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, p. 46.
154. Perkel R., Ullman R. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, p. 127.
155. Kolthoff J., Gutmacher R., Kahn A. J. Phys. Chem., 1951, v. 55, p. 1240.
156. Липатов Ю. С., Максимова В. П., Сергеева Л. М. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1569.
157. Липатов Ю. С., Перышкина Н. Г., Сергеева Л. М. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 596.
158. Липатов Ю. С. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 63.

159. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 267.
160. Brooks M. C., Badger R. M. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 4384.
161. McDonald R. S. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 1168.
162. Киселев А. В. Усп. хим., 1956, т. 25, с. 705.
163. Rowland F. e. a. Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, № 9, p. 46.
164. Silberberg A. J. Polymer Sci., 1970, C, № 30, p. 393.
165. Сенькив Н. П., Полянский Т. М. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 57.
166. Полонский Т. М., Закардонский В. П., Солтыс М. Н. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 62.
167. Сергеева Л. М. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 73.
168. Куликова И. Д., Толстая С. Н., Таубман А. Б. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 86.
169. Кузаев А. И., Эптелис С. Г. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 92.
170. Эрман В. Д. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 100.
171. Эльтеков Д. А. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 43.
172. Howard G. J., McConnell P. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2974.
173. Закардонский В. П., Полонский Т. М. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 58.
174. Солтыс М. Н. и др. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 65.
175. Киселев А. В., Эльтеков Ю. А., Новикова В. Н. В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 85.
176. Толстая С. Н., Шабанова С. А., Таубман А. Б. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1966, № 6, с. 8.
177. Толстая С. Н., Михайлова С. С., Таубман А. Б. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 6, с. 8.
178. Кулешова И. Д., Толстая С. Н., Таубман А. Б. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 6, с. 17.
179. Толстая С. Н. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 4, с. 26.
180. Толстая С. Н., Бородина В. Н., Таубман А. Б. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 446.
181. Лежнев Н. Н. и др. «Каучук и резина», 1965, № 2, с. 16.
182. Di Marzio E. A. J. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1968, v. 9, № 1, p. 256.
183. Gilliland E., Guttoff E. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 407; J. Appl. Polymer Sci., 1960, v. 3, p. 26.
184. Малинский Ю. М. и др. Высокомолекуляр. соед., 1966, т. 8, с. 1886.
185. Басин В. Е., Берлин А. А. «Механика полимеров», 1970, № 2, с. 303.
186. Di Marzio E. A., Rubin R. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4218.
187. Kemball C. In: Adhesion. Ed. by D. D. Eley. London, 1961, p. 19.
188. Stromberg R. R. In: Treatise on Adhesion and Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. New York, 1967, v. 1, p. 69.
189. Hoeve C. A. J. Polymer Sci., 1970, C, № 30, p. 361; 1971, C, № 34, p. 1.

190. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. Киев, «Наукова думка», 1972. 196 с.
191. Коварская Л. Б. Кандидатская диссертация. ИФХ АН СССР, Москва, 1972.
192. Литманович А. Д. Докторская диссертация. Институт нефтехим. синтеза АН СССР, 1973.
193. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М., «Химия», 1972. 224 с.
194. Hobden J. E., Jellinek H. H. J. Polymer Sci., 1953, v. 11, p. 365.
195. Усков И. А. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 217.
196. McCraskin A. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1963, v. 67A, p. 363.
197. Stromberg R., Tutas D., Passaglia E. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3955.
198. Урывский Ю. И. Эллисометрия. Воронеж, изд-во Воронежского ун-та, 1971. 132 с.
199. Kaufman S., Slichter W. P., Davis D. D. J. Polymer Sci., 1971, v. 9, A2, p. 829.
200. Пятыхин Л. И., Карякина М. И., Куварзин И. Н. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 4, с. 38.
201. Литтл Л. Инфракрасная спектроскопия адсорбированных молекул. М., «Мир», 1969. 514 с.
202. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Издательство, 1963, 590 с.
203. Наканиси К. Инфракрасные спектры органических соединений. М., «Мир», 1965. 216 с.
204. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., «Мир», 1966, 355 с.
205. Прикладная инфракрасная спектроскопия. Под ред. Д. Кендалла. М., «Мир», 1970. 376 с.
206. Морозова Л. П., Кротова Н. А. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. В. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 509; в кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., изд-во АН СССР, 1964, с. 322.
207. Борисова Ф. К. и др. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 320.
208. Нельсон К. В., Ионина Н. В. Высокомолекуляр. соед., 1972, т. А14, № 3, с. 573.
209. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М., «Мир», 1970. 336 с.
210. O'Brien R. N., Hartman K. J. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1970, v. 11, № 2, p. 1472; J. Polymer Sci., 1971, C, № 34, p. 293.
211. Luce I. E., Robertson A. A. J. Polymer Sci., 1961, v. 51, p. 317.
212. Ellerstein S., Ullman R. J. Polymer Sci., 1961, v. 55, p. 123.
213. Kraus G., Dugone J. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1809.
214. Фрейдин А. С. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 82.
215. Ляшев К. Ф., Михайлюк Р. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1969, т. 12, № 7, с. 956.
216. Эрман В. Д. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1967, с. 100.
217. Шмурак И. Л. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1963.
218. Вейлер С. Я., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1945, т. 49, с. 354.
219. Бут Г. С., Горшков В. С. Труды ВНИИ новых строит. материалов, 1971, вып. 29, с. 88.

220. Ренер Дж. В кн.: Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. М., «Химия», 1968, с. 141.
221. Калинин М. М., Карливан В. П., Тилтиня И. П. В кн.: Модификация полимерных материалов. Т. 2. Рига, «Зинатне», 1969, с. 14.
222. Калинин М. М., Карливан В. П. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, с. 2395.
223. Гейтельбаум Б. Я., Анашина Н. П. Усп. хим., 1967, т. 35, № 1, с. 142.
224. Усков А. И. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 217.
225. Скуратов С. М. Коллоидн. ж., 1947, т. 9, с. 133.
226. Дыльков М. С., Санжаровский А. Т., Зубов П. И. ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 380.
227. Евминов С. С. Кандидатская диссертация. ИФХ АН СССР, 1967.
228. Кривопап Б. А. В кн.: Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1969, с. 159.
229. Эндрюс Л., Кифер Р. Молекулярные комплексы в органической химии. М., «Мир», 1967. 208 с.
230. Гурьянова Е. Н., Голдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М., «Химия», 1973. 400 с.
231. Волькенштейн Ф. Ф. В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М., «Мир», 1969, с. 49.
232. Киселев В. Ф. В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках. Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М., «Мир», 1969, с. 159.
233. Климович В. М. и др. В кн.: Адсорбция и адсорбенты. Под ред. Н. Д. Стражеско. Киев, «Наукова думка», 1972, вып. 1, с. 89.
234. Берлин А. А. и др. Химия полисопряженных систем. М., «Химия», 1972. 272 с.
235. Берлин А. А. и др. «Механика полимеров», 1973, № 2, с. 365.

## Глава II

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА ЯВЛЕНИЙ АДГЕЗИИ

Адгезия — сложный комплекс физико-химических явлений, в основе которых лежит молекулярное взаимодействие приведенных в контакт разнородных материалов. Это взаимодействие вызывает уменьшение свободной энергии системы. Опираясь такими термодинамическими понятиями, как свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение, можно описать некоторые этапы адгезионного взаимодействия, например смачивание адгезивом поверхности субстрата. Разумеется, смачивание — это также проявление молекулярных сил, проявление средства адгезива к субстрату. Изучение смачивания представляет интерес в том отношении, что позволяет выявить средство адгезива к субстрату, сравнивать молекулярные силы, действующие в различных системах адгезив — субстрат. Поэтому большой интерес проявляется к термодинамическому аспекту адгезионного взаимодействия. Прежде чем перейти к рассмотрению этой стороны

явления адгезии, необходимо рассмотреть основное свойство поверхности — поверхностную энергию. В данной главе будут рассмотрены методы измерения поверхностной энергии субстратов различной природы и приведены значения этих величин.

### Поверхностная энергия неорганических субстратов

Избыток энергии в поверхностном слое, отнесенный к единице поверхности и обусловленный различием межмолекулярных взаимодействий в обеих фазах, называется удельной поверхностной энергией [1, с. 18; 2; 3] или, для краткости, просто поверхностной энергией  $\gamma$ . Поверхностную энергию часто определяют как работу в изотермическом обратимом процессе образования единицы площади поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз, которая совершается против молекулярных сил сцепления [1—7]. Согласно уравнению Гиббса—Гельмгольца [2] поверхностная энергия (точнее, свободная удельная поверхностная энергия  $\gamma$ ) является составляющей полной удельной поверхностной энергии  $U$ :

$$U = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T} \quad (11.1)$$

где  $T \frac{\partial \gamma}{\partial T}$  — теплота образования единицы поверхности.

Работа при образовании новой поверхности затрачивается не только на преодоление сил молекулярного притяжения, но и на изменение плотности вещества в поверхностном слое [8, 9]. При определении общей поверхности энергии  $U_{об}$  должен быть учтен этот факт [1]:

$$U_{об} = U + \mu \Gamma \quad (11.2)$$

где  $\mu$  — химический потенциал;  $\Gamma$  — поверхностное уплотнение вещества — адсорбция.

Здесь уместно отметить еще одно обстоятельство. Если для жидкостей нет оснований рассматривать поверхностный слой как упругую растянутую пленку и термин «поверхностное натяжение» является просто удобным эквивалентом понятия поверхностной энергии [6], то в твердых телах поверхностный слой действительно может находиться в напряженном состоянии. Следовательно, поверхностная энергия твердого тела в отличие от поверхностного натяжения жидкости вряд ли является равновесной величиной. Эта величина зависит от предыстории поверхности, особенностей ее формирования, может быть различной в различных точках поверхности, и в ряде случаев эту величину следует рассматривать как усредненную. Напряжения в поверхностном слое твердых тел компенсируются напряжениями в их объеме или внешними силами [9, 10].

В более общем виде поверхностную энергию следует рассматривать как тензорную величину [11, 12]. Наиболее наглядно

эта особенность проявляется в зависимости поверхностной энергии полимера от степени его ориентации, что приводит к анизотропии смачивания. Для любой поверхности связь между поверхностной энергией  $\gamma$  и поверхностным натяжением  $\sigma$  можно выразить известным соотношением [14]:

$$\gamma = \sigma + S \frac{\partial \sigma}{\partial S} \quad (11.3)$$

где  $S$  — площадь поверхности.

Для жидкостей равновесная плотность в приповерхностном слое устанавливается практически мгновенно, так что  $\frac{\partial \sigma}{\partial S} = 0$ . Поэтому различия между  $\gamma$  и  $\sigma$  для жидкостей практически отсутствуют.

Несмотря на большое разнообразие методов измерения поверхностной энергии твердых тел, до сих пор нет достаточно надежного, теоретически строгого способа характеристики этой величины. Правда, в последние годы в решении этой проблемы наметился определенный сдвиг. Для измерения поверхностной энергии металлов нашел применение метод [22, 23, 26—35] «пулевой ползучести», предложенный Тамманом [24]. Сущность метода заключается в следующем. При высокой температуре под влиянием сил поверхностного натяжения форма твердого тела должна изменяться в направлении уменьшения поверхностной энергии. Например, образец в виде фольги или проволоки стремится сократиться по длине. Этот же образец под действием внешней растягивающей нагрузки удлиняется вследствие вязкого течения. При определенном соотношении поверхностной энергии и внешней нагрузки образец сохраняет свою первоначальную длину — ползучесть устраняется. Образцы для измерения поверхностной энергии этим методом имеют, как правило, форму фольги или проволоки. Аналогичный способ применяли для измерения поверхностной энергии стекла [36, 37]. При нагревании свободно висящей стеклянной нити под действием силы поверхностного натяжения происходит ее стягивание. Определение значения стягивания дает возможность оценить поверхностную энергию. Поверхностная энергия металлов и некоторых других тел имеет отрицательный температурный коэффициент, т. е. с понижением температуры их поверхностная энергия возрастает. В определенном интервале температур зависимость  $\gamma = f(T)$  аппроксимируется прямой линией [1], что дает возможность экстраполяцией определять поверхностную энергию при более низкой температуре.

Имеются работы, в которых установлена связь между поверхностной энергией твердого тела  $\gamma_t$  и расплава  $\gamma_{ж}$  [38—40]. Так, установлено [39], что при затвердевании металлов свободная поверхностная энергия увеличивается на  $1/3$ . Более вероятным является увеличение  $\gamma_t$  на 10—15% [40]. В ряде случаев экстра-

поляцией можно определить поверхностную энергию твердого тела при комнатной температуре, располагая данными о поверхностном натяжении расплавов. Например, таким путем можно определить значение поверхностной энергии хлорида натрия при комнатной температуре; оно составляет  $125 \text{ эрг/см}^2$ , что довольно близко к теоретическому значению, полученному расчетным путем [4]. Однако для большинства систем такая экстраполяция в область низких температур неприемлема.

Большая группа методов измерения поверхностной энергии твердых тел основана на измерении некоторых механических характеристик. Этими методами широко пользуются для оценки поверхностной энергии минералов, галогенидов щелочных металлов и других хрупких образцов [4, 41]. Из этой группы наиболее распространены методы шлифования, сверления, царапания, метод затухающих колебаний.

К методам оценки поверхностной энергии твердых тел относятся и методы, основанные на измерении энергии разрушения: методы раскалывания, трещин, расщепления [4, с. 9]. Методом раскалывания оказалось возможным оценить значение поверхностной энергии кристаллов хлорида натрия и некоторых других галогенидов щелочных металлов, причем экспериментальное значение оказалось близким к теоретическому. Несмотря на то что в этих методах практически невозможно контролировать долю энергии, которая затрачивается на пластическую деформацию кристаллов и выделяется в форме тепла, методами разрушения, особенно при низких температурах, можно получить вполне надежные результаты [42, 43]. Известны опыты по расщеплению слюды [4, 44—46]. Оказалось, что в вакууме расщепление слюды по плоскости спайности происходит практически обратимо: если под отщепленный листочек слюды ввести клин, а затем удалить его, при повторном эксперименте на отщепление затрачивается такая же работа, как и в первом случае. По значению этой работы можно рассчитать поверхностную энергию слюды. Этим методом измеряли поверхностную энергию и некоторых других тел [47].

Поверхностную энергию стекла также измеряют методом трещин. Этот метод заключается в том, что на образце делают сквозную, но не доходящую до краев трещину. Затем образец растягивают перпендикулярно трещине и определяют то критическое напряжение, при котором начинается рост трещины. Из значения этого напряжения вычисляют поверхностную энергию [4, 48]. Следует еще раз подчеркнуть, что при всех механических методах измерения поверхностной энергии твердых тел часть энергии расходуется на неупругие деформации, трение и другие побочные явления, необратимо переходя в теплоту. Это необходимо иметь в виду при анализе экспериментальных данных.

Существует несколько методов измерения поверхностной энергии при помощи растворения. Один из методов основан на предположении Оствальда о том, что растворимость твердых



сферических частиц зависит от кривизны их поверхности так же, как и давление насыщенных паров на искривленной поверхностью жидкости [4, с. 193; 7]. Следовательно, с увеличением степени дисперсности (уменьшением радиуса кривизны) растворимость должна возрастать, и это дает возможность определить поверхностную энергию из зависимости растворимости от размеров частиц. Однако оказалось, что этот метод также приводит к большим ошибкам, поскольку весьма трудно измерить суммарную поверхность частиц. При измельчении кристаллических тел происходит изменение их структуры, особенно в поверхностном слое, который может быть полностью аморфизован. Кроме того, в этом методе нельзя учесть различие поверхностных энергий разных граней кристаллов. Наконец, внутренние напряжения, возникающие в частицах тела при его диспергировании, существенно влияют на растворимость. Поэтому определение поверхностной энергии на основании данных о теплоте растворения измельченного тела также приводит к получению весьма неопределенных значений [4, 7].

Известно несколько методов измерения поверхностной энергии, связанных с кристаллизацией и зародышеобразованием при кристаллизации [14, 49—51]. Рост кристаллов из газовой фазы в ряде случаев имеет слоисто-спиральный характер, и при этом скорость перемещения изолированной ступени определяется кривизной ступени и поверхностной энергией. Измерив равновесный радиус «критического зародыша» при фиксированном значении давления паров, можно рассчитать поверхностную энергию [14]. На этом же принципе основано измерение поверхностной энергии твердых тел по релаксационным явлениям, например по кинетике залечивания царапин [14, 52, 53].

В пористом твердом теле при высокой температуре происходит коалесценция пор, что дает возможность по временной зависимости среднего размера пор рассчитать поверхностную энергию [14]. Известен способ измерения поверхностной энергии по результатам наблюдения равновесия между твердой и жидкой фазами одного и того же материала. В данном случае экспериментально измеряют межфазную поверхностную энергию  $\gamma_{тж}$ , а затем, зная  $\gamma_{ж}$ , рассчитывают  $\gamma_{т}$ . Принцип измерения  $\gamma_{тж}$  основан на зависимости температуры равновесия в системе твердое тело — расплав от радиуса кривизны поверхности раздела в конечном зазоре между двумя пластинами [14, 31, 54, 55].

Несомненный интерес представляет метод измерения поверхностной энергии твердых тел по результатам изучения равновесия трех фаз — твердой, жидкой и газообразной. Следует помнить, что попытки определить поверхностную энергию твердых тел с помощью смачивания предпринимались неоднократно. В качестве примера можно сослаться на метод Антонова [56], суть которого заключается в следующем. В трубку, сделанную из вещества, поверхностную энергию которого измеряют, нали-

вают жидкость, содержащую поверхностно-активное вещество. Изменяя поверхностное натяжение жидкости при помощи ПАВ, добиваются инверсии смачивания — превращения вогнутого мениска жидкости в выпуклый. В момент, когда мениск оказывается плоским, согласно [56] поверхностное натяжение жидкости  $\gamma_{ж}$  численно равно поверхностной энергии твердого тела  $\gamma_{т}$ . Но в действительности, на основании равенства Юнга

$$\gamma_{т} = \gamma_{тж} + \gamma_{ж} \cos \varphi \quad (II.4)$$

При  $\cos \varphi = 0$  ( $\varphi = 90^\circ$ )  $\gamma_{т} = \gamma_{тж}$ , т. е. условия образования плоского мениска указывают на равенство поверхностной энергии твердого тела межфазному поверхностному натяжению на границе твердое тело — жидкость ( $\gamma_{тж}$ ), и приравнивать  $\gamma_{т} = \gamma_{ж}$ , как это делает Антонов, нет никаких оснований [4, 57]. Тем не менее попытки определить поверхностную энергию твердого тела по результатам смачивания предпринимаются и в настоящее время [58—60], поскольку такой путь кажется весьма привлекательным. Однако некоторые авторы полагают, что надежда решить проблему таким способом иллюзорна.

Большинство методов измерения поверхностной энергии по смачиванию применяется для полимеров и будут рассмотрены ниже. Здесь же кроме упомянутого метода Антонова назовем еще предложенный в работе [58], основанный на измерении углов смачивания. Анализ состояния равновесия в тройной системе приводит согласно [58] к зависимости следующего вида:

$$\gamma_{т} = \gamma_{ж} \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi} \quad (II.5)$$

При  $\varphi = 90^\circ$  это уравнение совпадает с условием Антонова. Однако практического применения эта простая зависимость, по-видимому, не нашла. Так называемый метод «нейтральной капли» — еще один из вариантов решения проблемы измерения поверхностной энергии по результатам смачивания. Этот метод заключается в изучении формы капли (например, капли расплава металла) на поверхности твердого тела [14, 40, 61, 62]. Предполагается, что расплав не взаимодействует с подложкой (капля «нейтральна»). Установление равновесия в этой системе сопровождается появлением на подложке под каплей жидкости прогиба — ямки. Необходимые для определения  $\varphi_{т}$  значения углов  $\alpha$  и  $\beta$  рассчитывают по высоте  $h_1$  и углублению  $h_2$  капли и по диаметру лунки  $L$  (рис. II.4). Сравнение значения поверхностной энергии кристаллов хлорида натрия, полученного этим методом [40] (266 эрг/см<sup>2</sup>), со значениями, полученными другими методами [4] (150—300 эрг/см<sup>2</sup>), свидетельствует о перспективности метода «нейтральной капли».

Иногда можно рассчитать межфазную поверхностную энергию  $\gamma_{тж}$  по результатам изучения флотации мелких частиц на межфазной поверхности [63, 64].

В основе расчетных методов лежат различные эмпирические, полуэмпирические и аналитические зависимости между поверхностной энергией и некоторыми физико-химическими параметрами. Так, установлены зависимости между поверхностной энергией, плотностью, атомным радиусом, теплоемкостью, скоростью звука, энергией решетки, энергией активации диффузии, коэффициентом теплового расширения и другими свойствами твердых тел [1, 4, 38, 65—74]. Одна из первых попыток установить связь между поверхностной энергией и другими термодинамическими характеристиками принадлежит Стефану [1, 75]:

$$\gamma = \frac{Q}{N_A^{1/3} V_m^{2/3}} \quad (II.6)$$

где  $Q$  — теплота испарения;  $N_A$  — число Авогадро;  $V_m$  — атомный объем.

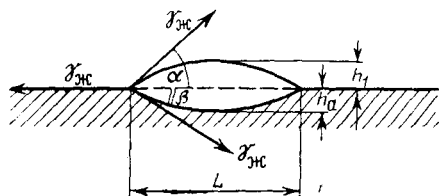


Рис. II.1. «Нейтральная» капля на поверхности металла.

Сравнение результатов, полученных по формуле (II.6), с экспериментальными значениями поверхностной энергии, как правило, не обнаруживает удовлетворительного совпадения [1].

Установлена зависимость поверхностной энергии твердых тел от поверхностного натяжения их расплавов, теплоты испарения, сублимации, плавления и плотности [76, 77]. В качестве примера можно привести зависимость

$$\gamma_T = \gamma_{ж} \left( \frac{\rho_T}{\rho_{ж}} \right)^{2/3} \frac{Q_c}{Q_{и}} \quad (II.7)$$

где  $\gamma_{ж}$  — поверхностное натяжение расплава [27, 32, 77, 78];  $\rho_{ж}$  — плотность расплава;  $\rho_T$  — плотность металла;  $Q_c$  — теплота сублимации;  $Q_{и}$  — теплота испарения.

Эта зависимость широко применяется для оценки поверхностной энергии металлов при высокой температуре (близкой к температуре плавления).

Известно, что самой низкой поверхностной энергией обладают щелочноземельные металлы, а самой высокой — металлы подгруппы платины и хрома. При сопоставлении поверхностной энергии металлов разных групп выявляется четкая периодичность [79—81] в зависимости от порядкового номера в таблице Менделеева. Оказалось, что поверхностная энергия, так же как и другие свойства, например плотность и величина, обратная сжимаемости, являются периодическими функциями атомного номера. Экстремальные области указанных свойств приходятся на одни и те же группы элементов, причем максимальные значения возрастают с увеличением атомного номера [80]. Эти наблюдения позволяют ориентировочно определять поверхностную энергию элементов, не изученных экспериментально, и, кроме того, подтверждают существование связи между поверхностными и объем-

ными свойствами тел [80]. Используя представления о закономерностях образования из изолированных атомов конденсированного тела и разделений при этом валентных электронов на локализованные и нелокализованные, можно объяснить [81] наблюдаемую периодичность в изменении поверхностной энергии.

В табл. II.1 приведены в качестве примера значения поверхностной энергии твердых тел неорганической природы. При анализе этих данных необходимо иметь в виду, что все значения поверхностной энергии металлов относятся к высокой температуре, близкой к соответствующим температурам плавления. Проведение экспериментов при таких температурах сопряжено с трудностями, которые усугубляются высокой химической активностью металла. Вследствие этого данные о поверхностной энергии металлов, полученные разными авторами, различаются на десятки, а иногда и сотни эрг/см<sup>2</sup>. Значения поверхностной энергии металлов обычно определяют в инертной среде. На воздухе

Таблица II.1. Поверхностная энергия некоторых тел неорганической природы

Твердое тело	Поверхностная энергия, эрг/см <sup>2</sup>	Метод определения поверхностной энергии	Литературная ссылка
Вольфрам	2900	Эмиссионная микроскопия	27
Платина	2340	По скорости поверхностной релаксации	27
Железо	1910	Метод нулевой ползучести	27
( $\delta$ - и $\gamma$ -формы)	2170		
Никель	1820	То же	27
Золото	1780	»	27
Медь	1710	»	27
Серебро	1140	»	27
Олово	685	»	27
Цинк	860	Расчет по формуле (II.7)	76
Магний	623	То же	76
Алюминий	570	»	76
Свинец	496	»	76
Алмаз	9100	Расчет	74
Рубин	2130	Метод взаимного шлифования	78
Кремний	2085	Расчет	74
Корунд	1550	»	4
Топаз	1380	»	4
Кварц	780	»	4
Полевой шпат	358	»	4
Хлорид натрия	300	Метод раскалывания	4
Оптические стекла различных марок	250	Метод взаимного шлифования	78
Апатит	186	То же	4
Флюорит	146	»	4
Окись алюминия	680	По форме капли	86
Окись титана	380	То же	86
Окись железа	400	»	86
Окись вольфрама	100	»	86

все металлы, кроме золота, покрываются пленкой окислов, что приводит к существенному снижению поверхностной энергии [82—84]. Так, поверхностная энергия серебра в атмосфере гелия составляет [82]  $1140 \text{ эрг/см}^2$ , а в атмосфере кислорода всего  $400 \text{ эрг/см}^2$ . Поверхностная энергия железа в среде кислорода снижается до  $800 \text{ эрг/см}^2$  [85]. Поверхностная энергия других металлов на воздухе также существенно ниже, чем в инертной среде; об этом можно судить по поверхностной энергии расплавов соответствующих окислов (см. табл. II.1).

Проблема изучения поверхностной энергии твердых тел как в методическом, так и в теоретическом аспекте привлекает внимание многих исследователей. Большой вклад в решение этих вопросов принадлежит советским исследователям Френкелю, Семенченко, Ребиндеру, Кузнецову, их ученикам и последователям. Более подробное изложение вопросов, касающихся поверхностной энергии твердых тел, можно найти в работах [1—8, 14, 39, 67—71, 87—93].

### Поверхностная энергия полимерных субстратов

Изучение поверхностной энергии полимеров оказывается задачей еще более сложной, чем изучение поверхностной энергии металлов и других неорганических материалов. Своеобразие и специфика свойств полимеров исключают применение многих рассмотренных выше методов для измерения их поверхностной энергии. Это относится прежде всего к механическим методам, методам, основанным на изучении кинетических явлений в кристаллических объектах, и к расчетным. Но количественная оценка поверхностной энергии полимерных субстратов представляет еще больший практический интерес, чем изучение этой характеристики применительно к неорганическим субстратам. Дело в том, что при сочетании полимерных адгезивов с полимерными субстратами соотношения поверхностных энергий оказываются подчас весьма близкими, и при формировании адгезионного контакта наряду с кинетическими факторами особую роль начинают играть термодинамические факторы. Практические вопросы адгезионной прочности могут быть решены только с учетом соотношений поверхностных энергий адгезива и субстрата. Поэтому ведутся интенсивные поиски методов количественной характеристики поверхностной энергии полимеров. Неоднократно предпринимались попытки определения  $\gamma$  путем экстраполяции к комнатной температуре температурной зависимости поверхностной энергии расплава (рис. II.2). Правомерность экстраполяции даже для аморфных полимеров может быть подвергнута сомнению [95—97]. Дело в том, что переход полимера из расплава в стеклообразное состояние связан с изменением энтропии, а проводя экстраполяцию температурной зависимости поверхностного натяжения расплава, исходят из предположения, что полимер в твердом состоянии

представляет собой переохлажденную жидкость. Это, несомненно, является упрощенным представлением. Тем не менее значения поверхностной энергии полимеров, полученные экстраполяцией, представляют определенный интерес и в ряде случаев совпадают с результатами, полученными другими методами. В табл. II.2 приведены значения  $\gamma$  для некоторых полимеров, определенные экстраполяцией температурной зависимости поверхностного натяжения расплавов [98—103] (первый столбец).

2. Известно, что свойства мономолекулярных слоев поверхностно-активных веществ на поверхности жидкости могут приближаться к свойствам объемной фазы [104]. На этом принципе основан предложенный в работах [97, 105, 106] метод измерения поверхностной энергии полимеров. Он заключается в определении концентрационной зависимости поверхностного натяжения жидкости, содержащей мономолекулярный слой исследуемого полимера, — в данном случае поверхностно-активного вещества. Было обнаружено, что поверхностное натяжение таких растворов при изменении концентрации ПАВ монотонно изменяется от  $\gamma$  растворителя до некоторого предельного значения, которое должно представлять собой  $\gamma_{\text{ПАВ}}$ , т. е. поверхностную энергию полимера. Это предположение было проверено экспериментально на олигодизтиленгликольадипинатах. Значения поверхностного натяжения этих жидких олигомеров, измеренные методом висючей капли и по концентрационной зависимости поверхностного натяжения растворов олигомеров, хорошо совпадали [97, 105].

В работе [107] по форме пузырька воздуха, находящегося в среде жидкой смолы, исследовали изменение поверхностной энергии в процессе отверждения смолы и образования твердого полимера. Этот метод, так же как и предыдущий, в котором полимер является поверхностно-активным веществом, не может рассматриваться в качестве универсального, но тем не менее благодаря безупречности в теоретическом отношении, а также простоте и удобству работы заслуживает внимания.

Большинство современных методов оценки поверхностной энергии полимеров основано на изучении равновесия в системе твердое тело — жидкость и, в частности, явления смачивания. Как известно, иногда межфазное поверхностное натяжение для двух жидкостей определяется правилом Антонова, в соответствии с которым межфазное поверхностное натяжение двух жидких фаз равно разности поверхностных натяжений каждой из фаз

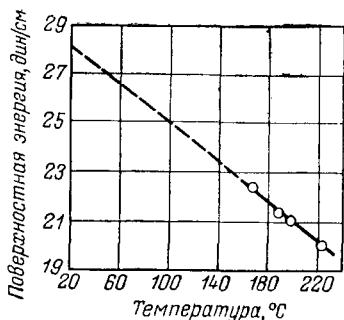


Рис. II.2. Температурная зависимость поверхностной энергии расплава полипропилена [103].

Таблица II.2. Поверхностная энергия полимеров

Полимер	Поверхностная энергия, эрг/см <sup>2</sup>						
	экстраполяция температурной зависимости $\gamma_{ж}$ расплава	расчет по формуле (II.22)	расчет по результатам смачивания двумя жидкостями	критическое поверхностное натяжение смачивания (по Цицману)	расчет по формуле (II.20)	расчет по формуле (II.27)	расчет по формуле (II.33)
Полигексафторпропилен	—	—	—	15	18	—	—
Полиэтилен	35,3	36,1	33,1	31	35	35	30
Полипропилен	29,6	—	—	29	—	34	28
Политетрафторэтилен	26	22,5	14	18,5	19,5	27	17
Политрифторхлорэтилен	31	30,1	27,5	31	30,8	—	—
Поливинилхлорид	—	41,9	41,5	40	—	—	36
Поливинилиденхлорид	—	45,4	45	40	—	—	—
Поливинилиденфторид	—	33,2	30,3	25	—	—	23
Поливинилфторид	—	38,4	36,7	28	—	49	41
Поливинилбутираль	—	—	—	24	—	—	—
Полидиметилсилоксан	20,6	—	—	24	—	—	—
Полистирол	—	42,6	42	34	44	45	—
Поливиниловый спирт	—	—	—	37	—	—	49
Полиметилметакрилат	—	41,2	40,2	39	—	46	53
Полиэтилентерефталат	—	42,1	41,3	43	—	53	44
Полигексаметиленадипнамид (найлон 6,6)	—	47,9	47,0	46	—	—	—
Полиакрилонитрил	—	—	—	44	—	58	39
Полихлоропрен	—	—	—	36	—	—	—
Эпоксидная смола	—	—	—	42	—	—	—
Карбаминоформальдегидная смола	—	—	—	61	—	—	—
Полиформальдегид	—	—	—	37	—	—	40

в отдельности [6, 109]. В работе [94] была сделана попытка распространить это правило на систему твердое тело — жидкость, допустив, что

$$\gamma_{тж} = |\gamma_t - \gamma_{ж}| \quad (II.8)$$

Тогда, используя равенство Юнга (II.4), можно получить простое выражение для значения поверхностной энергии твердого тела:

$$\gamma_t = \frac{1}{2} \gamma_{ж} (1 + \cos \phi) \quad (II.9)$$

Экспериментальная проверка этого выражения путем определения углов смачивания поверхности жидкостями с известным значением  $\gamma_{ж}$  привела к обнадеживающим результатам. Так, для воска была получена вполне разумная величина (около 27 эрг/см<sup>2</sup>), причем эта величина воспроизводилась в случае

различных жидкостей. Правда, многие системы не подчиняются правилу Антонова [110], что может быть вызвано возникновением водородных связей, частичной взаимной растворимостью, ориентацией молекул на межфазной поверхности и некоторыми другими причинами. Тем не менее уравнения типа (II.9) в принципе могут быть использованы для измерения поверхностной энергии твердого тела. Многочисленные исследования подтвердили это предположение. Из работ в этой области следует упомянуть в первую очередь предложенный Джирифалко и Гудом метод расчета поверхностной энергии [111]. Они исходили из известного уравнения Бертло для констант притяжения  $A$  двух молекул [111]:

$$\frac{A_{ab}}{(A_{aa}A_{bb})^{1/2}} = 1 \quad (\text{II.10})$$

По аналогии с равенством (II.10) была предложена константа, характеризующая данную систему и включающая значения энергии адгезии и когезии для двух фаз:

$$\Phi = \frac{\Delta F_{12}}{(\Delta F_1 \Delta F_2)^{1/2}} \quad (\text{II.11})$$

где  $\Delta F_{12}$  — адгезия между фазами 1 и 2;  $\Delta F_{12} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2$ ;  $\Delta F_1$  и  $\Delta F_2$  — энергия когезии соответствующих фаз ( $\Delta F_1 = 2\gamma_1$ ;  $\Delta F_2 = 2\gamma_2$ ).

Тогда для межфазной энергии имеем:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi (\gamma_1 \gamma_2)^{1/2}$$

Опираясь на развитый в работе [113] статистический подход к оценке взаимодействия между двумя фазами, Джирифалко и Гуд нашли выражение для параметра  $\Phi$  [111]:

$$\Phi = \frac{4V_1^{1/3} V_2^{1/3}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \quad (\text{II.12})$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — молекулярные объемы.

Значения  $\Phi$ , полученные расчетом по формуле (II.12), оказались в хорошем соответствии со значениями, вычисленными по данным эксперимента для системы двух жидкостей на основании выражения (II.11). Рассчитанное по формуле (II.11) значение межфазной поверхностной энергии для границы раздела двух жидкостей удовлетворительно совпадает с экспериментальным. На этом основании предложенный в работе [111] подход был применен [114] для измерения поверхностной энергии.

Располагая значением теплоты смачивания  $\Delta H$  данного твердого тела и значением параметра  $\Phi$ , можно [114] определить поверхностную энергию твердого тела:

$$\gamma_T = \frac{(\gamma_{ж} - \Delta H)^2}{4\gamma_{ж}\Phi^2} \quad (\text{II.13})$$



Другой способ расчета поверхностной энергии твердого тела на основании развитого Гудом и Джирифалко подхода заключается в применении выражения, полученного из (II.14) с учетом равенства Юнга:

$$\cos \varphi = 2\Phi (\gamma_T / \gamma_{ж})^{1/2} - 1 \quad (\text{II.14})$$

Более универсальными являются выражения, учитывающие адсорбцию паров на поверхности твердого тела [115]:

$$\cos \varphi = 2\Phi \left( \frac{\gamma_T}{\gamma_{ж}} \right)^{1/2} - \frac{\pi}{\gamma_{ж}} \quad (\text{II.15})$$

$$\gamma_T = \frac{[\gamma_{ж} (1 + \cos \varphi) + \pi]^2}{4\gamma_{ж}\Phi^2} \quad (\text{II.16})$$

где  $\pi$  — поверхностное давление пленки адсорбированных на твердом теле паров.

$$\pi = \gamma_T - \gamma_T^*$$

где  $\gamma_T^*$  — свободная поверхностная энергия твердого тела в атмосфере паров или газов.

Рассчитанное по уравнению (II.15) значение поверхностной энергии политетрафторэтилена составило 24 эрг/см<sup>2</sup>, что близко к значениям, полученным другими методами (см. табл. II.2).

Дальнейшее развитие этого направления исследований связано с работами Фаукса. Полагая, что на поверхности твердого тела выполняются принципы аддитивного и независимого действия межмолекулярных сил, Фаукс предложил [116] рассматривать поверхностную энергию тела как сумму слагаемых:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h \quad (\text{II.17})$$

где  $\gamma^d$  и  $\gamma^h$  — компоненты поверхностной энергии, обусловленные соответственно действием дисперсионных сил и водородных связей.

Для межфазной поверхностной энергии подобный подход приводит к выражению

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - 2(\gamma_1^h \gamma_2^h)^{1/2} \quad (\text{II.18})$$

В частном случае для системы твердое тело — неполярная жидкость (например, насыщенные углеводороды), пренебрегая величиной  $\gamma^h$ , имеем:

$$\gamma_{Tж} = \gamma_T + \gamma_{ж} - \sqrt{\gamma_T^d \gamma_{ж}^d} \quad (\text{II.19})$$

Комбинируя это выражение с равенством Юнга и принимая, что  $\pi = 0$ , получим:

$$\cos \varphi = 2 \frac{(\gamma_T^d \gamma_{ж}^d)^{1/2}}{\gamma_{ж}} - 1 \quad (\text{II.20})$$

Для многих жидкостей компоненты  $\gamma_{ж}^d$  и  $\gamma_{ж}^h$  известны, и поэтому уравнение (II.20) может быть использовано для расчета  $\gamma_T^d$  по результатам измерения  $\cos \varphi$ .

В системе координат  $\cos \varphi - \sqrt{\Phi_{\text{ж}}^d}/\gamma$  получается прямая линия с наклоном  $2\sqrt{\gamma^d}$ . Рассчитанные таким образом значения  $\gamma_{\text{T}}^d$  в некоторых случаях близки к значениям  $\gamma_{\text{T}}$ , полученным для тех же полимеров другими методами (см. табл. II.2).

Когда пренебрежение величиной  $\pi$  недопустимо, выражение (II.20) приобретает вид

$$\cos \varphi = 2 \frac{(\gamma_{\text{T}}^d \gamma_{\text{ж}}^d)^{1/2}}{\gamma_{\text{ж}}} - \frac{\pi}{\gamma_{\text{ж}}} - 1 \quad (\text{II.21})$$

Для системы графит — вода с учетом поправки на адсорбцию было получено значение  $\gamma_{\text{T}}^d$  [116], составляющее 109 эрг/см<sup>2</sup>, что хорошо совпадает со значениями, рассчитанными по теплотам адсорбции и смачивания.

Предложенный Фауксом подход нашел широкое применение и дальнейшее развитие в работах других исследователей [101, 117—120], хотя некоторые авторы критикуют [96] взгляды Фаукса. В работе [101] предпринято уточнение уравнения Фаукса. Взамен компонентов  $\gamma_1^d$ ,  $\gamma_2^d$ ,  $\gamma_1^h$  и  $\gamma_2^h$  в формулу (II.18) предложено ввести величины

$$\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} \text{ и } \frac{\gamma_1^h \gamma_2^h}{\gamma_1^h + \gamma_2^h}$$

В конечном виде уравнение для величины  $\gamma_{12}$  приобретает вид [101]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - 4 \frac{\gamma_1^h \gamma_2^h}{\gamma_1^h + \gamma_2^h} \quad (\text{II.22})$$

Рассчитанные по этому уравнению значения поверхностной энергии некоторых полимеров приведены в табл. II.2.

Интересная попытка измерения поверхностной энергии полимеров по результатам изучения смачивания описана в работе [118]. Для расчета  $\gamma_{\text{T}}$  применялось уравнение Фаукса (II.18), однако эксперимент проводился с двумя жидкостями, что давало возможность определить компоненты  $\gamma_{\text{T}}^d$  и  $\gamma_{\text{T}}^h$ . Полученные таким путем значения  $\gamma_{\text{T}}$  приведены в табл. II.2. Как следует из анализа приведенных данных, значения  $\gamma_{\text{T}}$ , вычисленные этим способом, оказались близкими к значениям, рассчитанным по формуле (II.22). Исключение составляет  $\gamma_{\text{T}}$  для политетрафторэтилена. Более достоверной следует считать  $\gamma_{\text{T}} \approx 20\text{—}22$  эрг/см<sup>2</sup>, что ближе к значениям, полученным другими методами.

Из экспериментальных методов измерения поверхностной энергии твердых тел по данным смачивания следует обратить внимание на предложенный в работе [121]. Жидкость помещают в резервуар, представляющий собой трехгранную пирамиду из пластин исследуемого вещества. Анализ условий равновесия позволяет написать систему уравнений, решение которых дает искомую величину  $\gamma_{\text{T}}$ . К сожалению, практического применения этот остроумный метод, очевидно, не нашел.

Для измерения поверхностной энергии твердых тел по данным смачивания в работах [122—124] применяли зависимость

$$\cos \varphi = \frac{(0,015\gamma_T - 2) \sqrt{\gamma_T \gamma_{ж}} + \gamma_{ж}}{\gamma_{ж} (0,015 \sqrt{\gamma_{ж} \gamma_T} - 1)} \quad (\text{II.23})$$

Зависимость рассчитанного по формуле (II.23) значения  $\gamma_T$  для политетрафторэтилена от длины цепи смачивающей жидкости изображается кривой с насыщением. Предел, к которому стремится  $\gamma_T$ , составляет 20 эрг/см<sup>2</sup>, что хорошо согласуется с результатами измерения  $\gamma_T$  для политетрафторэтилена другими методами (см. табл. II.2).

Однако зависимость (II.23) в работе [96] подвергнута критике. Дискуссия по этому поводу приведена в [125].

В числе методов, основанных на смачивании, широко известен предложенный Цисманом метод оценки поверхностной энергии. Сущность его заключается в экспериментальном изучении зависимости  $\cos \varphi$  от  $\gamma_{ж}$ . По наблюдениям Цисмана, в некоторых случаях имеет место линейная зависимость между этими величинами [126], что дает возможность экстраполяцией к значению  $\cos \varphi = 1$  определить значение  $\gamma_{ж}$  той жидкости, которая образует нулевой угол смачивания на данной твердой поверхности (рис. II.3). Это значение  $\gamma_{ж}$ , при котором  $\cos \varphi = 1$ , было названо «критическим поверхностным натяжением смачивания»  $\gamma_k$ . В этом случае

$$\gamma_T = \gamma_k + \gamma_{Tж} + \pi \quad (\text{II.24})$$

Полагая, что  $\gamma_{Tж} \approx 0$  и  $\pi \approx 0$ , имеем:

$$\gamma_{T0} \approx \gamma_T \approx \gamma_k$$

В работах [126—128]  $\gamma_k$  рассматривали как условную величину, качественно характеризующую поверхностную энергию твердого тела. Так, оказалось, что в сополимерах тетрафторэтилена с гексафторпропиленом значение  $\gamma_k$  уменьшается при повышении содержания групп  $\text{CF}_3$  [128]. Некоторыми исследователями были предприняты попытки использовать параметр  $\gamma_k$  для количественной оценки поверхностной энергии [129—148]. Так, полагая [131], что  $\gamma_k = \gamma_T / \Phi^2$ , можно, когда  $0,8 < \Phi < 1$ , принять [130]

$\gamma_k \approx \gamma_T$ . Уместно заметить, что сам Цисман не придавал величине  $\gamma_k$  такого определенного значения и не ставил знак равенства между  $\gamma_T$  и  $\gamma_k$ , считая желательным для оценки поверхностной энергии твердого тела применять более строгую характеристику.

В настоящее время  $\gamma_k$  измерены для многих органических полимеров. Некоторые из приведенных в литературе [128, 132—136, 149—151] значений  $\gamma_k$  даны в табл. II.2. При помощи предложенной Цисманом методики была обнаружена анизотропия поверхностной энергии деформированных полимеров [11, 148]. Как видно из данных рис. II.4, одноосная деформация бутадиен-акрилонитрильного сополимера СКН-18 сопровождается смещением линейной зависимости  $\cos \varphi - \gamma_k$ . Рассчитанное по этим

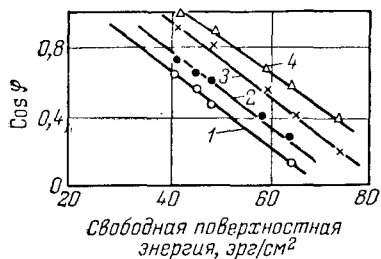


Рис. II.4. Зависимость [11]  $\cos \varphi$  от свободной поверхностной энергии (в направлении ориентации) для одноосно деформированного каучука СКН-18. Растяжение 0 (1), 20 (2), 80 (3) и 140% (4).

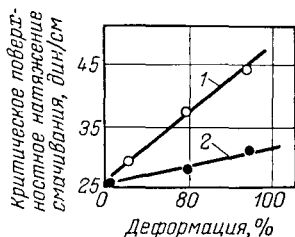


Рис. II.5. Зависимость критического поверхностного натяжения смачивания [11] каучука СКН-18 в направлении ориентации (1) и в перпендикулярном направлении (2) от деформации.

данным значение критического поверхностного натяжения СКН-18 в направлении ориентации возрастает с 25 до 40 эрг/см<sup>2</sup>, а в перпендикулярном направлении до 30 эрг/см<sup>2</sup> (рис. II.5). В случае полиэтилена и полиметилметакрилата вытяжка на 150% приводит к возрастанию  $\gamma_k$  в направлении ориентации с 31 и 39 до 37 и 46 эрг/см<sup>2</sup> соответственно [148]. Имеются попытки применить метод Цисмана для оценки поверхностной энергии не только полимеров, но и тел неорганической природы. Так, с помощью расплавленных металлов измеряли  $\gamma_k$  сапфира [188]. Найденное значение  $\gamma_k$  оказалось близким к значению, измеренному другими методами.

Исследования, связанные с применением предложенной Цисманом методики, развиваются в различных направлениях. Расширяется круг изучаемых объектов и уточняются некоторые методические вопросы [108, 112]. Большое внимание, в частности, уделяется выбору смачивающих жидкостей [126—128, 144, 152, 153], более рациональной обработке экспериментальных данных. Например, предложено [95, 154, 155] определять  $\gamma_k$  из зависимости  $\gamma_j \cos \varphi - \gamma_j$ . В этом случае независимо от природы

смачивающей жидкости все экспериментальные точки ложатся на одну кривую. Предел  $\beta$ , к которому стремится произведение  $\gamma_{\text{ж}} \cos \varphi$  при  $\varphi \rightarrow 0$ , авторы предлагают считать равным  $\gamma_{\text{т}}$

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \gamma_{\text{ж}} \cos \varphi = \beta = \gamma_{\text{т}} \quad (\text{II.25})$$

поскольку в этих условиях, по мнению авторов,  $\lim_{\varphi \rightarrow 0} \gamma_{\text{тж}} = 0$ .

Некоторые исследователи по результатам определения углов смачивания строят зависимость  $\cos \varphi - 1/\gamma_{\text{ж}}$  [144, 156]. Экспериментальные данные о смачивании можно представлять в виде зависимости [144, 157]

$$\cos \varphi / \Phi - \sqrt{\gamma_{\text{ж}}}$$

Несмотря на то, что работы по предложенной Цисманом методике измерения  $\gamma_{\text{к}}$  ведутся довольно широко, это направление подвергается критике [96, 97, 158]. В частности, отмечают, что измерение углов смачивания сопряжено с методическими трудностями. На этом основании делают вывод о недостоверности экспериментального измерения  $\gamma_{\text{к}}$  [96]. Действительно, в силу ряда причин, которые более подробно рассмотрены при обсуждении методов изучения смачивания, измерение истинных равновесных значений углов смачивания — задача достаточно сложная. Однако из этого не следует, что угол смачивания — величина неопределенная. При известном навыке и учете ряда методических требований может быть достигнута достаточно хорошая воспроизводимость результатов, так что данное возражение не является принципиальным. Более серьезное возражение относится к вопросу о величине  $\gamma_{\text{тж}}$ . При измерении  $\gamma_{\text{к}}$  по методу Цисмана  $\gamma_{\text{тж}}$  определить экспериментально нельзя. Предположение о том, что  $\gamma_{\text{тж}} \approx 0$ , по мнению некоторых авторов, сомнительно. Уместно напомнить, что значение межфазной поверхностной энергии в ряде случаев может быть измерено экспериментально. Так, значение  $\gamma_{\text{тж}}$  для системы металл — собственный расплав лежит в пределах от нескольких эрг/см<sup>2</sup> до нескольких десятков эрг/см<sup>2</sup> [76, 159, 160], т. е. в 10—20 раз меньше, чем  $\gamma_{\text{т}}$  при той же температуре. Весьма мало и значение межфазной поверхностной энергии для системы жидкость — жидкость.

Выполненные в последнее время измерения поверхностной энергии на границе раздела двух расплавов полимеров показывают, что это значение составляет 0,5—7 эрг/см<sup>2</sup>. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что в системе полимер — смачивающая жидкость при условии  $\cos \varphi \rightarrow 0$  межфазная поверхностная энергия невелика и в ряде случаев может быть принята равной нулю. Но это упрощение чревато определенной опасностью. При меньших значениях  $\gamma_{\text{т}}$  пренебрежение величиной  $\gamma_{\text{тж}}$ , составляющей несколько эрг/см<sup>2</sup>, может привести к ошибке в оценке поверхностной энергии твердого тела на несколько десятков процентов, так что критика принимаемого Цисманом

и его последователями упрощения ( $\gamma_{тж} = 0$ ) с вытекающим отсюда выводом  $\gamma_t = \gamma_k$  в достаточной степени обоснована, хотя и не всегда одинаково справедлива. В ряде случаев допущение  $\gamma_{тж} = 0$  вполне оправдано.

Несколько слов о параметре  $\pi$ . Необходимость учета адсорбции паров при измерении поверхностной энергии твердого тела не подлежит сомнению. В табл. II.3 приведены значения  $\pi$  для различных сочетаний жидкость — твердое тело [149, 150]. Как видно из этих данных, иногда эта величина оказывается соизмеримой с адгезией. Однако для субстратов полимерной природы величиной  $\pi$  часто пренебрегают. Возможно, что  $\pi$  действительно составляет для этих материалов всего несколько эрг/см<sup>2</sup>. Но такое пренебрежение может привести, как и пренебрежение величиной  $\gamma_{тж}$ , к существенным ошибкам в оценке поверхностной энергии твердого тела, поэтому формально нет оснований без соответствующих данных полагать  $\pi = 0$  [96]. Но имеются и убедительные доказательства того, что величина  $\pi$  иногда действительно пренебрежимо мала [162]. Так, при изучении зависимости адсорбции на политетрафторэтилене от длины цепи было найдено [163], что  $\pi$  линейно уменьшается с ростом цепи и становится, например для гексадекана, близкой к нулю. Некоторые авторы считают [158], что несовпадение значений  $\gamma_k$  и  $\gamma_t$ , найденных экстраполяцией температурной зависимости поверхностного натяжения расплава, также является аргументом против метода Цисмана.

Таблица II.3. Работа адгезии жидкости к твердым поверхностям и значение параметра  $\pi$

Твердая поверхность	Смачивающая жидкость	$W_A$ , эрг/см <sup>2</sup>	$\pi$ , эрг/см <sup>2</sup>
Медь	n-Гептан	69	29
Серебро	»	77	37
Свинец	»	89	49
Железо	»	93	53
Олово	»	90	50
Олово	Вода	312	168
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	n-Гептан	94	54
SnO <sub>2</sub>	»	95	54
SiO <sub>2</sub>	»	79	59
Графит	Вода	136	64
SnO <sub>2</sub>	»	364	292

Действительно, анализируя приведенные в табл. II.2 значения  $\gamma$ , можно обнаружить расхождения, например, для полиэтилена, политетрафторэтилена, полидиметилсилоксана. Однако необходимо напомнить, что для кристаллизующихся полимеров экстраполяция температурной зависимости поверхностного натяжения расплава в область пониженной температуры приводит к ошибкам в оценке  $\gamma_t$ , так что отсутствие в указанных случаях

совпадений  $\gamma_t$  и  $\gamma_k$  не может быть аргументом против оценки  $\gamma_t$  по величине  $\gamma_k$ . Весьма существенное возражение против отождествления  $\gamma_t$  и  $\gamma_k$  вытекает из результатов работы [164], в которой было показано, что коэффициенты растекания на воде различных жидкостей являются линейной функцией их поверхностного натяжения. Это дает возможность определить «критическое натяжение растекания», т. е. значение поверхностного натяжения жидкости, при котором коэффициент растекания равняется нулю. Казалось бы, эта величина должна была бы по аналогии с критическим поверхностным натяжением смачивания служить оценкой поверхностного натяжения подложки. Однако значение критического натяжения растекания (20—30 дин/см) оказалось значительно ниже поверхностного натяжения подложки — воды (72 дин/см).

Экстраполируя экспериментальную зависимость поверхностного натяжения ряда фторуглеродов от длины цепи к бесконечной длине цепи, нашли [165], что поверхностная энергия политетрафторэтилена при 20 °С должна составлять 26—27 эрг/см<sup>2</sup>, что значительно превосходит значение  $\gamma_k$  для ПТФЭ, найденное по методу Цисмана (около 18 эрг/см<sup>2</sup>).

В общем случае предложенная Цисманом величина  $\gamma_k$  выражает, очевидно, только часть поверхностной энергии твердого тела, и равенство  $\gamma_t = \gamma_k$  возможно только при полной компенсации поля поверхностных сил твердого тела в результате взаимодействия с жидкостью [97]. Все перечисленные соображения свидетельствуют об известной ограниченности оценки поверхностной энергии полимеров по результатам измерения критического поверхностного натяжения смачивания. Тем не менее несмотря на отсутствие достаточно строгого обоснования предложенного Цисманом параметра  $\gamma_k$ , польза от введения в практику этой характеристики несомненна. Имеется обширный экспериментальный материал, показывающий четкую корреляцию величины  $\gamma_t$  с адгезионной прочностью в различных системах.

В последние годы нашел применение расчет поверхностной энергии по значениям парахоров. Бачинским была установлена эмпирическая зависимость между поверхностным натяжением жидкости и ее плотностью:

$$\gamma = C(\rho - \rho_1)^4 \quad (\text{II.26})$$

где  $C$  — константа;  $\rho$  — плотность жидкости;  $\rho_1$  — плотность ее насыщенного пара.

Из уравнения (II.26) после умножения на значение молекулярного веса можно получить

$$P = MC^{1/4} = \frac{M}{\rho - \rho_1} \gamma^{1/4} \quad (\text{II.27})$$

где  $P$  — парахор.

Понятие «парахор», предложенное в работе [167], представляет собой важную характеристику молекулярного строения вещества. Для органических жидкостей парахор не зависит от температуры. Имеется много работ, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению парахоров различных веществ, предложены новые, более общие зависимости парахора от молекулярных параметров [168—171]. Поскольку эта величина обладает свойством аддитивности, парахоры сложных соединений можно вычислять по парахорам отдельных атомов и связей, вводя поправки на структурные парахоры, значения которых табулированы. Это дает возможность рассчитывать значение  $\gamma$  по формуле (II.27). Так, по значениям плотности и поверхностного натяжения жидких полиэфирдиолов, измеренным методом максимального давления в пузырьке, вычисляли парахор [172] и сравнивали это значение с расчетным, определенным по правилу аддитивности из табличных значений. Удовлетворительное совпадение расчетного и экспериментального значений парахора дало основание сделать заключение о возможности производить определение  $\gamma$  для полимеров, пользуясь табличными значениями парахоров [98, 171—175]. Действительно, рассчитанные по парахорам значения поверхностных натяжений жидких полимеров иногда хорошо совпадают с экспериментальными [172, 176]. Что касается возможности расчета поверхностной энергии твердых полимеров по формуле (II.27) с использованием табличных значений парахоров, то этот вопрос, по-видимому, не может быть решен однозначно. В ряде случаев [175] значения  $\gamma$  полимеров, найденные по формуле (II.27), совпадали со значениями  $\gamma$ , полученными другими методами (см. табл. II.2). Однако, например для полиизобутилена, совпадение расчетных и экспериментальных значений  $\gamma$  имели место только для низкомолекулярных фракций [177]. К тому же следует добавить, что значения  $\gamma$ , рассчитанные по формуле (II.27) различными авторами, существенно различаются [174, 175]. Очевидно, методика расчета  $\gamma$  по (II.27) с учетом структурных инкрементов циклов и связей далека от совершенства.

Среди других расчетных методов определения поверхностной энергии следует упомянуть методы, основанные на применении уравнения Гильдебранда—Скотта и его модификации. Как известно, между параметром растворимости  $\delta$  и поверхностным натяжением жидкости  $\gamma$  имеется связь [178]:

$$\delta = 4,1 (\gamma/V^{1/3})^{0,43} \quad (\text{II.28})$$

где  $V$  — мольный объем.

Эта зависимость позволяет предположить существование аналогичной связи параметра растворимости твердого тела с его поверхностной энергией. И действительно, была обнаружена [131] корреляция параметра растворимости полимеров и критического поверхностного натяжения смачивания. На рис. II.6 представлены взятые из различных источников значения  $\delta$  и  $\gamma_k$ , и на нем также



легко прослеживается корреляция. Однако количественной связи между этими величинами не было установлено [131]. В последнее время было предложено несколько зависимостей, связывающих молекулярные параметры (плотность энергии когезии, мольный объем и др.) с величиной поверхностной энергии [158, 174, 179].

Так, установлено [174] соотношение

$$\delta = 4,1 (\gamma_K/V^{1/3})^{0,43} (1/\Phi)^{0,86} \quad (\text{II.29})$$

Зависимость между  $\delta$  и величиной  $\gamma$  (рассчитанной по парахору) имеет вид [158]

$$\delta = 2,42 (\gamma/V^{1/3})^{0,545} \quad (\text{II.30})$$

Оказалось возможным [158] упростить эту зависимость, исключив величину  $V$

$$\delta = 0,643 + 0,202\gamma \quad (\text{II.31})$$

Значение поверхностной энергии полимеров, рассчитанное по парахору, хорошо совпадает со значениями, полученными из уравнения (II.31).

Известно [180], что плотность энергии когезии некоторых

полимеров и температура стеклования связаны количественным соотношением:

$$H = 0,5nRT_c - 25n \quad (\text{II.32})$$

где  $H$  — мольная когезия;  $n$  — коэффициент, определяющий число степеней свободы;  $R$  — газовая постоянная;  $T_c$  — температура стеклования.

На основании этого соотношения было установлено [174] новое эмпирическое соотношение, связывающее температуру стеклования и молекулярный объем с величиной критического поверхностного натяжения смачивания:

$$\gamma^{0,86} = (0,03RT_c - 1,5) \frac{n\Phi^2}{V^{0,7}} \quad (\text{II.33})$$

Авторы работы [174] нашли для некоторых случаев хорошее совпадение поверхностной энергии (в эрг/см<sup>2</sup>), вычисленной по уравнению (II.33), с экспериментальными значениями  $\gamma_K$ , измеренными по Цисману, но могут быть обнаружены и существенные расхождения (см. табл. II.2).

Установлена зависимость [181] поверхностного натяжения жидких полимеров от показателя преломления, измеренного на рефрактометре Аббе.

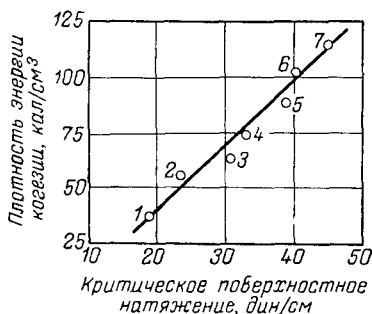


Рис. II.6. Корреляция между плотностью энергии когезии [182—187] и критическим поверхностным натяжением смачивания [128, 132, 133, 149—150]:

1 — политетрафторэтилен; 2 — полидиметилсилоксан; 3 — полиэтилен; 4 — полистирол; 5 — полиметилметакрилат; 6 — поливинилхлорид; 7 — эпоксидная смола.

Методы определения поверхностного натяжения жидкостей обычно делят на статические и динамические [1, 6, 7, 15—17, 109]. Измерение поверхностного натяжения статическими методами проводят при неподвижных или медленно образующихся поверхностях раздела, а динамическими — при движущихся и непрерывно обновляющихся поверхностях. К группе статических методов относят метод неподвижной капли и метод капиллярного поднятия. К этой же группе можно отнести метод измерения наибольшего давления в пузырьках (каплях), метод отрыва кольца, метод Вильгельми и метод взвешивания (счета) капель. К динамическим относят следующие методы: капиллярных волн, колеблющихся струй, вращающейся капли.

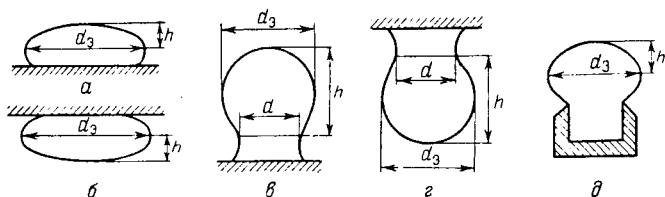


Рис. II.7. Различные формы неподвижных капель и пузырьков:

*a* — капля жидкости лежит на подложке в среде газа или в менее плотной жидкости; *б* — пузырек газа в жидкости под подложкой или капля менее плотной жидкости в среде более плотной жидкости; *в* — пузырек газа в жидкости над подложкой или капля жидкости в среде более плотной жидкости; *г* — капля жидкости висит в среде газа или менее плотной жидкости; *д* — капля жидкости на подложке в виде чаши.

Измерение поверхностного натяжения различных адгезивов в виде растворов, расплавов, низковязких олигомеров и мономеров принципиально не отличается от измерения поверхностного натяжения жидкостей. Поэтому перечисленные методы могут быть применены (и большинство из них применяется) для определения поверхностного натяжения различных адгезивов. Однако необходимо учитывать такие специфические особенности адгезивов, как повышенная летучесть, высокая вязкость и т. д.

Для измерения поверхностного натяжения полимеров находит применение метод неподвижной капли, имеющий несколько различных модификаций [1, 6, 7, 15, 16, 24, 25, 18—20, 188—200]. Форма поверхности неподвижной капли или пузырька определяется действием двух факторов: сила тяжести стремится прижать (или оторвать) каплю (пузырек) от подложки, а поверхностное натяжение вызывает стремление капли (пузырька) сократить свой объем до минимально возможного (рис. II.7). Количественное описание влияния этих двух факторов дается уравнением капиллярной статики, и поверхностное натяжение можно представить функцией линейных размеров — экваториального диаметра  $d_3$ ,

расстояния от экваториальной плоскости до вершины капли (пузырька) и полюса  $h$ , а также диаметра капли (пузырька) на высоте, равной  $d_s$  (см. рис. II.7).

В простейшем случае, когда диаметр капли достаточно велик и кривизной у полюса можно пренебречь, формула для расчета  $\gamma$  имеет вид

$$\gamma = \frac{\rho g h^2}{2} \quad (\text{II.34})$$

Когда кривизной нельзя пренебрегать, приходится пользоваться более сложными формулами, применять поправки, приведенные в таблицах Башфорта и Адамса [201]. Предложен [192] графический метод расчета  $\gamma$  по размерам капли, пригодный для капель, имеющих размер по экватору от 1 до 26 мм.

В случае висящей капли (см. рис. II.7) имеет место зависимость

$$\gamma = \frac{\rho g d_s^2}{H} \quad (\text{II.35})$$

где  $H = f\left(\frac{d}{d_s}\right)$ .

Эта функция табулирована [7]. Основным источником ошибок в методе неподвижной капли является несимметричность капель, обусловленная отклонением положения поверхности от горизонтального, а также отклонением формы периметра смачивания от окружности [199]. Для уменьшения асимметрии можно применять капли малых размеров, однако ошибки, связанные с измерениями размеров, при этом становятся значительными. Более правильным является устранение упомянутых причин асимметрии формы капли. Установление подложки в горизонтальном положении принципиально не усложняет эксперимента. Что касается отклонения формы периметра смачивания от окружности, то для устранения этого явления целесообразно проводить формирование капли на подложке в виде чашки [191, 193, 199] с заостренными краями (рис. II.7, а); это так называемый метод «большой капли». В этом случае смачивание жидкостью подложки не оказывает влияния на форму капли. При диаметре чашки 20 мм для жидкостей, имеющих поверхностное натяжение 30—100 дин/см, можно пользоваться эмпирической зависимостью [191]:

$$\gamma = 0,2 (\rho_1 - \rho_2) h g \quad (\text{II.36})$$

Метод неподвижных капель (пузырьков) всегда считался недостаточно точным. Однако установлено, что при надлежащем оформлении эксперимента точность измерения поверхностного натяжения может быть доведена до 1—2%, а в случае «большой капли» до 0,5%. Иногда метод оказывается наиболее удобным или единственно возможным. В частности, этим методом измеряют поверхностное натяжение смол и олигомеров [19, 24, 188, 202].

Для измерения поверхностного натяжения олигомеров, а также растворов и расплавов широко применяют метод измерения наи-

большого давления в пузырьках. Описана [203] прецизионная установка для определения поверхностного натяжения растворов полимеров по методу максимального давления с помощью газового прибора с одной калиброванной трубкой УГАЗП-ИКТ. Измерение проводили в инертной среде в запаянной ампуле при тщательном термостатировании (точность регулирования температуры более  $0,1^\circ\text{C}$ ). Расстояние между уровнем жидкости в сосуде и глубиной погружения калиброванной трубки измеряли с помощью катетометра. Поверхностное натяжение растворов полимеров высокой вязкости, расплавов полимеров, а также полимеризующихся жидкостей может быть измерено с высокой степенью точности ( $0,02$  дин/см) на усовершенствованном газовом приборе с одной съемной калиброванной трубкой (УГАЗП-ИСКТ) [204].

Метод Вильгельми также находит широкое применение для измерения поверхностного натяжения растворов полимеров. Предложено [205] регистрировать глубину погружения образца с помощью аналитических весов типа АДВ-200, так как при малых углах отклонения балансира весов отсчет по светящейся шкале пропорционален изменению положения чашки весов по вертикали. В качестве погружаемого объекта удобно применять образец из платины в виде пластинки. Ее прокачивают в пламени для обеспечения полного смачивания.

На рис. II.8 приведена схема установки [206] для измерения  $\gamma$  растворов полимеров. Последовательность операций такова. Термостатированный сосуд при помощи подъемного столика поднимают вверх, и платиновая пластинка, подвешенная к коромыслу весов на проволоке или цепочке, приходит в соприкосновение с поверхностью исследуемой жидкости. Момент соприкосновения легко фиксируется, так как показание весов резко меняется. Пластинку погружают в жидкость, а затем, накладывая гири на чашку весов, возвращают стрелку в первоначальное положение. Полученные экспериментальные значения  $P_1$ ,  $P_2$  и  $\Delta m$  ( $\Delta m$  — отсчет по шкале весов) дают возможность рассчитать  $\gamma$ .

Динамические методы измерения поверхностного натяжения [18, 109] из-за сложности применяются мало. Поэтому мы упомянем только один из них, примененный недавно для определения поверхностного натяжения расплавов полимеров, — метод вращающейся капли [206—208]. Метод основан на фиксации изменения формы капли от сферической к цилиндрической при

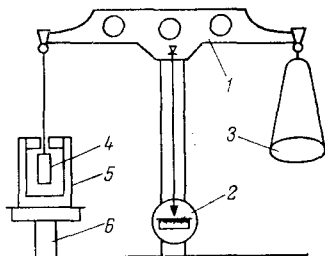


Рис. II.8. Схема установки [205] для определения поверхностного натяжения по методу Вильгельми:

1 — коромысло аналитических весов; 2 — шкала; 3 — чашка весов; 4 — пластинка из платины; 5 — термокамера; 6 — подъемный столик.

уравновешивании сил, действующих на вращающуюся каплю, силой поверхностного натяжения. В состоянии динамического равновесия справедливо равенство [207, 208]:

$$\gamma = \frac{\rho \omega^2 r^3}{4} \quad (II.37)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости;  $\omega$  — частота вращения;  $r$  — радиус цилиндрической капли при вращении.

Учитывая специфику различных адгезивов, следует признать [205, 209], что наиболее удобен для измерения их поверхностного натяжения метод Вильгельми, а также метод максимального давления в газовых пузырьках. В методе Вильгельми с применением платиновой пластинки достигается полное смачивание, а в методе максимального давления в пузырьках вопрос о полном смачивании вообще отпадает. Кроме того, эти методы удобны для работы с летучими жидкостями. Все эти обстоятельства, а также достаточно высокая точность методов (0,2—0,3%) определяют их преимущества перед другими при исследовании различных адгезивов. Метод неподвижной капли благодаря простоте и сравнительно высокой точности также может оказаться полезным для измерения  $\gamma$  адгезивов, особенно если учесть, что высокая вязкость адгезивов иногда затрудняет применение других методов.

### Термодинамика адгезии

Если при нанесении жидкости на твердую поверхность происходит процесс самопроизвольного увеличения площади контакта, имеет место смачивание. Другое определение рассматривает смачивание как явление, возникающее при контакте твердых тел с жидкостями в результате молекулярного взаимодействия между ними.

Рассмотрим условие смачивания жидкостью твердой поверхности. Если до соприкосновения с подложкой капля жидкости имела поверхность  $S_k$ , а поверхность твердой подложки была равна  $S_T$ , то в состоянии равновесия, когда жидкость образует на поверхности тела каплю определенной формы, площадь поверхности соприкосновения капли с подложкой составит  $S_{Tж}$ , а площадь поверхности капли —  $S_{жк}$ . Общая свободная поверхностная энергия в начальный момент  $F_1$  составляет

$$F_1 = S_k \gamma_{жк} + S_T \gamma_T \quad (II.38)$$

В конечный момент, после достижения равновесия, общая свободная поверхностная энергия составит

$$F_2 = S_{жк} \gamma_{жк} + S_{Tж} \gamma_{Tж}$$

Необходимое условие самопроизвольного протекания процесса смачивания заключается в том, чтобы происходила убыль свободной поверхностной энергии:

$$\Delta F = (F_2 - F_1) < 0 \quad (II.39)$$

Нетрудно показать [253], что при условии (II.39) справедливо неравенство

$$\frac{\gamma_{\tau} - \gamma_{\tau ж}}{\gamma_{ж}} > \frac{S_{ж} - S_{к}}{S_{\tau ж}} \quad (\text{II.40})$$

Отсюда следует, что при  $\gamma_{\tau} > \gamma_{\tau ж}$  происходит увеличение поверхности соприкосновения жидкости со средой ( $S_{ж} > S_{к}$ ). Таким образом, смачивание термодинамически возможно при условии

$$\gamma_{\tau} > \gamma_{\tau ж} \quad (\text{II.41})$$

Равновесие капли на поверхности твердого тела (без учета шероховатости поверхности и действия силы тяжести) подчиняется уравнению Юнга (II.4), из которого следует:

$$\cos \varphi = \frac{\gamma_{\tau} - \gamma_{\tau ж}}{\gamma_{ж}} \quad (\text{II.42})$$

где  $\varphi$  — краевой угол, или угол смачивания, — угол между поверхностью твердого тела и касательной к контуру капли, проведенной через точку, в которой соприкасаются все три фазы (твердая, жидкая и газообразная), измеренный со стороны жидкости (рис. II.9).

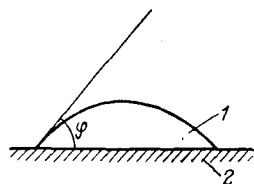


Рис. II.9. Капля жидкости (1) на поверхности твердого тела (2);  $\varphi$  — угол смачивания.

Очевидно, при  $\gamma_{\tau} < \gamma_{\tau ж}$  и  $\cos \varphi < 0$ , т. е. если жидкость не смачивает поверхность,  $\varphi$  должен быть больше  $90^\circ$ . Если угол смачивания меньше  $90^\circ$ , происходит частичное смачивание. При  $\varphi = 0$ , когда конечный краевой угол не образуется, имеет место полное смачивание или растекание. Условие растекания жидкости по поверхности твердого тела выражается неравенством

$$\gamma_{\tau} > \gamma_{ж} + \gamma_{\tau ж} \quad (\text{II.43})$$

Таким образом,  $\varphi$  или  $\cos \varphi$  — мера смачивания, а растекание — частный случай смачивания, хотя некоторые авторы противопоставляют смачивание и растекание [252]. Несмотря на внешнюю простоту, многие аспекты этого явления еще недостаточно изучены и являются предметом многочисленных исследований и даже дискуссий.

Так, со времени создания теории смачивания [254] до сих пор оставался неясным вопрос, каким образом при формировании равновесного угла смачивания реализуется область малых толщин пленок жидкости. Было показано [255], что помимо обычного краевого угла, определяемого соотношением (II.4), существует некоторый отличный от нуля микрокраевой угол, определяемый капиллярными эффектами второго рода [256], и поверхность раздела жидкость — пар в переходной зоне выгибается в сторону твердой поверхности, т. е. углы смачивания сглаживаются вблизи линии смачивания [255]. Измерение истинных значений углов

смачивания сопряжено с методическими трудностями. Дело в том, что равновесное значение угла смачивания устанавливается иногда очень медленно. Кроме того, изучение смачивания часто осложняется проявлением гистерезиса смачивания. Эти вопросы будут рассмотрены в гл. III в связи с анализом проблем формирования адгезионного контакта.

Адгезия жидкости к твердому телу может быть описана уравнением Дюпре, определяющим работу по замене поверхности твердое тело — жидкость на поверхность твердое тело — пар и жидкость — пар:

$$W_A = \gamma_T + \gamma_{ж} - \gamma_{Тж} \quad (II.44)$$

где  $W_A$  — обратимая работа адгезии.

Из уравнения Дюпре (II.44) в сочетании с равенством Юнга (II.4) получаем:

$$W_A = \gamma_{ж} (1 + \cos \varphi) \quad (II.45)$$

Эта зависимость, известная как равенство Дюпре—Юнга, позволяет оценить величину равновесной работы адгезии жидкости к твердому телу, которую надо затратить для разделения фаз.

Рассмотренные термодинамические зависимости характерны для идеального случая: капля жидкости на чистой и гладкой твердой поверхности. Но в действительности приходится учитывать ряд дополнительных факторов. Одним из них является адсорбция на поверхности субстрата паров и газов, вызывающая уменьшение свободной поверхностной энергии твердого тела. С учетом этого понижения, вызванного адсорбцией, выражение для работы адгезии (II.45) принимает вид [210—212]:

$$W_A = \pi + \gamma_{ж} (1 + \cos \varphi) \quad (II.46)$$

Было предложено учитывать не только влияние адсорбции паров на поверхности твердого тела, но и ориентационное влияние твердой поверхности на структуру граничащего с твердой поверхностью слоя жидкости [215]. Уравнение работы адгезии в этом случае принимает вид

$$W_A = \pi + \gamma_{ж} (m + \cos \varphi) \quad (II.47)$$

где  $m = \gamma'_{ж} / \gamma_{ж} > 1$  ( $\gamma'_{ж}$  — поверхностное натяжение жидкости, ориентированной под влиянием силового поля твердой поверхности).

В работах по термодинамике адгезии пользуются главным образом уравнением (II.46) [149, 213, 214, 216—219]. Учет величины  $\pi$  во многих случаях совершенно необходим, так как числовое значение  $\pi$  соизмеримо с  $W_A$  (см. табл. II.3). Из уравнения (II.46) следует: для достижения высокой адгезии необходимо, чтобы  $\gamma_{ж}$  имело высокие значения, но необходимо также выполнение условия  $\gamma_T > \gamma_{Тж}$ , обеспечивающего смачивание адгезивов поверхности субстрата. В общем, можно считать, что для достижения высокой адгезии необходимо выполнение условия

$$\gamma_{\text{субстрат}} > \gamma_{\text{адгезив}} \quad (II.48)$$

Все твердые тела — субстраты — по значениям поверхностной энергии можно условно разделить на два класса: тела с низкой поверхностной энергией ( $\gamma \leq 100$  эрг/см<sup>2</sup>) и тела с высокой поверхностной энергией ( $\gamma \geq 200$  эрг/см<sup>2</sup>). К первым относятся органические материалы, полимеры (природные и искусственные), ко вторым — стекла, минералы и металлы.

Во второй группе тел наблюдаются значительные различия в абсолютных значениях поверхностной энергии: 200—400 эрг/см<sup>2</sup> для стекол, 700—800 эрг/см<sup>2</sup> для таких металлов, как магний, и цинк, несколько тысяч эрг/см<sup>2</sup> для таких, как железо и вольфрам,

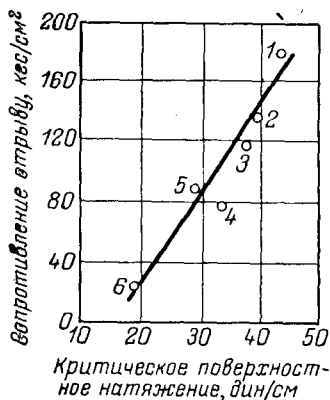


Рис. II.10. Зависимость прочности связи эпоксидной смолы от критического поверхностного натяжения смачивания субстратов [220]:

1 — полиэтилентерефталат; 2 — поливинилденхлорид; 3 — поливиниловый спирт; 4 — полистирол; 5 — поливинилфторид; 6 — политетрафторэтилен.

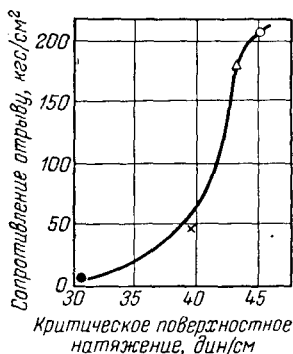


Рис. II.11. Зависимость сопротивления нормальному отрыву в системе полимер — полимер от критического поверхностного натяжения смачивания субстрата [221]:

● — полиэтилен; x — поливинилхлорид; Δ — полиэтилентерефталат; ○ — полиамид.

и около 12 000 для алмаза (грань 111). Поскольку в качестве адгезивов мы рассматриваем прежде всего органические полимеры, анализировать соотношение  $\gamma_t$  и  $\gamma_{ж}$  имеет смысл только для полимерных субстратов. Для этих материалов оценивать величину  $\gamma_t$  субстрата можно по значению критического поверхностного натяжения смачивания  $\gamma_k$ . Иногда удается обнаружить определенную корреляцию между значением адгезионной прочности и соотношением поверхностных энергий адгезива и субстрата. Например, сопротивление нормальному отрыву субстратов, склеенных эпоксидной смолой ( $\gamma_k = 42$  дин/см), растет с увеличением  $\gamma$  субстрата (рис. II.10). Такая зависимость вполне объяснима, поскольку в изученных системах  $\gamma_{\text{субстрата}} < \gamma_{\text{адгезива}}$ , и по мере роста  $\gamma$  субстрата возникают условия для выполнения неравенства (II.48).

На рис. II.11 приведена зависимость адгезионной прочности в системе полимер — эпоксидная смола — полимер от критического



поверхностного натяжения пленки полимера. В рассматриваемых системах критическое поверхностное натяжение адгезива (эпоксидной смолы) выше критических поверхностных натяжений субстратов (пленок полимеров). Поэтому адгезионная прочность увеличивается в ряду полиэтилен — поливинилхлорид — полиэтилентерефталат — полиамид по мере возрастания критического поверхностного натяжения субстратов и приближения этой величины к значению критического поверхностного натяжения адгезива (для эпоксидной смолы  $\gamma_k = 42$  дин/см). При температуре формирования адгезионного контакта (50 °С) изученные субстраты

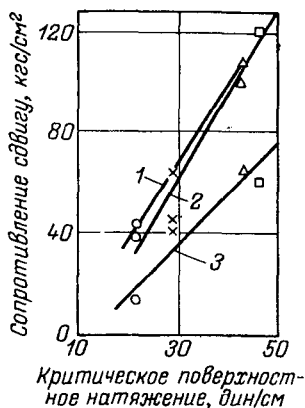


Рис. II.12. Зависимость прочности связи полимеров с волокнами от критического поверхностного натяжения смачивания материала волокна.

Адгезивы:

1 — капрон; 2 — поливиниловый спирт; 3 — полистирол. Волокна: ○ — фторлон; × — полипропиленовое; △ — лавсан; □ — капрон.

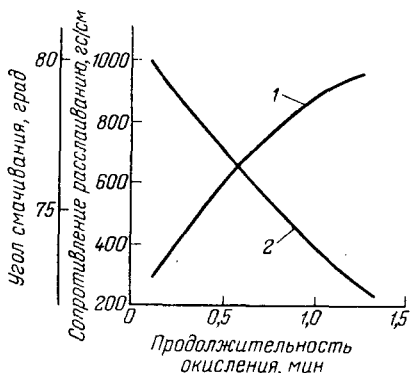


Рис. 13. Зависимость прочности связи целлофана с полиэтиленом (1) и угла смачивания полиэтилена водой (2) от продолжительности окисления полиэтилена хромовой смесью при 60 °С.

находятся в стеклообразном состоянии. В этих условиях возможность диффузии адгезива в субстрат исключена. Поэтому зависимость адгезионной прочности от соотношения критических поверхностных натяжений адгезива и субстрата может быть обусловлена различной степенью смачивания.

Аналогичная зависимость обнаружена [222—226] и для сопротивления выдергиванию различных волокон из блока полимера (рис. II.12).

Широко известен способ повышения адгезии к полиэтилену путем окисления его поверхности [227, 228] (рис. II.13). В процессе окисления изменяется смачиваемость поверхности полиэтилена, поскольку повышается ее гидрофильность. В результате адгезионная прочность системы полиэтилен — эпоксидная смола — полиэтилен возрастает (как это показано на рис. II.14); мерой гидрофильности является угол смачивания водой. Это

обстоятельство с позиций термодинамики можно объяснить улучшением условий смачивания адгезивом поверхности субстрата, так как в результате окисления полиэтилена его поверхностное натяжение должно увеличиться, а поверхностное натяжение на межфазной границе  $\gamma_{тж}$  уменьшиться.

Удается наблюдать корреляцию между прочностью связи льда и смачиванием. Даже в работе [229], в которой была поставлена под сомнение предпосылка о взаимосвязи между адгезией и смачиванием, приводятся данные, свидетельствующие о том, что прочность примерзания масла и канифоли к полистиролу и эбониту на порядок выше, чем прочность примерзания воды к тем же

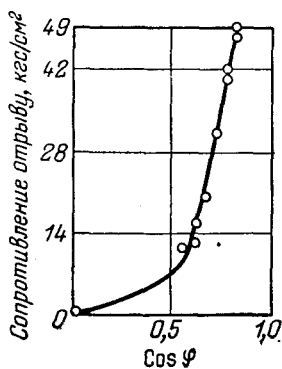


Рис. 11.14. Зависимость прочности связи полиэтилена с эпоксидной смолой от гидрофильности полиэтилена (угла смачивания) [228].

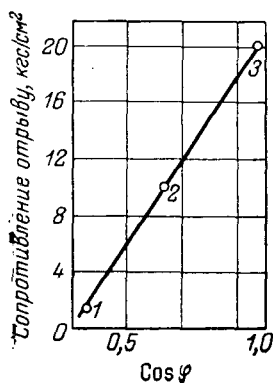


Рис. 11.15. Зависимость прочности связи льда с полимерами от угла смачивания [230]:

1 — политетрафторэтилен; 2 — полистирол; 3 — полиметилметакрилат.

пластикам. Прочность связи льда со сталью [230], подвергнутой электролитической очистке (угол смачивания водой  $0^\circ$ ), весьма высока, и разрушение имеет когезионный характер и происходит по льду. Прочность связи льда со сталью, очищенной промыванием водой (угол смачивания  $30^\circ$ ), значительно меньше. Если на поверхности стали нанести монослой стеариновой кислоты, угол смачивания увеличивается до  $95^\circ$ , а прочность связи льда уменьшается более чем в 3 раза. Эти закономерности авторы объясняют тем, что уменьшение смачивания приводит к неполному контакту адгезива и субстрата и, следовательно, к уменьшению площади поверхности раздела. Однако эти результаты могут быть объяснены и с позиций термодинамики. Было показано [230], что адгезия льда к различным пластикам находится в непосредственной связи со смачиванием: между  $\cos \varphi$  и сопротивлением нормальному отрыву существует прямая пропорциональность (рис. 11.15). Имеются и другие примеры, подтверждающие корреляцию между смачиванием и адгезионной прочностью [230].

Термодинамический подход оказывается приемлемым не только при формировании контакта жидкого адгезива с субстратом, но и в случае высоковязких и пластичных адгезивов. Между поверхностной энергией твердого тела и плотностью его энергии когезии существует тесная связь (см. выше). Поэтому определенное соотношение плотностей энергии когезии полимерных субстрата и адгезива по аналогии с условием (II.46) может служить критерием способности к созданию прочного адгезионного соединения. При близких значениях плотностей энергии когезии поли-

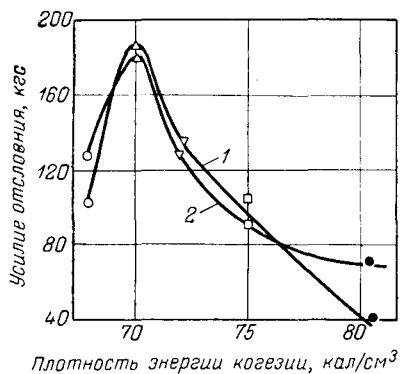


Рис. II.16. Зависимость прочности связи в системе корд — адгезив — резина от плотности энергии когезии каучука:

1 — адгезив на основе латекса сополимера бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина (85 : 15), ДМВП-15А; 2 — адгезив на основе бутадиенового карбоксилсодержащего (1% метакриловой кислоты) латекса СКД-1; ○ — натрийбутадиеновый каучук СКБ; △ — изопреновый каучук СКИ; ▽ — бутадиен-стирольный каучук СКС-30АМ; □ — бутадиен-стирольный карбоксилсодержащий каучук СКС-30-1; ● — хлоропеновый каучук (наирит).

Рассмотрим пример, приведенный на рис. II.16, более подробно.

В ряду каучуков СКБ—СКИ—СКС-30АМ—СКС-30-1 — наирит наблюдается [231—233] возрастание плотности энергии когезии: 67,8—68,9—72—74,8—81. Плотности энергии когезии применяемых в данном случае адгезивов [232]: ДМВП-15А — 69,7 кал/см³, СКД-1 — 71,2 кал/см³. Поэтому максимальная адгезионная прочность наблюдается тогда, когда в резине применяется каучук с близким значением плотности энергии когезии, например СКИ.

С увеличением различия в плотностях энергии когезии адгезионная прочность должна уменьшаться (рис. II.17). Различие

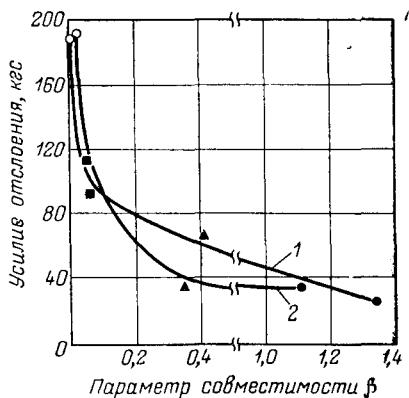


Рис. II.17. Зависимость прочности связи в системе корд — адгезив — резина от параметра совместимости β:

1 — адгезив на основе ДМВП-15А; 2 — адгезив на основе СКД-1; ○ — СКИ; ■ — СКС-30-1; ▲ — наирит; ● — СКИ-26.

меров адгезионная прочность должна достигнуть максимального значения (рис. II.16).

в плотностях энергии можно оценить параметром совместности  $\beta$ :

$$\beta = \left( \sqrt{\frac{E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{E_2}{V_2}} \right)^2 \quad (\text{II.49})$$

где  $E_1/V_1$  и  $E_2/V_2$  — плотности энергий когезии полимеров.

Если в резинокордной системе применять адгезивы на основе различных латексов, то здесь проявляется экстремальная зависимость прочности связи от плотности энергии когезии (рис. II.18). Рассмотрим резинокордную систему, в которой применяются

адгезивы на основе сополимера дивинила с 2-метил-5-винилпиридином. Плотность энергии когезии дивинилового каучука составляет 67,8 кал/см<sup>3</sup>. Плотность энергии когезии сополимера дивинила с 2-метил-5-винилпиридином, например ДМВП-15А [232], равна 69,7 кал/см<sup>3</sup>. Можно предположить, что по мере увеличения содержания в адгезиве пиридиновых группировок энергия когезии адгезива будет возрастать, достигнет значения удельной энергии когезии натурального каучука (68,9 кал/см<sup>3</sup>), а затем превысит это значение. Поэтому в резинокордной системе на основе натурального каучука следует ожидать экстремальной зависимости адгезионной прочности от содержания пиридиновых группировок в адгезиве.

Такая зависимость действительно получена экспериментально (см. рис. II.18, кривая 1). В случае резины на основе полихлоропренового каучука, имеющего удельную энергию когезии 81 кал/см<sup>3</sup>, следует ожидать монотонного роста прочности связи, так как по мере увеличения содержания пиридиновых группировок в латексе значения удельной энергии когезии адгезива и субстрата сближаются. Действительно, зависимость прочности связи от содержания групп МВП характеризуется кривой с плавным подъемом (см. рис. II.18, кривая 2).

Экстремальная зависимость адгезионной прочности от удельной энергии когезии адгезива обнаружена также в системе пленка — адгезив — пленка, причем максимальное значение адгезионной прочности наблюдается (так же, как и в рассмотренном выше случае, см. рис. II.17) при совпадении значений плотности энергии когезии.

С позиций термодинамики можно также объяснить, почему эмпирическое правило полярности (см. гл. I) иногда не соблюдается. Полярные адгезивы имеют обычно более высокое

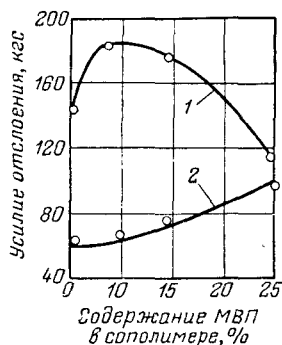


Рис. II.18. Зависимость прочности связи в системе корд — адгезив — резина от соотношения бутадиена и 2-метил-5-винилпиридина в латексе адгезива:

1 — резина на основе натурального каучука; 2 — резина на основе наирита.

полыхлоропренового каучука, имеющего удельную энергию когезии 81 кал/см<sup>3</sup>, следует ожидать монотонного роста прочности связи, так как по мере увеличения содержания пиридиновых группировок в латексе значения удельной энергии когезии адгезива и субстрата сближаются. Действительно, зависимость прочности связи от содержания групп МВП характеризуется кривой с плавным подъемом (см. рис. II.18, кривая 2).

Экстремальная зависимость адгезионной прочности от удельной энергии когезии адгезива обнаружена также в системе пленка — адгезив — пленка, причем максимальное значение адгезионной прочности наблюдается (так же, как и в рассмотренном выше случае, см. рис. II.17) при совпадении значений плотности энергии когезии.

С позиций термодинамики можно также объяснить, почему эмпирическое правило полярности (см. гл. I) иногда не соблюдается. Полярные адгезивы имеют обычно более высокое

поверхностное натяжение, чем неполярные субстраты, и плохо их смачивают. Экспериментально подтверждено, что полярный адгезив не образует прочной связи с неполярным субстратом. Однако неполярные или слабополярные адгезивы могут иметь более низкое поверхностное натяжение, чем полярные субстраты, хорошо смачивать их и образовывать достаточно прочную связь, вопреки утверждению, что неполярный адгезив не может образовывать прочной связи с полярным субстратом. Действительно, имеются многочисленные примеры высокой адгезии неполярных адгезивов к полярным субстратам. Даже такие инертные материалы, как полиэтилен и фторопласт, могут обеспечить достаточно высокую адгезию к металлу [234, 235]. Таким образом, представления об «униполярном» растекании (вещество А растекается по поверхности вещества Б, но вещество Б не растекается по поверхности вещества А) является общепризнанным [3].

Пользуясь представлениями об условии смачивания жидкостью твердого тела, можно заранее оценить, какой из данных адгезивов лучше для определенного субстрата, или какой из данных субстратов должен лучше склеиваться определенным адгезивом [149, 236].

Из условий (II.45) и (II.41) следует: для повышения адгезии необходимо, чтобы поверхностная энергия на межфазной поверхности раздела была минимальной, а это возможно при условии близости молекулярной природы адгезива и субстрата. Собственно в этом и заключается правило Ребиндера:  $\gamma_{1,2}$  тем ниже, чем меньше различие в полярности. Таким образом, термодинамические условия образования истинного раствора одного полимера в другом (совместимость) и условия смачивания одного полимера (субстрата) другим полимером (адгезивом), по существу, совпадают.

Следовательно, частичное или полное исчезновение поверхности раздела адгезив — субстрат и образование переходного диффузионного слоя — лишь частный случай проявления совместимости полимеров в адгезионных системах. В системах, состоящих даже из совместимых полимеров, взаимное растворение (диффузия) часто не происходит в силу ряда обстоятельств [237] (низкое значение коэффициента диффузии, возникновение в процессе формирования адгезионного соединения трехмерной сетки в адгезиве и т. д.). Поэтому в системе адгезив — субстрат способность полимеров к совместимости может проявляться в достижении достаточно полного контакта на границе раздела фаз, т. е. в смачивании.

Итак, независимо от того, реализуется ли в системе адгезив — субстрат растворение (диффузия) или не реализуется (и выигрыш в свободной энергии достигается за счет смачивания), следует ожидать связи между адгезией и способностью к совместимости. Корреляция между адгезионной прочностью и параметром  $\beta$  не может, таким образом, служить доказательством справедли-

ности диффузионного механизма адгезии. Эта корреляция может иметь место и в отсутствие растворимости и диффузии. В адрес термодинамической концепции неоднократно делались и другие критические замечания [247—252].

В заключение следует отметить, что широко распространенная термодинамическая трактовка адгезии не является самостоятельной теорией [116, 149, 220—226, 238—241]. Смачивание, растекание — это всего лишь проявления молекулярных сил на границе раздела фаз, зависящие от химической природы адгезива и субстрата. Поэтому термодинамическая концепция адгезии укладывается в рамки молекулярной теории адгезии и является одной из сторон этой теории. Термодинамическая концепция рассматривает лишь один из факторов, оказывающих влияние на адгезию. Когда об этом забывают и пытаются с позиции термодинамики рассмотреть явление в целом, сталкиваются с противоречиями и трудностями. С другой стороны, учет термодинамических аспектов в рамках молекулярной теории часто оказывается полезным и плодотворным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенченко В. К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957. 491 с.
2. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М., Гостехиздат, 1950. 492 с.
3. Физический энциклопедический словарь. Т. 4. М., «Советская энциклопедия», 1965, с. 56.
4. Кузнецов В. Д. Поверхностная энергия твердых тел. М., Гостехиздат, 1954. 220 с.
5. Оно С., Кондо К. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М., Издатинлит, 1963. 291 с.
6. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М., Гостехиздат, 1947. 552 с.
7. Кунин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. М., Metallurgizdat, 1955. 304 с.
8. Щербakov Л. М. В кн.: Поверхностные явления в металлургических процессах. М., Metallurgizdat, 1963, с. 59.
9. Shuttleworth R. R. Proceed. Phys. Soc., 1950, v. 63, № 365A, p. 5, 444.
10. Данинг У. В кн.: Физика и химия твердого состояния органических соединений. М., «Мир», 1967, с. 361.
11. Баргенов Г. М., Акопян Л. А. Высокомолекул. соед., 1970, т. 12Б, с. 395.
12. Gau V. R. In: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph. № 25. London, 1967, p. 99.
13. Good R. J., Kvistad J. A., Bailey W. O. J. Polymer Sci., Appl. Polymer Sympos., 1971, № 16, p. 153.
14. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. Усп. физ. наук, 1962, т. 76, с. 283.
15. Физический энциклопедический словарь. Т. 1. М., «Советская энциклопедия», 1960, с. 664.
16. Вайсбергер А. Физические методы органической химии. Т. 1, М., Издатинлит, 1950. 583 с.
17. Айвазов В. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М., «Высшая школа», 1973. 208 с.

18. Оствальд В., Лютер Р., Друкер К. Физико-химические измерения. Л., ОНТИ, 1935. 380 с.
19. Roy R. J. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2809; 1968, v. 72, p. 2013.
20. Wu S. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 31, p. 153.
21. Тамман Г. Металловедение. М., ОНТИ, 1935. 437 с.
22. Aleksander V. H., Dawson M. H., Kling H. P. J. Appl. Phys., 1959, v. 22, p. 439.
23. Udin H., Shaler A. J., Wulf J. J. Metals, 1949, v. 1, p. 186; Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 1949, v. 185, p. 186.
24. Пчелин В. А., Кульман Р. А. Высокомол. соед., 1961, т. 3, с. 768.
25. Кульман Р. А. ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 1325; т. 168, с. 149; Коллоидн. ж., 1969, т. 31, с. 305.
26. Udin H. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 1951, v. 189, p. 63.
27. Jones H. Metal. Sci. J., 1971, v. 5, № 1, p. 15.
28. McLean D., Inman M. C., Tipler D. Met. Rev., 1963, v. 8, p. 105.
29. Price A. T., Holl H. A., Greenough A. P. «Acta metallurgica», 1964, v. 12, p. 49.
30. Hayward E. R., Greenough A. P. J. Inst. Met., 1960, v. 88, p. 217.
31. Skarski A., Billups R., Rookey A. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1350.
32. Щербakov Л. М., Байбаков В. С. В кн.: Поверхностные явления в металлургических процессах. М., Металлургиздат, 1963, с. 200.
33. Prunatis A. Z., Pound G. M. J. Metals, 1955, v. 7, p. 664.
34. Frost V. R. T. «Atomics», 1957, № 10, p. 8.
35. Брюханова Л. С., Андреева И. А., Лихтман В. И. ФММ, 1965, т. 1, с. 2.
36. Долов М. А. ЖФХ, 1956, т. 30, с. 1579.
37. Долов М. А., Хагабанов А. Х. Ученые записки Кабардино-Балкарского гос. ун-та, 1962, вып. 16, с. 239; 1963, вып. 19, с. 73.
38. McLachlan D. «Acta metallurgica», 1957, v. 5, № 2, p. 111.
39. Taylor G. W. «Metallurgia», 1954, v. 50 (300), p. 161; J. Inst. Met., 1954, v. 83, p. 143.
40. Нижегород В. И. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев. «Наукова думка», 1968, с. 118.
41. Миклулич А. С. В кн.: Кристаллизация жидкостей. Под ред. М. С. Цедрика. Минск, изд-во Министерства высшего и среднего спец. образования БССР, 1962, с. 34.
42. Gilman J. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 2208.
43. Jaccodine R. J. J. Electrochem. Soc., 1963, v. 110, p. 524.
44. Обреимов И. В., Терехов Е. С. Исследования по экспериментальной и теоретической физике (памяти Г. С. Ландсберга). Под ред. И. Л. Фабелинского. М., изд-во АН СССР, 1959, с. 159.
45. Obreimoff I. W. Proc. Roy. Soc., London, 1930, v. 127A, p. 290.
46. Лазарев В. П. ЖФХ, 1936, т. 7, с. 320.
47. Brace W. F., Walsh J. V. Am. Minor, 1962, v. 47, № 9—10, p. 1111.
48. Бердников В. П. ЖФХ, 1934, т. 5, с. 358.
49. Jacobi W. Naturforsch., 1955, Bd. 10A, S. 322.
50. Corte A. E. Proc. Phys. Soc., 1956, v. 69B, p. 1028.
51. Turnbull D. J. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 411.
52. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. ДАН СССР, 1960, т. 130, с. 537; «Кристаллография», 1961, т. 7, с. 1.
53. Гегузин Я. Е., Кулик И. О. ФММ, 1960, т. 9, с. 3.
54. Sill R., Skarski A. J. Chem. Phys., 1956, v. 24, p. 644.
55. Skarski A., Billips R., Cavasant D. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1431.

56. Antonoff G. N. *Phil. Mag.*, 1926, v. 1, p. 1258; 1927, v. 4, p. 792.
57. Adam N. *Phil. Mag.*, 1927, v. 3, p. 863.
58. Товбин М. В. *Укр. хим. ж.*, 1956, т. 22, с. 309; 1957, т. 23, с. 13.
59. Антоненко Т. И. *Ученые записки Кишиневского гос. ун-та*, 1961, вып. 49, с. 54.
60. Hirsch O. *Chem. Ind. Techn.*, 1968, v. 40, p. 639.
61. Sears C. W. *J. Appl. Phys.*, 1950, v. 21, p. 721.
62. Мазанец К., Каменская Е. *ФММ*, 1961, № 12, с. 1.
63. Corte A. E. *J. Geophys. Res.*, 1962, v. 67, p. 1085.
64. Everett D. H. In: *Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph. № 25*, London, 1967, p. 53.
65. Задумкин С. Н. *ФММ*, 1961, с. 331; в кн.: *Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии*. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 51.
66. Scarski A. S. *J. Chem. Phys.*, 1948, v. 16, p. 389.
67. Shuttleworth R. *Proceed. Phys. Soc.*, 1949, v. 62, p. 167.
68. Белогуров Б. В. *ЖФХ*, 1961, т. 35, с. 2717.
69. Дорфман Я. Г. *ДАН СССР*, 1943, т. 41, с. 386.
70. Stranski I. N., Suhlmann R. *Ann. phys.*, 1947, v. 1, p. 153.
71. Демченко В. В. *ЖФХ*, 1962, т. 36, с. 1514, 2524; 1963, т. 37, с. 2299; 1965, т. 39, с. 2114.
72. Linford R. G., Mitchell L. A. *Surf. Sci.*, 1971, v. 27, p. 142.
73. Алчинов В. М., Марков А. А. В кн.: *Поверхностные явления в расплавах*. Под ред. В. Н. Еременко. Киев. «Наукова думка», 1968, с. 139.
74. Ормонт Б. Ф. *ДАН СССР*, 1956, т. 106, с. 687; *ЖНХ*, 1958, т. 3, с. 66.
75. Stefan J. *Ann. phys.*, 1886, v. 29, p. 655.
76. Петруни И. Е. *Физико-химические процессы при пайке*. М., «Высшая школа», 1972. 280 с.
77. Щербakov Л. М. В кн.: *Поверхностные явления в металлургических процессах*. М., Металлургиздат, 1963. 267 с.
78. Алейников Ф. К. *Труды АН Латв. ССР*, 1962, т. Б2, с. 61.
79. Задумкин С. Н., Бадахов Т. И. *Ученые записки Кабардинского гос. педагогического и учительского ин-та*, 1952, вып. 4, с. 119.
80. Тимофеевичева О. А., Пугачевич П. П. В кн.: *Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии*. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 75; *ДАН СССР*, 1960, т. 134, с. 840.
81. Самсонов Г. В., Панасюк А. Д., Козина Г. К. В кн.: *Поверхностные явления в расплавах*. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 29.
82. Мак Лин Д. *Границы зерен в металлах*. М., Металлургиздат, 1960. 322 с.
83. Еременко В. Н., Найдич Ю. В. В кн.: *Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессе порошковой металлургии*. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 100.
84. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Носонович А. А. *«Электроника»*, 1959, т. 4, с. 136.
85. Попель С. И. *Изв. вузов. Черн. металлургия*, 1958, № 10, с. 51.
86. Елютин В. П. и др. В кн.: *Поверхностные явления в расплавах*. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 155.
87. Русанов А. И. *Термодинамика поверхностных явлений*. Л., изд-во ЛГУ, 1960. 179 с.
88. Джейкобс П., Томпкинс Ф. В кн.: *Химия твердого состояния*. Под ред. В. Гарнера. М., Издательство, 1961, с. 125.
89. Harkins W. D. *The Physical Chemistry of Surface Films*. New York, 1952. 413 p.
90. Горюпов Ю. В. и др. В кн.: *Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии*. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 184.



91. Щербатов Л. М., Терешин В. А. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 21.
92. Попель С. И. Изв. вузов. Черн. металлургия. 1958, № 10, с. 51; 1958, № 11, с. 53.
93. O'rowan E. Proc. Roy. Soc., London, 1970, v. 313A, № 1527, p. 473.
94. Elton G. A. H. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1066.
95. Sell P. J., Neuman A. W. Z. Phys. Chem., 1964, Bd. 227, № 3/4, S. 187.
96. Phyllips M. C., Riddiford A. C. J. Chem. Soc., 1966, A, p. 978; In: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph № 25, London, 1967, p. 31.
97. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С. В кн.: Труды коллоквиума «Поверхностные явления в полимерах». Под ред. П. П. Пугачева. Киев. «Наукова думка», 1971, с. 67.
98. Roe R.-J. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2809.
99. Sakai T., Setchaki T. «Polymer», 1965, v. 6, p. 659.
100. Tarlow H. J. Polymer Sci., 1958, v. 27, p. 35.
101. Wu S. J. Polymer Sci., 1971, C., № 34, p. 19; Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1970, v. 11, p. 1291.
102. Padday J. F. Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activ., 1957, v. 3, p. 136.
103. Schonhorn H., Sharpe L. H. J. Polymer Sci., 1965, B3, p. 235; 1965, A3, p. 569.
104. Арсланов В. В., Огарев В. А. ДАН СССР, 1971, т. 196, с. 1105.
105. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М. Коллоидн. ж., 1969, т. 31, с. 140.
106. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 19.
107. Мышко В. И., Липатов Ю. С., Веселовский Р. А. Высокотемп. соед., 1971, т. 13Б, с. 114.
108. Davidson E. B., Lei G. J. Polymer Sci., 1971, v. 9, B, № 8, p. 569.
109. Райдл Э. К. Химия поверхностных явлений. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1936. 421 с.
110. Абрамзон А. А. Коллоидн. ж., 1967, т. 29, с. 467; 1970, т. 32, с. 475.
111. Girifalco L. A., Good R. J. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 904; 1961, v. 64, p. 561.
112. Hu W. K., Zisman W. A. «Macromolecules», 1971, v. 4, p. 688.
113. Kirkwood J. G., Buff F. P. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, p. 388.
114. Good R. J., Girifalco L. A., Kraus G. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 1418.
115. Good R. J. In: Contact Angle, Wettability and Adhesion. Adv. in Chem., ser. № 43. Am. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 74.
116. Fowkes F. M., J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 382; In: Contact Angle, Wettability and Adhesion. Adv. in Chem., ser. № 43. Am. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 99; Recent Development of Adhesion Science, ASTM Spec. Techn. Publ. № 360, Philadelphia, 1963, p. 20; J. Colloid a. Interface Sci., 1968, v. 28, № 3, p. 493; Ind. Eng. Chem., 1964, v. 56, № 12, p. 40.
117. Petke F. D., Ray B. R. J. Colloid a. Interface Sci., 1969, v. 31, p. 216.
118. Owens D. K., Wendt R. C. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, p. 1741.
119. Schonhorn H. «Polymere», 1968, v. 9, № 2, p. 71.
120. Gray V. R. Chem. a. Ind., 1965, № 23, p. 969.
121. Bailey G. L., Watkins H. C. Proc. Phys. Soc., 1950, v. B63, p. 950.

122. Driedger O., Neumann A. W., Sell P.-J. *Kolloid Z.*, 1965, Bd. 201, S. 52; 1965, Bd. 204, S. 101.
123. Sell P. J., Neumann A. W. *Angew. Chem.*, 1966, Bd. 6, S. 321.
124. Hellwig G. E., Neumann A. W. *Farbe u. Lack*, 1967, Bd. 73, S. 823.
125. Wetting, *Soc. Chem. Ind.*, Monograph № 25, London, 1967. 488 p.
126. Fow H. W., Zisman W. A. *J. Colloid Sci.*, 1950, v. 5, p. 514; 1952, v. 7, p. 109, 503; 1953, v. 8, p. 194.
127. Ellison A. H., Fow H. W., Zisman W. A. *J. Phys. Chem.*, 1953, v. 57, p. 622.
128. Bernet M. K., Zisman W. A. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 1292.
129. Wolfram E. *Kolloid Z.*, 1962, Bd. 182, S. 1.
130. Schonhorn H. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 1084; *J. Polymer Sci.*, 1967, v. 5, B, p. 919.
131. Gardon J. L. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 1935.
132. Sharpe L. H., Lynch C. J. *Int. Sci. a. Techn.*, 1964, № 28, p. 26.
133. Ray E. R., Anderson J. R., Scholz J. J. *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 1220.
134. Shafrin E. G. In: *Polymer Handbook*. V. 3. London, 1965, p. 113.
135. Herczeg A. *Forest. Prod. J.*, 1965, v. 15, № 11, p. 499.
136. Lee L.-H. *J. Am. Chem. Soc.*, *Polymer Preprints*, 1966, v. 7, № 2, p. 919.
137. Куриленко А. И., Александрова Л. Б. *Хим. волокна*, 1965, № 3, с. 65; в кн.: *Механизм процессов пленкообразования*. Под ред. П. И. Зубова. М. «Наука», 1966, с. 187.
138. Ширяева Г. В., Куриленко А. И., Карпов В. Д. В кн.: *Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков*. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 84; *Пласт. массы*, 1965, № 3, с. 59.
139. Куриленко А. И., Ширяева Г. В. *ДАН СССР*, 1965, т. 165, с. 383; *Высокомолекулярное соед.*, 1966, т. 8, с. 578; в кн.: *Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов*. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 299.
140. Куриленко А. И. *Материалы конференции «Адгезия и прочность адгезионных соединений»*. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, т. 2, с. 95.
141. Куриленко А. И., Александрова Л. Б., Сметанина Л. Б. В кн.: *Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков*. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 90.
142. Куриленко А. И., Никулина И. Г., Данилов Е. П. *Высокомолекулярное соед.*, 1967, т. 9А, с. 2376.
143. Newnan S. J. *Colloid a. Interface Sci.*, 1967, v. 25, p. 314.
144. Vergara F., Lespinasse B. *Bull. Soc. chim. France*, 1970, p. 3227; *Rev. gen. caout. et plast.*, 1970, v. 47, p. 244, 337.
145. Tsunado T., Oba V., Fukumura M., *Am. Chem. Soc.*, *Polymer Preprints*, 1970, v. 11, № 2, p. 1481.
146. Litt M., Herz J. J. *Colloid a. Interface Sci.*, 1969, v. 31, p. 248.
147. Olsen D. A., Osteraas A. J. *J. Polymer Sci.*, 1969, v. 7, A1, p. 1913, 1926.
148. Бартнев Г. М., Акопьян Л. А. *Пласт. и КAUT.*, 1969, Bd. 16, S. 655; *Труды коллоквиума «Поверхностные явления в полимерах»*. Под ред. П. П. Пугачева. Киев, «Наукова думка», 171, с. 89.
149. Zisman W. A. *Ind. Eng. Chem.*, 1963, v. 55, № 10, p. 18; *Химия и технол. полимеров*, 1964, № 11, с. 107; in: *Adhesion and Cohesion*. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1962, p. 176; in: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. Adv. in Chem., ser. № 43. Am. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 1.
150. Shafrin E. G., Zisman W. A. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 519.

151. Конструкционные свойства пластмасс. Под ред. Э. Бэра. М., «Химия», 1967, с. 274.
152. Dann J. R. J. Colloid a. Interface Sci., 1970, v. 32, p. 302.
153. Bright K., Simmons B. A. Europ. Polymer J., 1967, v. 3, p. 219.
154. Wolf K. L. Z. Phys. Chem., 1964, Bd. 225, № 1—2, S. 1.
155. Sell P. J. Z. Phys. Chem., 1964, Bd. 39, № 5—6, S. 322.
156. Gray V. R. Chem. a. Ind., 1965, № 23, p. 969; in: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph № 25, London, 1967, p. 99.
157. Good R. J. In: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph. № 25, London, 1967, p. 46.
158. Ягнятинская С. М., Воюцкий С. С., Каплунова А. Я. Коллоидн. ж., 1972, т. 34, с. 132.
159. Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961. 216 с.
160. Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968. 488 с.
161. Wu S. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 632; J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 31, p. 153; J. Polymer Sci., 1971, C, № 34, p. 19.
162. Neuman A. W. In: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph № 25, London, 1967, p. 42.
163. Graham D. P. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 4387.
164. Shafirin E. G., Zisman W. A. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1309.
165. Dettre R. H., Johnson R. E. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 1529.
166. Проспект фирмы «Metals Research, Ltd.».
167. Sugden S. J. Chem. Soc., 1924, v. 125, p. 1177; 1925, v. 127, p. 1525, 1868; The Parachor a. Valency. London, 1930.
168. Марков В. К. ЖФХ, 1954, т. 28, с. 703.
169. Роскин Е. С. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 1007.
170. Бадахов Х. И. В кн.: Некоторые вопросы молекулярной физики и спектроскопии. Под ред. Е. И. Несие. Ставрополь, 1967, с. 80.
171. Allan G. G., Neogi A. N. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 999.
172. Сафонов Г. П., Энтелис С. Г. Высокомолекуляр. соед., 1967, т. 9А, с. 1909.
173. Машина О. А. Исследование физико-химических свойств дорожно-строительных материалов. Изд. Московск. автодорожн. ин-та, 1969, № 1, с. 36.
174. Lee L. H. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 719; Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1970, v. 11, № 2, p. 1277.
175. Ягнятинская С. М., Каплунова Л. Я., Воюцкий С. С. ЖФХ, 1970, т. 44, с. 1445.
176. Siow K. S., Patterson D. «Macromolecules», 1971, v. 4, p. 26.
177. Edwards H. J. Appl. Polymer Sci., 1968, v. 12, p. 2213.
178. Hildebrand J. H., Scott R. The Solubility of nonelectrolytes. New York, 1964. 488 p.
179. Wu S. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3332.
180. Hayes R. A. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, p. 318.
181. Bender G. W., Le Grand D. G., Gaines G. L. «Macromolecules», 1969, v. 2, p. 681.
182. Solomon G. In: Adhesion and Adhesives. Ed. by R. Houwink and G. Salomon. Amsterdam — London — New York, 1965, p. 1.
183. Allen G., Gee G., Wilson G. «Polymer», 1960, v. 1, p. 456.
184. Allen G. e. a. «Polymer», 1960, v. 1, p. 467.
185. Green J. H. «Nature», 1950, v. 183, № 4664, p. 818.
186. Mangarai D. Macromol. Chem., 1963, v. 65, p. 29.
187. Mangarai D., Patra S., Roy P. Macromol. Chem., 1965, v. 81, p. 173.
188. Frish H. L., Al-Madfa i, J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 356.

189. Кошевич А. Д. Кандидатская диссертация. Ин-т нефти АН СССР, 1952.
190. Иващенко Ю. Н., Богатыренко Б. Б. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1962. 460 с.
191. Симонов В. А., Красотин Д. И. Изв. вузов. Хим. и хим. технол., 1967, т. 10, № 2, с. 167.
192. Попель С. И., Никитин Ю. П., Иванов С. М. Графики для расчета поверхностного натяжения по размерам капли. Свердловск, изд-во Уральского гос. политехн. ин-та, 1961.
193. Яшин В. Н., Ершова А. Н., Черкасская П. М. Труды ВНИИ железнодорожного транспорта, 1966, вып. 322. с. 129.
194. Попель С. И., Есин О. А., Гельд П. В. ДАН СССР, 1950, т. 74, с. 1097.
195. Гельд П. В., Чучмарев С. К. ДАН СССР, 1952, т. 83, с. 877.
196. Попель С. И., Есин О. А., Никитин Ю. П. ДАН СССР, 1952, т. 83, с. 253, 451.
197. Смирнова В. И., Ормонт В. Ф. ДАН СССР, 1952, т. 82, с. 751.
198. Кусаков М. М., Дубман Н. М., Кошевич А. Ю. Труды ин-та нефти АН СССР, 1952, т. 2, с. 53; ЖФХ, 1953, т. 24, с. 1887.
199. Найдич Ю. В. и др. В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 62.
200. Пугачевская П. П., Лебедев Р. В. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 237.
201. Иващенко Ю. Н., Богатыренко Б. Б., Еременко В. Н. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1963, с. 391.
202. Мышко В. И., Липатов Ю. С., Веселовский Р. А. Высокомол. соед., 1971, т. 13Б, с. 114.
203. Пугачевич П. П. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 4, с. 70.
204. Токаев А. Г. В кн.: Исследование физико-химических свойств дорожно-строительных материалов. М., Изд. Московск. автодорожн. ин-та, 1969, вып. 1, с. 49.
205. Файнерман А. Е. и др. Коллоидн. ж., 1970, т. 32, с. 620.
206. Vonnegut V. Rev. Sci. Instrum., 1942, v. 13, p. 6.
207. Princen H. M., Zia I. Y. Z., Mason S. G. J. Colloid. a. Interface Sci., 1967, v. 23, p. 99.
208. Patterson H. T., Hu K. H., Grindstaff T. H. J. Polymer Sci., 1971, C, № 34, p. 31; Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1970, v. 11, № 2, p. 1299.
209. Токаев А. Г., Рабинович И. И. В кн.: Исследование физико-химических свойств дорожно-строительных материалов. Изд. Московск. автодорожн. ин-та, 1969, с. 28.
210. Harkins W. D., Dahlstrom R. Ind. Eng. Chem., 1930, v. 22 p. 897.
211. Bangham D. H., Razonk R. J. Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 1459.
212. Bangham D. H. Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 805.
213. Salomon G. In: Adhesion and Adhesives. Ed. by R. Houwink and G. Salomon. Amsterdam — London — New York, 1965, p. 1.
214. Weidner C. L., Crocker G. J. Rubb. Chem. Technol., 1960, v. 33, p. 1323; 1961, v. 34, p. 1190.
215. Котов М. П. Труды Киевского технологич. ин-та легк. пром., 1953, № 5, с. 14.
216. Eley D. D. In: Adhesion. Ed. by D. D. Eley. London, 1961, p. 39, 266.

217. Dunning W. J. In: Adhesion. Ed. by D. D. Eley. London, 1961, p. 57.
218. Eley D. D. Kolloid Z., 1964, Bd. 197, S. 129.
219. Adam N. K., Livingstone N. K. «Nature», 1958, v. 182, № 4628, p. 128.
220. Levine M., Ilika G., Weiss P. J. Polymer Sci., 1964, v. B2, p. 915.
221. Басин В. Е. Электротехнич. пром. Электротехнич. материалы. М., Информэлектро, 1971, № 14, с. 10.
222. Куриленко А. И., Александрова Л. Б. Хим. волокна, 1965, № 3, с. 65; в кн.: Механизм процессов пленкообразования. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 187.
223. Шпряева Г. В., Куриленко А. И., Карпов В. Л. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 84; Пласт массы, 1965, № 3, с. 59.
224. Куриленко А. И., Шпряева Г. В. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 383; Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 578; в кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 299.
225. Куриленко А. И. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 95.
226. Куриленко А. И., Александрова Л. Б., Сметанина Л. Б. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 90.
227. Берлин А. А., Булачева С. Ф., Морозов Ю. Л. Пласт. массы, 1962, № 10, с. 3.
228. De Vuylste N. A. «Nature», 1957, v. 180, № 4580, p. 262.
229. Кобеко П. П., Марей Ф. И. ЖФХ, т. 16, с. 277.
230. Ragaty I. E., Tabor D. Proc. Roy. Soc., 1958, v. A-245, p. 184.
231. Шварц А. Г., Коллоидн. ж., 1957, т. 19, с. 376; ЖФХ, 1958, т. 32, с. 718; «Каучук и резина», 1965, № 4, с. 39.
232. Басин В. Е., Шварц А. Г., Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1470.
233. Григоровская В. П., Шварц А. Г., Бычкова Л. П. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 41.
234. Королев А. Я., Бек В. И., Гришин Н. А. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1411.
235. Кабанов В. Я. и др. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 626.
236. McNutt J. E. Adhesiv. Age, 1964, v. 7, № 10, p. 24; Химия и технол. полимеров, 1965, № 12, с. 149.
237. Басин В. Е., «Механика полимеров», 1967, № 5, с. 850.
238. Wolfram K. Kolloid Z., 1962, Bd. 182, S. 75.
239. Gray V. R. Chem. a. Ind., 1965, v. 23, p. 969.
240. Dahlquist C. A. In: Recent Development of Adhesion Science, ASTM Spec. Techn. Publ., № 360, Philadelphia, 1963, p. 46.
241. Barbarisi M. J. «Nature», 1967, v. 215, № 5099, p. 383.
242. Goldman E. J., Rosenberg R. A., Lee W. E. Adhesiv. Age, 1967, v. 10, № 2, p. 30.
243. Lee L.-H. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1966, v. 7, № 2, p. 919.
244. Sell P. J., Neuman A. W. Angew. Chem., 1966, Bd. 78, № 6, S. 321; Z. Phys. Chem., 1964, Bd. 41, S. 191; 1965, Bd. 47, S. 20.
245. Gesser H. D., Long R. J. Polymer Sci., 1967, v. 85, № 6, p. 469.
246. Henderson A. W. In: Aspects of Adhesion. Ed. by D. Alner. London, 1963, p. 33.
247. Воюцкий С. С., Дерягин Б. В. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 624.
248. Wojuzkiy S. S. Kolloid. Z., 1966, Bd. 214, № 2, S. 97.
249. Voucher E. A. «Nature», 1967, v. 215, № 5105, p. 1054.

250. Brewis D. M., Eagles A. C., Hurworth N. R. J. Mat. Sci., 1966, v. 2, № 5, p. 435.
251. Eilers J. H. Kaut. u. Gummi, 1967, Bd. 20, № 1, S. 38.
252. Huntsberger J. R. Chem. Eng. News, 1964, v. 42, № 44, p. 82; Contract Angle, Wettability and Adhesion Adv. in Chem., ser. № 43. Am. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 189; Treatise on Adhesion a. Adhesives. Ed. by R. L. Patrick. V. 1. New York, 1967, p. 119.
253. Горюнов Ю. В., Сумм Б. Д. Смачивание. М., «Знание», 1972. 64 с.
254. Фрумкин А. Н. ЖФХ, 1938, т. 12, с. 337.
255. Железный Б. В. ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 377.
256. Щербаков Л. М. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., изд-во АН СССР, 1961, с. 28.

### Глава III

#### ФОРМИРОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО КОНТАКТА

Проявление ответственных за адгезию сил молекулярного взаимодействия возможно только при условии достижения молекулярного контакта на границе адгезив — субстрат. Прежде чем

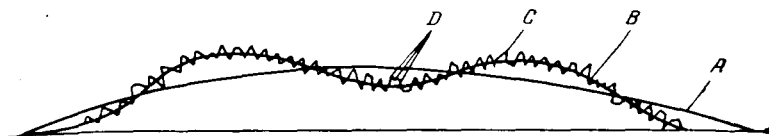


Рис. III.1. Схема основных видов неровностей твердой поверхности [2]:

A — макроскопические нарушения; B — волнистость поверхности; C — микроскопические неровности; D — ультрамикроскопические неровности.

начать рассмотрение различных этапов формирования молекулярного контакта (смачивание, растекание, реологические процессы, диффузия), коснемся особенностей строения поверхности различных субстратов.

Во многих отраслях техники (точное машиностроение, приборостроение, оптическая промышленность и т. п.) накоплен обширный опыт изучения геометрических характеристик поверхности твердых тел. Поэтому рассмотрение методов изучения микрогеометрии поверхности целесообразно начать с принятых в технике способов оценки шероховатости. Отклонение поверхности реального твердого тела от ее идеальных геометрических параметров и неровности поверхности можно разделить на следующие группы: ошибки общей формы, ошибки зональные (макрогеометрия), ошибки малых элементов (микрогеометрия) и субмикроскопические неровности (субмикрогеометрия, или ультрамикрогеометрия). В области микрогеометрии поверхности можно выделить волнистость и микроскопические неровности — шероховатость. Основные виды неровностей твердой поверхности изображены схематически на рис. III.1. Нас будут интересовать вопросы,

связанные с изучением шероховатости поверхности, а также субмикроскопических (ультрамикроскопических) неровностей. Рассмотрим вначале методическую сторону этих вопросов.

## Методы изучения микрорельефа поверхности

Шероховатость поверхности определяется [17] как «совокупность неровностей с относительно малыми шагами, образующих рельеф поверхности и рассматриваемых в пределах участка, длина которого выбирается в зависимости от характера поверхности и равна базовой длине  $l$ ». Как видно из этого определения, понятие «шероховатость» связано с базовой линией — длиной участка поверхности, выбираемой для определения шероховатости и позволяющей не учитывать неровности, шаг которых больше базовой длины. Непосредственное измерение микронеровностей и количественную оценку шероховатости проводят по виду профиля, т. е. по результатам рассмотрения сечения поверхности плоскостями, ориентированными в заданном направлении. Профиль характеризуют обычно с помощью средней линии, которая делит его так, что в пределах базовой длины сумма квадратов расстояний точек профиля до этой линии минимальна. Для количественной оценки шероховатости пользуются следующими параметрами: среднее арифметическое отклонение профиля, среднее квадратичное отклонение профиля, высота неровностей, средняя высота неровностей, максимальная высота неровностей и др. [17, 56, 57, 59, 60]. В зависимости от числовых значений этих параметров шероховатость поверхностей подразделяют на 14 классов чистоты [17]. Средняя высота неровностей для первого класса чистоты составляет 20 мкм, наивысшему, 14 классу чистоты, соответствуют неровности высотой 0,06 мкм.

Большое число параметров шероховатости иногда приводит к затруднениям при сопоставлении различных данных. Поэтому весьма перспективными являются попытки описания шероховатости поверхности с помощью теории случайных функций, поскольку в этом случае для полной характеристики шероховатости достаточно располагать лишь одной корреляционной функцией [24, 60, 67]. Известно много различных методов изучения шероховатости. Среди них можно выделить метод поперечных шлифов, основанный на изучении рельефа поверхности под микроскопом. Модификацией этого метода является способ косых шлифов [59]. Поскольку видимая высота неровностей при косом срезе возрастает по сравнению с истинной величиной, разрешающая способность этого метода существенно увеличивается. Иногда поперечный шлиф изготовляют не с поверхности образца, а используют оттиск — слепок с поверхности, выполненный с помощью желатина или другого материала.

Кроме шлифов, позволяющих изучать рельеф поверхности в отраженном свете, применяются поперечные срезы, исследуемые

в проходящем свете. Таким способом, например, изучают рельеф поверхности волокон (см. ниже). Для изготовления поперечных срезов можно использовать отпечатки с поверхности [25]. Наиболее распространенными являются профильные методы измерения шероховатости с помощью специальных приборов — профилографами и профилометрами. Сущность методов заключается в том, что острая и твердая игла (щуп) перемещается по исследуемой поверхности и копирует ее неровности. Вертикальные колебания, совершаемые при этом иглой, усиливаются и регистрируются специальными устройствами. С помощью профилографа осуществляют запись профиля поверхности на диаграмме. Профилометром измеряют шероховатость путем автоматической обработки линии профиля и дает возможность получать значения среднего квадратичного или среднего арифметического отклонения. Наиболее совершенными являются электромеханические профилографы и профилометры индуктивного, электронного и пьезоэлектрического типов. Эти приборы дают вертикальное увеличение порядка 100 000 и позволяют изучать шероховатость от первого до двенадцатого класса чистоты. Материалом для игл в профилометрах щупового типа служит алмаз, агат, искусственный рубин, сталь [133]. Радиус закругления иглы имеет величину 1—10 мкм. Основным недостатком профилометров и профилографов является некоторое искажение действительного микрорельефа из-за собственных размеров острия иглы, а также вследствие деформации исследуемой поверхности под действием давления иглы при трассировании поверхности.

Ряд методов дает возможность изучать микрогеометрию поверхности, не подвергая образец какому-либо механическому воздействию. В частности, еще в 1929 г. Линником был предложен так называемый метод светового сечения, использованный затем в двойных микроскопах. Принцип работы двойного микроскопа заключается в том, что свет, направленный на объект через проектирующий микроскоп, отражается от выступов и впадин поверхности и, попадая в микроскоп наблюдения, расположенный под углом  $90^\circ$ , создает изображение неровности. Этим методом можно выявлять неровности, относящиеся к 3—9 классу чистоты. Однако из-за слабой разрешающей способности, а также некоторого искажения действительного микрорельефа двойные микроскопы (например, МИС-11) применяются главным образом для ориентировочной оценки шероховатости.

Из оптических методов измерения шероховатости наибольшее распространение получил интерферометрический метод, также разработанный Линником. Принцип действия микроинтерферометров заключается в том, что луч монохроматического света, отраженный от изучаемой поверхности, складывается с лучом света, отраженным от зеркала, расположенного в фокальной плоскости объектива. В результате этого возникает интерференциальная картина, состоящая из отдельных равноотстоящих друг



от друга черных полос, повторяющих в определенном масштабе неровности исследуемого образца. Расстояние между интерференционными полосами равно половине длины монохроматического света. Микроинтерферометры МИИ-4, МИИ-5 или Майкельсона обладают очень высокой чувствительностью, позволяют определять неровности, имеющие абсолютные размеры 0,03 мкм. В ряде случаев удается обнаружить неровности, соответствующие высшему классу чистоты (0,01 мкм). Применяя многократную интерференцию в тонком слое вещества, предварительно нанесенного на исследуемую поверхность, можно достигнуть очень высокого разрешения с помощью интерферометрических приборов. Так изучают полированные поверхности алмаза, кварца, стекла. В качестве иллюстрации на рис. III.2 (см. вклейку в конце книги) приведены интерферограммы поверхности металла, обработанной различными способами. Основным преимуществом интерферометрического метода является наглядность получаемой картины, а также отсутствие каких-либо искажений рельефа. Этим методом можно изучать поверхность мягких материалов, разрушающихся иглой профилометров. Однако интерферометрический метод имеет недостатки. К их числу можно отнести невозможность изучения поверхностей с сильно выраженной нерегулярностью, узкий диапазон размеров измеряемых неровностей, малые размеры одновременно изучаемого участка [60].

Из других методов измерения шероховатости можно упомянуть метод отражения (рефлектометрический), магнитоскопический, ультразвуковой, пневматический, метод оптического контакта [2, 156, 223]. Имеются попытки составления микротопографических карт поверхности твердого тела по результатам изучения с помощью стереокомпаратора стереоскопических снимков поверхности [2]. Однако все эти методы по различным причинам не нашли еще столь широкого применения, как рассмотренные выше щуповые и оптические методы.

За пределами чувствительности всех рассмотренных методов изучения микрогеометрии поверхности лежит целая область микрошероховатости и субмикроскопических неровностей. Эта категория неровностей с размерами  $10^{-6}$ — $10^{-8}$  см представляет существенный интерес для оценки поверхностей субстратов. Наиболее перспективным методом изучения подобных микронеровностей является электронная микроскопия. Прогресс в создании совершенных и разнообразных электронных микроскопов способствует расширению этих исследований. До последнего времени наиболее широкое применение находили электронные микроскопы просвечивающего типа. В этих случаях структуру поверхности исследуют при помощи реплик — тонких прозрачных для электронов слепков с поверхности. Многочисленные способы получения реплик подробно описаны в руководствах [41, 241—244].

Электронно-микроскопическое исследование реплик — единственный путь использования электронной микроскопии для

изучения поверхности. Представляет интерес применение отражательной электронной микроскопии. Большинство современных электронных микроскопов просвечивающего типа может также работать в режиме «на отражение», что позволяет наблюдать микроструктуру поверхности, не применяя весьма трудоемкой репликации. Поверхность образца, помещенная под небольшим углом к оптической оси, отражает поток электронов, и на экране микроскопа возникает изображение поверхности [254]. Однако образец, поглощая энергию подающего пучка, нагревается и даже может разрушиться. Кроме того, возникающее изображение оказывается значительно искаженным вследствие малого угла зрения. Все эти обстоятельства, а также относительно низкая разрешающая способность, существенно ограничивают применение этого метода. Тем не менее отражательная электронная микроскопия представляется весьма интересным методом, особенно для изучения структуры поверхности массивных образцов, и привлекает внимание исследователей. Дело в том, что отражательный электронный микроскоп имеет чрезвычайно высокую чувствительность к микрорельефу поверхности благодаря длинным теням, образующимся за незначительными выступами вследствие скользкого облучения поверхности. В ряде случаев удается получать весьма четкие снимки с разрешением 100 Å и менее [255]. Этот метод очень удобен для изучения изменения поверхности в процессе деформации [257]. Сравнение фотографий образцов, полученных с помощью оптического и электронного микроскопов (при одинаковых увеличениях), показывает, что можно достаточно легко, несмотря на некоторое искажение масштаба в электронно-микроскопических снимках, установить однозначное соответствие между обеими микрофотографиями [257].

Широкие возможности изучения поверхностей появились с развитием растровой электронной микроскопии и появлением сканирующих электронных микроскопов [258, 259, 261—263]. Преимуществом сканирующих микроскопов при изучении поверхностей является то обстоятельство, что благодаря значительной глубине резкости (в несколько сот раз выше, чем у обычных микроскопов) удается достигнуть четкого изображения шероховатых и грубых поверхностей. В качестве примера на рис. III.3 (см. вклейку) приведена фотография [260] поверхности биологического объекта, выполненная с помощью сканирующего микроскопа.

Изучение микроструктуры и топографии поверхности может быть дополнено выявлением неоднородностей химического характера, микрогетерогенности, наличия локальных электрических полей и другой информацией о поверхности твердого тела, представляющей несомненный интерес. Приемы и методы для подобных исследований весьма разнообразны. Следует прежде всего отметить рентгеновский микроанализ. Принцип действия рентгеновских микроанализаторов основан на том, что электронный зонд при освещении объекта вызывает появление не только

вторичных электронов (на использовании этих электронов основана сканирующая электронная микроскопия), но и рентгеновских лучей. Анализируя характеристические рентгеновские лучи, испускаемые тем или иным участком поверхности, можно определить ее локальный химический состав [278, 279]. В дальнейшем использовали принцип растровых приборов, разворачивая электронный зонд по поверхности образца [280—282]. Мгновенная эмиссия рентгеновских лучей из точки соударения электронного луча с образцов анализируется по мере движения зонда по поверхности. В результате можно получить информацию о распределении данного элемента по поверхности. Одновременно можно использовать и вторичные электроны, и на экране другого кинескопа получить изображение структуры поверхности.

Локальное распределение электрических и магнитных полей на поверхности твердых тел исследуется с помощью зеркальных электронных микроскопов [285—287].

Для визуализации электрических микрополей успешно можно использовать и растровые электронные микроскопы.

Одним из приемов выявления гетерогенности поверхности при электронно-микроскопическом исследовании является декорирование. Сущность этого приема заключается в том, что на поверхность наносится вещество, способное концентрироваться на некоторых деталях поверхности, например дефектах, делая их видимыми. При этом наблюдаются не сами дефекты, а частицы декорирующего вещества. Таким способом еще в 1947 г. с помощью капелек росы удалось наблюдать сложнейший рисунок поверхности зеркально-гладкой грани карбида кремния и других кристаллов [288—290]. Для получения более стабильных образцов быстро испаряющаяся вода была заменена конденсатом хлорида аммония [288—290]. Однако наибольшее распространение получила предложенная Бессетом техника декорирования путем вакуумного распыления некоторых металлов (золота, платины) [291—297]. Метод декорирования поверхности напылением металла в вакууме позволяет не только наблюдать некоторые особенности строения поверхности, но и изучать динамику изменения поверхности при нагревании, под действием влаги и других факторов [243]. На рис. III.4 (см. вклейку) в качестве примера, иллюстрирующего возможности метода декорирования, приведен снимок поверхности скола минерала галита.

В основу методики химического декорирования положен принцип избирательной кристаллизации реагента на активных центрах поверхности [298—300]. В качестве реагента обычно применяют сернистый свинец, который осаждается на исследуемую поверхность в результате каталитического распада комплексного соединения уксуснокислого свинца с тиокарбамидом.

Большая избирательность реакции химического декорирования способствует выявлению микрогетерогенного характера кристал-

лических объектов, наличия на поверхности различных локальных активных центров. Поскольку эти активные центры являются, как правило, электрически заряженными, возникает возможность изучения микрогеометрии поверхности с помощью микрочастиц, имеющих противоположный электрический заряд. Для этого применяют [400—402] коллоидные частицы селенида свинца размером около 500 Å. Таким способом удается наблюдать электрический микрорельеф поверхности [403—405]. Наличие различных по активности заряженных локальных центров, действующих достаточно независимо друг от друга и обладающих дальнедействием, представляет значительный интерес.

Заканчивая рассмотрение вопросов микрорельефа, микрогеометрии и гетерогенности поверхностей, следует упомянуть о работах по количественной интерпретации информации. Визуальная оценка структуры поверхности и качественная интерпретация полученных данных в ряде случаев недостаточны. Попытки привлечения современной электронно-вычислительной техники и использование достижений технической кибернетики при анализе результатов изучения структуры заслуживают серьезного внимания. Например, при использовании растрового прибора можно с помощью самопишущего потенциометра произвести запись сканограммы, затем эту запись преобразовать в дискретный ряд чисел и нанести этот ряд на перфоленту, которую можно обработать на ЭВМ по программе статистического анализа и выяснить распределение интересующих деталей поверхности по размерам в зависимости от режимов подготовки материала [406]. Было применено [407, 408] автоматическое распознавание элементов структуры с помощью микрофотометра и последующее математическое описание и анализ фотоизображений с помощью ЭВМ.

Используя метод случайных секущих [409], можно построить автомат, измеряющий параметры распределения размеров элементов структуры по их электронно-микроскопическим изображениям [410]. Описана система [411, 412], определяющая площадь, периметр и коэффициент вытянутости каждого элемента структуры. Созданы установки для оптикоструктурного машинного анализа [413, 414]. Параметры, полученные в результате такого анализа (математическое ожидание, дисперсия, асимметрия, эксцесс), дают возможность описать микроструктуры в аналитической форме. Сигнал может быть введен непосредственно в универсальную или специализированную вычислительную машину, которая по заданной программе производит соответствующие расчеты (получение авто- и взаимно-корреляционной функции, первых четырех моментов распределения амплитуд) и выдает результаты анализа на печатающее устройство. Этот способ оптикоструктурного анализа на основе статических характеристик дает возможность количественно оценивать степень упорядоченности структурных элементов [415]. Описан прибор, который распознает и выбирает

подробности рельефа микроскопических изображений, считает их, измеряет площадь и распределение по размерам, опознает по критериям формы [416].

### Особенности рельефа и структуры поверхности различных субстратов

Рельеф твердой поверхности может быть естественным, искусственным, возникающим в процессе переработки материала или в результате подготовки к нанесению адгезива. Очень часто реальная поверхность субстрата представляет собой сочетание этих двух типов рельефа. Естественная поверхность кристаллических тел обладает

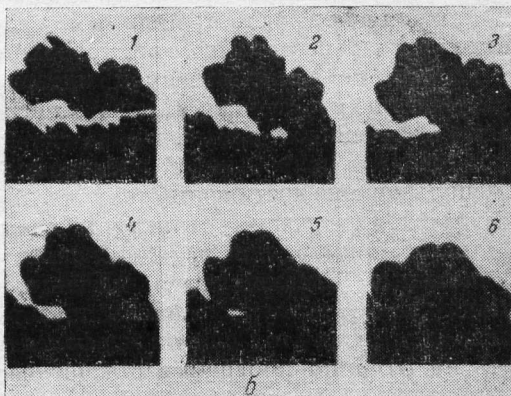
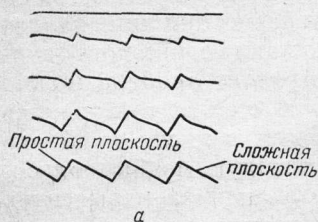


Рис. III.5. Самопроизвольное изменение формы кристаллического тела  
 а — схема последовательного развития ступеней шероховатости [4]; б — срастание дендритов меди [6] при 20 °С: 1 — исходное состояние; 2—6 — после 4, 9, 18 и 25 суток соответственно.

собственной шероховатостью [3, 4]. Дело в том, что в кристаллических телах вследствие анизотропии поверхностной энергией проявляются две тенденции, приводящие к изменению рельефа поверхности. Во-первых, может оказаться, что энергетически выгодным является увеличение поверхности тела в связи с появлением граней с малой поверхностной энергией. Так возникает естественная шероховатость на полированной поверхности произвольного сечения поликристаллического образца [2, с. 41] (рис. III.5, а). Следствием этого процесса является возникновение канавок и ямок при термическом травлении. Во-вторых, уменьшение свободной энергии системы может происходить при уменьшении площади поверхности. В этом случае можно наблюдать самопроизвольное сглаживание («залечивание») различных дефектов поверхности, сфероидизацию дисперсных частиц, срастание дендритов (рис. III.5, б).

Естественный рельеф поверхности твердого тела часто отражает специфику его внутренней структуры, что в полной мере относится

к полимерам, структура которых весьма разнообразна [5, 7, 8, 417—421]. Микрофотографии реплик с поверхности различных полимерных материалов, полученных в виде пленок методом экструзии, показывают, как микрогеометрия поверхности полимеров отражает особенности их внутренней структуры. В процессе постепенного охлаждения пленки происходит кристаллизация и ориентация в направлении вытяжки. Ориентация молекул в аморфных областях, рост и агрегация кристаллитов в кристаллических областях приводят к появлению на поверхности полиэтиленовой пленки, полученной экструзией, микроскопических неровностей (рис. III.6, а, см. вклейку). Весьма шероховатой поверхностью обладает и пленка полиамида [16] (рис. III.6, б). Пленка целлофана в отличие от пленок полиэтилена и полиамида получается не из расплава, а из раствора. Однако и в этом случае на поверхности пленки обнаружены параллельно расположенные полосы (рис. III.6, в). Эти полосы наблюдаются при использовании самых разнообразных фильтров, и расстояние между ними сохраняется постоянным. Очевидно при прохождении вязкого раствора через фильтр происходит ориентация ассоциированных молекул ксантогената целлюлозы [12, 13, с. 266; 14]. Ассоциаты (фибриллы, пачки) и фиксируются при поступлении пленки в осадительную ванну.

На микрорельеф поверхности целлофановой пленки также оказывает влияние поверхностное натяжение. При попадании жидкой пленки в осадительную ванну происходит замена поверхности вискоза — воздух на поверхность вискоза — раствор, и поверхностная энергия резко снижается. Поэтому скорость сглаживания поверхностных неровностей оказывается недостаточной, и неровности в виде продольной полосатости оказываются зафиксированными на готовом целлофане. Если слой жидкой вискозы сначала наносится на поверхность вращающегося барабана, а только потом попадает в осадительную ванну, сглаживание неровностей успевают произойти, и пленки, полученные таким способом, не имеют полосатости [14]. Микрорельеф поверхности целлофановой пленки иногда имеет следы производственных дефектов. Различные виды этих дефектов приведены на рис. III.7 (см. вклейку). Многочисленные дефекты обнаружены и на поверхности полиэтиленовой пленки (рис. III.8, см. вклейку). Методами окрашивания поперечных срезов было обнаружено, что пленка целлофана имеет очень плотный поверхностный слой — оболочку и более рыхлые срединные слои. Оболочка занимает 10—15% площади поперечного среза и обычно имеет толщину около  $100 \text{ \AA}$  [12, 14]. Поры в оболочке настолько мелкие, что в них не могут проникнуть молекулы красителя, и оболочка остается неокрашенной [14, 15]. Сухой целлофан обладает низкой проницаемостью даже для газов и паров органических растворителей. Однако в целлофане, погруженном в воду, размеры пор достигают  $50 \text{ \AA}$ .

Поверхность различных волокон — натуральных, искусственных и синтетических также характеризуется микрошероховатостью [9, с. 294]. Например, на поверхности волокна хлопка имеется система примерно параллельных складок и желобков, расположенных спирально вокруг волокна под острым углом к его оси. Полагают, что такая структура поверхности волокон хлопка является отражением спиральной конфигурации фибрилл [18]. Наличие складок и желобков на поверхности характерно не только для натуральных волокон. Различные технические вискозные волокна также обладают фибриллярной структурой [9, с. 294; 18]. Так, многочисленные складки различной ширины и глубины расположены вдоль оси вискозных волокон (рис. III.9, а, см. вклейку). В последнее время широкое применение нашли модифицированные вискозные волокна (суперкорд). Наличие модификатора приводит к некоторому снижению числа и размера складок на поверхности волокон, но фибриллярная структура поверхности сохраняется (рис. III.9, б); не имеет значения, вводится ли модификатор в раствор или в осадительную ванну [19].

Фибриллярная структура характерна не только для натуральных и искусственных волокон. Электронно-микроскопические исследования различных синтетических волокон показывают большое сходство строения их поверхности со строением поверхности вискозных волокон. Очевидно, на образование фибриллярной структуры оказывает влияние молекулярная ориентация и усадка при получении волокон из расплава [15, 20]. Особенности химического строения также влияют на рельеф поверхности синтетических волокон. Например, на поверхности нейлона обнаружены сферолиты (рис. III.9, в).

Особенности рельефа поверхности волокон могут быть выявлены не только методом электронной микроскопии, но и анализом поперечных срезов на световых микроскопах (рис. III.9, см. вклейку). В последнем случае видна характерная «извитость» рельефа гидратцеллюлозных волокон (рис. III.10, а, см. вклейку) и значительно меньшая «извитость» волокон «супер» (рис. III.10, б). Волокна, сформированные из расплава (полиамидные, полиэфирные), имеют практически круглую форму поперечного среза (рис. III.10, в). Для волокон, так же как и для пленок, характерна определенная, иногда значительная, пористость. Наибольшей монолитностью обладают волокна, получаемые прядением из расплава (например полиамидные). Но даже и в этих волокнах имеются пустоты, микротрещины и поры, вытянутые вдоль оси волокна [22, 23]. При мокром и сухом прядении из растворов образуются волокна с наибольшим содержанием пустот. Особенно изобилуют порами и пустотами вискозные волокна. Многие из пустот имеют достаточно большие размеры и могут быть обнаружены на поперечных срезах с помощью светового микроскопа в виде темных зерен (рис. III.10, а). Иногда поры в вискозных волокнах более равномерны по величине и

значительно меньше. Такие волокна можно рассматривать как мелкопористые сорбенты [488]. В природных целлюлозных волокнах, например в хлопке, объем пор составляет 35—40% от объема волокна [224]. Поверхность неорганических материалов отражает специфику их строения. Например, поликристаллический характер металлов обуславливает такие особенности морфологии металлической поверхности, как мозаичность структуры. С помощью электронного микроскопа можно наблюдать рельеф поверхности металла (рис. III.11, см. вклейку).

На поверхности полированного металла имеются многочисленные неровности (рис. III.12, см. вклейку). Высота неровностей достигает десятков и сотен ангстремов [2, 34—36]. Кроме того, на поверхности металла имеются дефекты типа микротрещин и пустот [2]. Трещины могут иметь размеры от долей миллиметра до нескольких ангстремов. Их возникновение может быть обусловлено термическим и механическим воздействием, нарушениями процесса роста, регулярности строения решетки, инородными включениями. Наиболее изучены две основные формы микротрещин — эллиптические и клинообразные. Микротрещины могут иметь многочисленные боковые ответвления. Сложная система связанных между собой микротрещин и микрополостей может распространяться на значительный объем металла (рис. III.13, см. вклейку). На рис. III.14 (см. вклейку) приведен электронномикроскопический снимок поверхности одного из распространённых металлических субстратов — медной жилы, применяемой в производстве эмальпроводов. Кроме многочисленных неровностей поверхности субстрата, обусловленных кристаллической природой металла, в данном образце можно обнаружить глубокие борозды и царапины, возникшие в процессе производства.

Ни один металл, за исключением золота, не стоек к окислению. Все металлы образуют окислы, а многие из них — и нитриды. Первая стадия реакции взаимодействия между поверхностью металла и газом заключается в образовании на поверхности монослоя газа, сорбированного под действием химических сил. Скорость сорбции настолько велика, что при комнатной температуре ее не удастся измерить [38]. Рост окисной пленки длится довольно долго и исчисляется часами, а иногда и сутками.

Микроструктура возникшей на железе толстой окисной пленки (окалины) при окислении железа на воздухе в течение суток при 700 °С показана на рис. III.15 (см. вклейку). Толщина окисных пленок, возникших на различных металлах, а также кинетика их роста различны. Так, на алюминии пленка продолжает расти несколько недель [38, с. 186, 275, 281; 40], достигая толщины 50—100 Å. На меди толщина окисной пленки спустя месяц также может достигнуть 100 Å, а процесс окисления железа практически заканчивается за несколько часов [40]. Кинетика роста окисных пленок на различных металлах при комнатной температуре показана на рис. III.16. Как видно из рисунка, рост пленок не прекращается



в течение 50 ч. Следовательно, необходимо учитывать, что металлический субстрат всегда находится в «чехле» из окисной пленки.

Окисные пленки иногда придают поверхности дополнительную шероховатость. Если на поверхности металлов с одинаковой ориентацией кристаллов окисная пленка имеет равномерную толщину, на поверхности металлов, не обладающих одинаковой ориентацией, возникает пленка неравномерной толщины, так как скорость роста пленки зависит от ориентации кристаллов окисляющего металла (рис. III.17). Кроме того, окисный слой часто оказывается пористым. Металлы главных подгрупп I и II

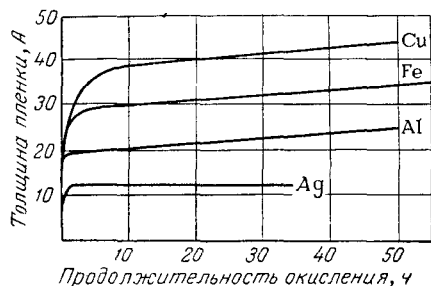


Рис. III.16. Влияние продолжительности окисления на толщину окисных пленок, образующихся на различных металлах при комнатной температуре [38].

групп периодической системы, за исключением бериллия, образуют окислы, объем которых меньше объема чистого металла.

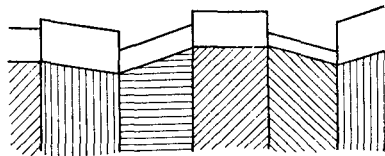


Рис. III.17. Модель роста окисной пленки на поликристаллическом металле [38].

Продукт окисления этих металлов не может заполнить объема, ранее занятого металлом, и возникший окисный слой является пористым. Поры, трещины, пустоты, пузыри и другие дефекты в окисных пленках на поверхностях некоторых металлов удалось обнаружить экспериментально. Окисные пленки на алюминии, например, пронизаны порами диаметром около 100 Å (рис. III.18, см. вклейку).

Поверхность металла перед склеиванием часто подвергают специальной обработке. На рис. III.19 (см. вклейку) показана профилограмма поверхности травленной медной фольги и электронномикроскопическая фотография этой поверхности; видно, что шероховатость металлических поверхностей после обработки оказывается весьма значительной. Количественной характеристикой развитости рельефа поверхности служит показатель доступности — произведение амплитуды иглы профилографа на число колебаний. Показатель доступности изменяется в широких пределах при различных видах обработки поверхности [36]. Ниже приведены показатели доступности для черной жести в зависимости от вида обработки поверхности:

Полировка . . . . .	5,6	Щеточная обработка . . . . .	35,2
Химическое травление . . . . .	12,1	Пескоструйная обработка . . . . .	90,4

Связь внутренней структуры со структурой поверхности можно обнаружить и для неорганических стекол. Неорганические стекла имеют сложный многокомпонентный состав и отличаются структурной неоднородностью, микрогетерогенностью, а также, по мнению некоторых исследователей, содержат надмолекулярные образования [43, с. 52, 62, 72]. Размеры упорядоченных структурных образований колеблются в пределах 15—200 Å в зависимости от состава стекла [44], размер микронеоднородностей [43] составляет 50—600 Å.

Каплевидные образования, возникшие еще в расплаве при микрорасслоении, сохраняются и при затвердевании стекла. Не рассматривая более подробно весьма сложный вопрос о строении неорганических стекол, можно с достаточным основанием утверждать, что неоднородность структуры стекла в объеме обуславливает и неоднородность поверхности. Даже поверхность зеркального стекла, изученная оптическими методами, имеет многочисленные неровности, величина которых (300—900 Å) на порядок меньше длины световой волны [45].

Во многих стеклах, особенно на поверхности, встречаются кристаллические участки. Из-за различия плотности стекла в стеклообразном и кристаллическом состоянии возникают значительные внутренние напряжения, приводящие к образованию микротрещин [43, с. 128]. Кроме того, поверхностные микротрещины и другие дефекты возникают в результате термических напряжений, обусловленных неравномерностью охлаждения в процессе обработки [1, 43, с. 128].

Поверхность стекла в атмосферных условиях сразу же после образования подвергается изменениям, в результате которых возникает тонкий поверхностный слой, отличающийся по химическому составу и физическим свойствам от остальной массы стекла [1; 43, с. 87; 46, с. 5; 47]. В частности, на поверхности силикатного стекла образуется пленка, состоящая преимущественно из кремнезема. Эта пленка обладает значительной адсорбционной способностью, что указывает на ее пористость [43].

Коснемся особенностей строения некоторых пористых субстратов. Основным элементом древесины хвойных пород являются полые волокна, состоящие из вытянутых в длину клеток [48]. Радиальный размер волокон составляет 20—40 мкм, толщина стенок — 2—8 мкм, а длина колеблется в пределах 2—50 мм.

Волокна лиственных деревьев, как правило, короче и меньше в диаметре [48]. Кроме того, в древесине лиственных пород имеются тонкостенные широкополостные трубки — сосуды. Стенки волокон и сосудов имеют отверстия и щели [48, с. 14; 49, с. 5; 50; 51]. Число пор в хвойных породах достигает нескольких десятков на 1 мм длины волокна [48]. Эти особенности анатомического строения показывают, что древесина является высокопористым

субстратом. Ниже приведены объемы полостей (в %) волокон некоторых древесных пород [49]:

Ель . . . . .	72	Береза . . . . .	61
Сосна . . . . .	67	Дуб . . . . .	57
Лиственница . . . . .	64	Бук . . . . .	55

Как видно из этих данных, на долю самой древесной массы приходится от 28 до 50% объема древесины. При любом положении плоскости среза на поверхности древесины всегда оказывается некоторая часть перерезанных волокон с открытыми внутрь полостями. Они образуют канавки, углубления и направленные внутрь каналы (рис. III.20, см. вклейку).

Типичными пористыми субстратами являются также бумага и кожа. Плотность бумаги 0,5—0,8 г/см<sup>3</sup>, а плотность целлюлозных волокон — основы бумаги — около 1,5 г/см<sup>3</sup>. Бумага пронизана сложной системой искривленных и скрещенных каналов и капилляров размером от 0,1 до 4 мкм, а также пустотами [50—52]. Кожа представляет собой систему взаимно переплетенных коллагеновых волокон [53, с. 13]. Структурными единицами коллагенового волокна являются фибриллы диаметром 0,1—0,5 мкм. Сами волокна состоят из большого числа фибрилл и имеют диаметр 1—3 мкм. Пористость кожи очень велика [54]: полости занимают 50—60% общего объема. Ниже приведены [54, 55] значения истинной площади поверхности некоторых материалов (в м<sup>2</sup>/г):

Силикагель . . . . .	До 800	Целлофан . . . . .	250—300
Измельченная целлюлоза . . . . .	300—350	Вискозный шелк . . . . .	220—260
Казеин . . . . .	350	Шерсть . . . . .	230—270
Кожа . . . . .	260—310	Древесина . . . . .	200—250
		Натуральный шелк . . . . .	150—200

Твердая поверхность, как правило, загрязнена посторонними веществами [26—28]; это слой адсорбированных газов, водяных паров, а также других посторонних веществ. Достаточно кратковременного соприкосновения с воздухом, чтобы твердая поверхность покрылась пленкой жира, который оседает на поверхность из воздуха.

Чистота поверхности — неопределенное понятие. Хотя в практике применения адгезивов и производстве адгезионных соединений контролю чистоты поверхности приходится уделять большое внимание, строгих количественных критериев чистоты поверхности не имеется. Все зависит от конкретных условий. Поэтому под чистотой поверхности понимают такое состояние поверхности, при котором на ней остается допустимое количество загрязнений [277]. Методы контроля чистоты поверхности во многих случаях аналогичны методам изучения характера разрушения адгезионных соединений (см. гл. V). Специальные методы очистки поверхности подробно описаны в монографиях и руководствах [274—277, 283, 284]. Наиболее широкое применение нашли

радиохимический, потенциометрический, оптический (эллипсометрия), а также метод контроля чистоты по смачиванию водой. Испытание на сплошность водяной пленки, проводимое с помощью дистиллированной воды, дает возможность чрезвычайно просто и быстро контролировать чистоту поверхности многих субстратов, хотя оно недостаточно чувствительно. Иногда пользуются не чистой, а пигментированной водой, что существенно повышает чувствительность метода. Источник появления на поверхности твердого тела посторонних веществ — не только атмосфера. Само твердое тело также является источником загрязнений. Примеси, имеющиеся в объеме, постепенно мигрируют на поверхность и скапливаются на ней. В случае полимеров такими веществами являются непрореагировавшие мономеры, пластификаторы, мягчители, стабилизаторы, остатки инициаторов, катализаторов и т. д. Мономер, обладая низкой растворимостью в полимере [29], диффундирует на поверхность. При достаточной концентрации мономера на поверхности происходит его кристаллизация. Так, с помощью электронного микроскопа на поверхности пленки поликапролактама ПК-4 можно наблюдать наличие монокристаллов капролактама [16] (рис. III.21, см. вклейку).

Присутствие низкомолекулярных примесей, которые являются поверхностно-активными веществами по отношению к полимеру, на поверхности полимеров — обычное явление. Например, в техническом полиэтилене различные примеси выделяются на поверхность в процессе охлаждения [30]. Концентрируясь на поверхности, эти вещества создают ослабленную зону и снижают адгезию к поверхности. Удаление из полиэтилена низкомолекулярных примесей путем фракционного осаждения приводит к значительному улучшению физико-механических свойств полиэтилена и повышению его адгезии к различным материалам [30—32].

При восстановительном ремонте шин и различных резиновых технических изделий важнейшей технологической операцией, обеспечивающей необходимую прочность связи, является предварительная механическая обработка (шероховка) поверхности вулканизированной резины. Назначение этой обработки заключается не только в увеличении возможной поверхности контакта между склеиваемыми материалами, но и в удалении загрязненного и окисленного поверхностного слоя вулканизата [33].

### Формирование контакта в случае жидких адгезивов

Термодинамические условия смачивания поверхности субстрата адгезивом и растекания его по поверхности, рассмотренные в предыдущей главе, при анализе закономерностей формирования адгезионного контакта в реальных системах оказываются недостаточными. Приходится учитывать кинетику этих процессов и реальную скорость растекания и смачивания и иметь в виду, что часто в системе не достигается равновесие, не реализуются

равновесные значения углов смачивания. В этих условиях при рассмотрении смачивания поверхностей субстратов жидкими адгезивами, а также при изучении явлений растекания, впитывания, пропитки одной из важнейших характеристик является вязкость. Любая реальная поверхность имеет определенный микрорельеф и это обстоятельство также определяет условия формирования адгезионного контакта, отражается на кинетике и закономерностях растекания. Наконец, при нанесении жидких адгезивов на субстрат приходится рассматривать закономерности пропитки пористых тел, условия взаимодействия адгезива с движущейся подложкой, сталкиваться с явлениями тиксотропии и анизотропии смачивания. Как мы уже видели, гладкая поверхность обладает значительным числом неровностей — борозд, щелей, впадин, пор и т. д. В ряде случаев для повышения адгезии поверхность подвергают специальной обработке, в результате которой ее площадь возрастает. Шероховатость любой твердой поверхности оказывает влияние на смачивание [61—66]. Угол смачивания на реальной твердой поверхности  $\varphi'$  определяется соотношением Венцеля—Дерягина:

$$\cos \varphi' = K \cos \varphi \quad (\text{III.1})$$

где  $K$  — коэффициент шероховатости — отношение истинной площади поверхности к кажущейся.

На растекание в значительной степени влияет микрорельеф поверхности. Поскольку коэффициент шероховатости  $K > 1$ , убыль свободной поверхностной энергии в процессе растекания  $\Delta\gamma$  ( $\Delta\gamma = \gamma_t - \gamma_{тж} - \gamma_{ж}$ ) может происходить даже при  $\varphi \geq 0^\circ$ . Действительно, из уравнения (II.4) следует:

$$\Delta\varphi = \gamma_{ж} (\cos \varphi - 1) \quad (\text{III.2})$$

С учетом формулы (III.1) в реальных условиях имеем:

$$\Delta\varphi = \gamma_{ж} (K \cos \varphi - 1) \quad (\text{III.3})$$

Следовательно, увеличивая шероховатость поверхности (увеличивая  $K$ ), можно добиться растекания таких жидкостей, угол смачивания которых приближается к  $90^\circ$ , но всегда ниже этого значения. При  $\varphi > 90^\circ$  шероховатость поверхности затрудняет растекание, так как возрастает абсолютное значение отрицательной величины  $K \cos \varphi$ . Можно сказать, что шероховатость лиофильной поверхности придает ей еще большую лиофильность, а лиофобную делает еще более лиофобной [62, 72].

Равновесное значение угла смачивания устанавливается через определенный, иногда весьма продолжительный период времени (рис. III.22). Одной из причин замедленного установления равновесного угла смачивания является гистерезис. Различают кинетический и статический гистерезис смачивания. Наличие гистерезиса смачивания эквивалентно появлению дополнительной силы трения, действующей по контуру и тормозящей продвижение

фронта растекающейся капли [422]. Гистерезис смачивания проявляется в задержке установления равновесия при растекании, при перемещении мениска в капилляре, движении капли жидкости по наклонной поверхности твердого тела и в зависимости угла смачивания от направления перемещения жидкости: при натекании ( $\varphi_n$ ) он оказывается больше, чем при оттекании ( $\varphi_o$ ) (рис. III.23).

Разность между  $\varphi_n$  и  $\varphi_o$  характеризует [42] гистерезис смачивания  $\Delta\varphi$ .

Имеется несколько причин гистерезиса смачивания. Из них чаще всего упоминают шероховатость поверхности подложки. Кроме того, причинами гистерезиса считают проникновение смачивающей жидкости в объем твердого тела и загрязнение поверхности [423—438].

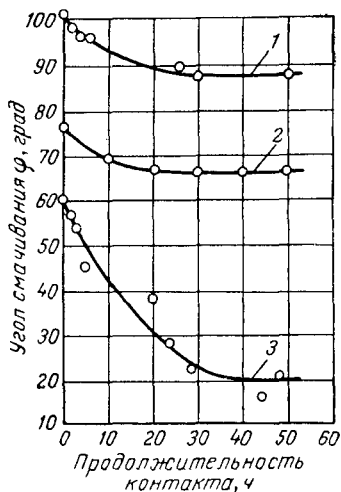


Рис. III.22. Зависимость угла смачивания водой парафина (1), полиметилметакрилата (2) и эбонита (3) от продолжительности контакта.

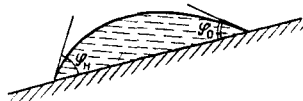


Рис. III.23. Углы смачивания при натекании ( $\varphi_n$ ) и оттекании ( $\varphi_o$ ) жидкости.

Характеристикой смачивающих свойств жидкости является не только угол смачивания, но и скорость процесса — замена одной фазы (воздуха) другой фазой (жидкостью), т. е. кинетика процесса смачивания. Кинетику смачивания изучают с помощью известных методов; угол смачивания определяют в зависимости от продолжительности процесса [422, 439—445]. Используя теорию скатывания капель по наклонной плоской поверхности [446], можно, измерив угол скатывания, рассчитать адгезию жидкости к твердой поверхности  $W_A$  по формуле

$$2rW_A = mg \sin \alpha \quad (\text{III.4})$$

где  $r$  — радиус основания капли;  $m$  — масса жидкости;  $\alpha$  — угол скатывания.

Справедливость уравнения (III.4) неоднократно подтверждалась [423, 425, 447, 448] экспериментально (рис. III.24), что дало возможность применять его для вычисления угла смачивания по уравнению Дюпре—Юнга:

$$\cos \varphi = (W_A / \gamma_{ж}) - 1 \quad (\text{III.5})$$

Вернемся к вопросу о шероховатости поверхности и ее влиянии на растекание жидкости. Роль микрорельефа поверхности становится понятной при рассмотрении условий растекания жидкости по поверхности, на которой имеется длинная канавка с поперечным сечением в форме равнобедренного треугольника с углом при вершине  $\theta$  (рис. III.25). Условие продвижения жидкости по канавке записывается так:

$$\gamma_{\tau} 2bl > \gamma_{\tau ж} 2bl + \gamma_{ж} 2bl \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{III.6})$$

где  $b$  — размер «щеки» канавки;  $l$  — длина пути жидкости вдоль канавки.

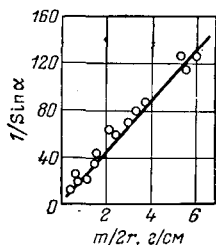


Рис. III.24. Зависимость «угла скалывания» от массы капли и радиуса периметра смачивания [38] (вода — полиэтилен).

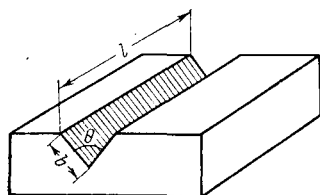


Рис. III.25. Схема канавки на поверхности твердого тела:  $\theta$  — угол в вершине канавки;  $l$  — «щека» канавки.

Из этого неравенства следует:

$$\gamma_{\tau} > \gamma_{\tau ж} + \gamma_{ж} \sin \frac{\theta}{2}$$

Учитывая равенство (II.4), получаем условие растекания:

$$\cos \varphi > \sin \frac{\theta}{2}$$

или

$$\theta < 180 - 2\varphi \quad (\text{III.7})$$

Справедливость условия (III.7) доказана экспериментально [69, 73]. Ртуть не растекается по полированному цинку, а смачивает его, причем угол смачивания  $\varphi = 7^\circ$ . Если на поверхности цинковой пластины прорезать канавки треугольного профиля, то при  $\theta \leq 160^\circ$  ртуть начинает растекаться. Аналогичные данные о влиянии шероховатости поверхности на растекание приведены в работах [61, 62, 74, 75]. Итак, микрорельеф поверхности существенно изменяет условие растекания, выраженное в общем виде неравенством (II.43).

Понижение поверхностной энергии твердого тела, вызванное адсорбцией, несколько изменяет условие равновесия капли жидкости на твердой поверхности, выражаемое уравнением Юнга [76—81]. Поэтому в общем виде условие растекания жидкости по твердой

поверхности должно учитывать не только коэффициент шероховатости  $K$ , но и параметр  $\pi$ :

$$K(\gamma_T - \pi - \gamma_{TЖ}) > \gamma_{Ж} \quad (III.8)$$

В сочетании с уравнением (II.4) условие растекания можно представить в виде

$$K \cos \varphi > 1 \quad (III.9)$$

Растекание жидкости по твердой поверхности характеризуют обычно скоростью продвижения периметра смачивания. Можно рассматривать одномерное — линейное продвижение и круговое — двумерное распространение. В первом случае на поверхности подложки создают длинные узкие дорожки. Для этого, например, поверхность металла покрывают нитролаком, в слое которого прочерчивают канавку, а затем проводят травление металла азотной кислотой [62, 73]. Продвижение периметра смачивания за различные промежутки времени позволяет оценить скорость растекания. Скорость экспериментально определяют методами микроскопии и киносъемки [83, 449]. Для линейного процесса продвижение  $x$  фронта во времени  $t$  описывается уравнением

$$x = A_1 t^{n_1} \quad (III.10)$$

Для кругового процесса изменение радиуса капли  $R$  во времени определяется из выражения

$$R = A_2 t^{n_2} \quad (III.11)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — константы.

Рассматривая растекание как вязкое квазистационарное ньютоновское течение в сплошном фазовом слое, можно получить следующие выражения [62, 68, 69]:

$$x = \left( 3m \frac{\Delta\gamma}{\rho g} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (III.12)$$

$$R = \left( m \frac{6}{\pi} \cdot \frac{\Delta\gamma}{\rho g} \right)^{1/4} t^{1/4} \quad (III.13)$$

где  $m$  — масса капли;  $\rho$  — плотность капли;  $g$  — ускорение свободного падения.

Зависимости (III.12) и (III.13) получены из предположения о том, что движение жидкости по поверхности осуществляется под действием приложенной к контуру капли результирующей силы поверхностных энергий  $\Delta\gamma$ . Как видно из уравнений (III.12) и (III.13), показатели степени  $n_1$  и  $n_2$  составляют соответственно  $1/3$  и  $1/4$ . Однако экспериментальные значения  $n_1$  и  $n_2$  оказались близкими и составляли около 0,30, т. е. в обоих случаях кинетика процесса растекания описывается кубической параболой.

В работе [485] исследовали растекание ньютоновской жидкости по горизонтальной поверхности на основании более общих представлений — путем решения системы уравнений Навье—



Стокса и непрерывности и получены несколько иные выражения для одномерного и для двумерного растекания:

$$x = \left( \frac{3}{4} m \frac{\Delta\gamma}{\eta\rho\alpha} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (\text{III.14})$$

$$R = \left( m \frac{4}{\pi} \cdot \frac{\Delta\gamma}{\eta\rho} \right)^{1/4} t^{1/4} \quad (\text{III.15})$$

где  $\eta$  — вязкость;  $\alpha$  — ширина дорожки.

Считая, что движущей силой растекания  $f$  является уменьшение свободной энергии системы ( $f = \gamma_{\text{т}} - \gamma_{\text{тж}} - \gamma_{\text{ж}} \cos \varphi$ ), можно показать, что время  $\tau$  достижения равновесного смачивания капли определяется соотношением [486]

$$\tau = \eta \left( \frac{3V_0}{\pi} \right)^{1/3} 4f \text{tg}^4 \varphi \quad (\text{III.16})$$

где  $V_0$  — объем капли.

Это выражение оказалось справедливым для растекания полидиметилсилоксанов различного молекулярного веса по гладкой горизонтальной твердой поверхности полиметилметакрилата, слюды и фторопласта-4.

Растекание жидкости по поверхности твердого тела при наличии градиента температуры обусловлено двумя факторами: термоосмотическим скольжением и термокапиллярным течением [122, 153, 399, 324]. Термоосмотическое скольжение является следствием изменения удельной энтальпии. Градиент скорости локализован в граничном слое у поверхности твердого тела. Величина потока жидкости  $Q_1$  выражается следующим образом [122].

$$Q_1 = \kappa \frac{dT}{dl} h \quad (\text{III.17})$$

где  $\kappa$  — термоосмотический коэффициент;  $\frac{dT}{dl}$  — тангенциальный градиент температуры;  $h$  — толщина пленки.

Термоосмотическое движение происходит в сторону более низкой температуры. Термокапиллярное течение возникает под действием разности поверхностного натяжения, обусловленной градиентом температуры, и действует в противоположном направлении. Величина потока  $Q_2$ , движущегося под действием термокапиллярных сил, выражается уравнением

$$Q_2 = \frac{1}{2\eta} \cdot \frac{d\gamma}{dT} \cdot \frac{dT}{dl} h^2 \quad (\text{III.18})$$

Явления термоосмотического скольжения и термокапиллярного течения экспериментально наблюдали как для низкомолекулярных жидкостей, так и для высокомолекулярных соединений [153]. Установлено, что при увеличении градиента температуры вдоль образца увеличивается скорость течения жидкости от его нагретого конца к холодному. При таком течении кинетика

процесса описывается не кубической параболой, как при изотермическом растекании (III.12), а квадратичной [399]:

$$x = Bt^{1/2} \quad (\text{III.19})$$

Итак, стремление системы к равновесию за счет убыли свободной энергии приводит к растеканию жидкости по поверхности твердого тела. Силами, препятствующими растеканию жидкости по твердой поверхности, являются инерция жидкости и ее вязкость. Однако относительное значение этих факторов может существенно изменяться. Иногда основное сопротивление при растекании является инерционным [83]. С помощью скоростной киносъемки удалось установить, что в движение вовлекается не весь объем капли, а только некоторая ее область, прилегающая к подложке, и выявить наличие двух стадий процесса растекания. На второй, более медленной стадии процесса в движение вовлекается вся капля, большее влияние начинает оказывать ее масса, происходит постепенное затухание процесса. Высота поднятия жидкого адгезива в щелях и порах твердой поверхности оценивается на основании равенства массы жидкости и капиллярного давления  $P_k$  [58]

$$P_k = \frac{2\gamma \cos \varphi}{r} \quad (\text{III.20})$$

В условиях равновесия высота  $h$  поднятия жидкости в капилляре радиуса  $r$  определяется зависимостью

$$h = \frac{2\gamma \cos \varphi}{\rho g r} \quad (\text{III.21})$$

где  $\rho$  — плотность жидкости;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Высота поднятия жидкости между двумя параллельными пластинками с зазором  $a$  определяется по формуле

$$h = \frac{2\gamma \cos \varphi}{\rho g a} \quad (\text{III.22})$$

Высотой капиллярного поднятия может быть охарактеризована пропитка образцов типа пучка проволок или волокон [455, 456, 457] (рис. III.26). В данном случае справедливо равенство [455]:

$$h = \frac{\gamma \cos \varphi}{\rho g R} \quad (\text{III.23})$$

где  $R$  — радиус кривизны боковой поверхности столба жидкости (см. рис. III.26).

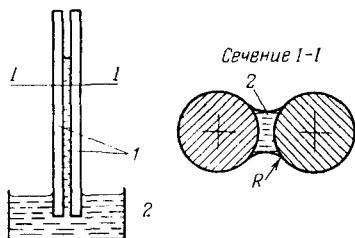


Рис. III.26. Капиллярное поднятие жидкости в зазоре между двумя цилиндрическими образцами:

1 — образец; 2 — жидкость.

Величина  $R$  оказывается связанной с размерами цилиндрических образцов — радиусом  $r$ , зазором  $t$ , а также с углом смачивания  $\varphi$ . Эта зависимость протабулирована [455], и принципиально возможно производить измерение угла смачивания  $\varphi$  по высоте  $h$  и при известных значениях  $\rho$ ,  $\gamma$ ,  $t$  и  $r$ , что было экспериментально проверено [456].

Однако рассмотрение условий равновесия жидкости на поверхности твердых тел только с позиций законов капиллярности не дает возможности полностью описать поведение жидкого адгезива. Например, наименьшим значениям  $\gamma_{ж}$  и угла смачивания не всегда соответствует максимальная высота поднятия жидкости в капилляре или зазоре. Кроме термодинамических параметров в реальных условиях приходится учитывать вязкость жидкости, т. е. принимать во внимание динамику процесса смачивания и растекания.

Движение жидкости в капиллярах удовлетворительно описывается уравнением Пуазейля [84]:

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{P_{дв} r^2}{8\eta l} \quad (III.24)$$

где  $\frac{dl}{d\tau}$  — средняя линейная скорость;  $l$  — глубина затекания;  $P_{дв}$  — движущее давление ( $P_{дв} = P_k - \rho g l \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол наклона капилляра,  $P_k$  — капиллярное давление).

Из уравнения (III.24) можно получить [85—87]

$$l^2 = \frac{\gamma r \cos \varphi}{2\eta} \tau \quad (III.25)$$

Следовательно, глубина затекания жидкости в капилляр  $l$  в соответствии с уравнением Пуазейля уменьшается с уменьшением  $r$ . С другой стороны, высота равновесного поднятия жидкости в капилляре согласно закону капиллярности увеличивается с уменьшением  $r$ . Поэтому в реальных условиях зависимость между свойствами жидкости, геометрическими параметрами и высотой капиллярного поднятия оказывается весьма сложной.

При изучении смачивания, и особенно пропитки пористых тел, например тканей, нитей, широкое применение находят методы, основанные на измерении скорости продвижения фронта жидкости или максимальной высоты всасывания. Так, производят оценку смачивания жидкостью полоски ткани [458—461]. Перемещение границы смачивающей жидкости можно фиксировать катетометром [459, 460], а также с помощью киносъемки [462].

Смачивание и пропитку пористых тел исследуют также различными косвенными методами. Например, время погружения в жидкость кусочка ткани или волокна служит характеристикой смачивающей способности данной жидкости (методы Руперти, Дрейвса, Зейферта). Для определения смачивания волокон применяют метод центрифугирования: волокно после погружения в жидкость подвергают центрифугированию, а затем взвешива-

нием определяют массу поглощенной жидкости. Известен метод измерения смачивания волокна, основанный на измерении скорости истечения жидкости (например воды), вытесняемой другой жидкостью из трубки, наполненной волокном [126, 450]. Кинетика капиллярного поднятия жидкости в образцах, состоящих из двух параллельных цилиндров, показана на рис. III.27.

При пропитке пористых тел наблюдают фронт пропитки или увеличение массы пропитываемого образца [89, 99, 463]. О скорости проникновения расплава металла в пористое тело судят,

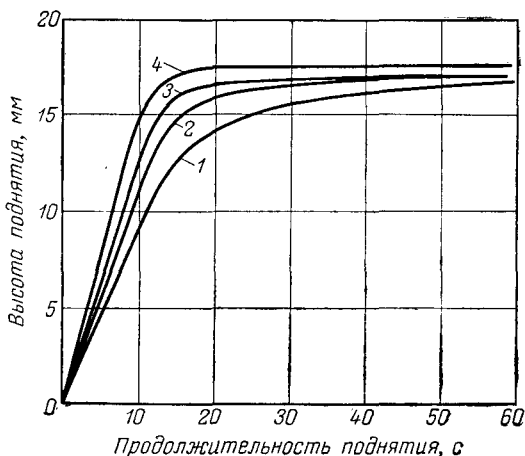


Рис. III.27. Зависимость высоты капиллярного поднятия кремнийорганического пропиточного лака в зазоре (0,16 мм) между двумя эмальпроводами диаметром 1,62 мм от продолжительности процесса смачивания при 21 (1), 35 (2), 45 (3) и 60 °C (4).

изучая продольные срезы охлажденных образцов [465]. Скорость впитывания расплавленного стекла в пористые образцы изучали также, фотографируя силуэт капли [466]. Вопросы смачивания различных поверхностей, в том числе волокон, растворами поверхностно-активных веществ подробно рассмотрены в работах [126, 451—453].

Пропитка и смачивание реальных пористых объектов — очень сложный процесс. Поэтому в ряде случаев уравнение (III.25) заменяют более общими зависимостями:

$$l^2 = K\tau \quad (\text{III.26})$$

$$l = K\tau^{1/2} \quad (\text{III.27})$$

Эти зависимости описывают процессы пропитки многих реальных пористых тел [73, 88—95, 126, 127, 138—141]. Разумеется, реальную систему рассматривают упрощенно, например вводят понятие

об эквивалентном радиусе капилляров, считают капилляры сквозными и т. д. Поэтому иногда наблюдаются расхождения между экспериментальными данными и расчетными. Например, обнаружено [74], что в зависимости от условий эксперимента в одной и той же системе кинетика растекания может подчиняться либо параболическому закону (III.26), либо линейному

$$l = f(\tau) \quad (III.28)$$

При погружении в жидкость капилляров, имеющих в сечении неправильную форму, образуется несколько языков жидкости, и они поднимаются по желобкам стенок, имеющих малый радиус кривизны. В таких капиллярах жидкость может подняться выше, чем в капиллярах круглого сечения той же площади [126]. Ветви мениска в капиллярах неправильной формы могут смыкаться при сужении капилляра. Так образуются новые участки полного заполнения капилляра. Обильная подача жидкости приводит к образованию жидкостных пробок, препятствующих удалению воздуха из капилляра. В волокне, имеющем шероховатую поверхность (зубчатое сечение), скорость передвижения жидкости в капиллярах значительно выше, чем в одинаковых по диаметру волокнах круглого сечения [88].

Показано [127], что движение жидкости в капилляре, строго говоря, не является стационарным; изучено [216] влияние на скорость капиллярного поднятия площади и формы сечения капилляров. Было обнаружено [217, 218], что конусные капилляры играют при пропитке большую роль: жидкость сначала всасывается с той стороны, куда обращены широкие основания капилляров, а затем перетекает к узкому основанию капилляра.

Теория пропитки, развитая в работе [96], основывается на допущениях, что смачивание пор происходит термодинамически обратимо, движение жидкости ламинарно, поры полностью заполняются жидкостью и позади фронта не остается защемленных пузырьков воздуха. Указанный подход приводит к соотношению

$$l^2 = 2K \frac{S_0}{\delta^2} \gamma \tau \cos \varphi \tau \quad (III.29)$$

где  $K$  — коэффициент фильтрации;  $S_0$  — удельная поверхность пористого тела;  $\delta$  — пористость в долях от единицы.

Предложены [97, 98] и более сложные соотношения, связывающие кинетические параметры процесса проникновения жидкости в поры со свойствами жидкости, например следующее

$$vl = \frac{r^2}{4\eta} \left( \frac{2\gamma \cos \varphi}{r} + \rho g p - P_r \right) \quad (III.30)$$

где  $v$  — скорость проникновения жидкости;  $p$  — напор;  $P_r$  — давление газа в порах.

Была рассмотрена [219] пропитка стеклянного наполнителя полимерным связующим и показано, что для уменьшения числа

газовых включений в структуре готовых изделий полезно пропитку стеклянного наполнителя проводить в вакууме, поскольку находящийся внутри стеклянных нитей воздух препятствует прониканию связующего в глубь наполнителя.

В реальных пористых телах имеется большое число тупиковых пор. Кроме того, часто и сквозные поры ведут себя как тупиковые [94]. В этих случаях перемещение фронта жидкости тормозится заземленным в тупиковых порах воздухом. Поэтому для интенсификации капиллярной пропитки часто применяют предварительное вакуумирование образцов. Вследствие снижения давления заземленного воздуха скорость капиллярной пропитки возрастает [94]. Вакуумирование, вообще говоря, эффективно лишь при пропитке материалов с тупиковыми порами. Но поскольку многие сквозные поры и капилляры при погружении тела в жидкость (особенно в высоковязкую жидкость) ведут себя как тупиковые, предварительное вакуумирование оказывается весьма полезным. Под давлением возрастает растворимость в жидкости заземленного в капилляре газа. Возникает диффузионный ток растворенного газа, направленный от зоны большой концентрации (мениска) к зоне минимальной концентрации (устье капилляра). Изучение этих процессов дает возможность получить значения скорости пропитки материалов с тупиковыми порами с учетом растворения газа [94]. При заземлении труднорастворимого газа наиболее медленной стадией процесса является стадия растворения и диффузии газа, определяющая продолжительность полной пропитки. При заземлении легкорастворимого газа стадией растворения и диффузии можно пренебречь и рассчитывать процесс как идущий в сквозном капилляре [94].

Кроме вязкости на кинетику процесса растекания и пропитки влияет величина  $\cos \varphi$ . Обнаружено [89], что при пропитке пористых тел жидкими металлами вязкое течение не является доминирующим фактором и основную роль играет смачивание жидкостью поверхности. Уменьшение угла смачивания приводит к увеличению движущей силы процесса и повышает скорость пропитки. Вязкое течение начинает оказывать влияние на процесс пропитки только при полном смачивании, когда скорость растекания очень велика.

Кроме вязкости и угла смачивания большое влияние на кинетику растекания и смачивания оказывают размеры и форма пор, угол наклона стенок поверхностных канавок (см. выше). Изучение процессов растекания и пропитки осложняется явлением капиллярного гистерезиса. Это явление заключается в том, что подъем смачивающей жидкости в единичных капиллярах или пористых телах происходит до квазиравновесных высот, соответствующих метастабильному равновесию [99]. Для единичных капилляров, имеющих переменное по высоте сечение, капиллярный гистерезис выражается в существовании нескольких равновесных высот капиллярного поднятия. Число этих высот зависит от геометрии капилляра и свойств жидкости. В частности, для сходящегося

капилляра существуют две равновесные высоты поднятия, из которых меньшая более устойчива [99]. Для капилляра, внутренняя полость которого получена вращением гиперболы (уравнение которой  $rh = 2\gamma/\rho g$ ) вокруг вертикальной оси, любая высота оказывается равновесной. Это обстоятельство, очевидно, объясняет невоспроизводимость некоторых экспериментальных данных [99]. Когда в цилиндрическом капилляре имеются участки переменного сечения, причем выполняется приведенное выше соотношение, получение невоспроизводимых данных неизбежно. В пористой среде капиллярный гистерезис проявляется в образовании бесконечно большого числа равновесных высот капиллярного поднятия [99, 216, 464]. Капиллярный гистерезис часто наблюдается параллельно с гистерезисом смачивания, и разделение этих двух явлений затруднительно.

На этом закончим рассмотрение пропитки пористых субстратов и уделим некоторое внимание другим аспектам проблемы формирования контакта при использовании жидких адгезивов. Большой интерес представляет стекание адгезива с поверхности субстрата, а также захват адгезива движущимся субстратом.

Когда тело извлекают из жидкости, на его поверхности при смачивании образуется пленка жидкости, стекающая постепенно с поверхности [84, 104, 105]. Попытки оценить количество жидкости, удерживаемое при этом твердой поверхностью, предпринимались очень давно [156]. Имеется обзор важнейших работ в этой области [108]. Практическое значение имеют нанесение жидкости на движущуюся подложку (нить, ленту, волокно, проволоку) или случай, когда подложка омывается движущейся жидкостью. Многие закономерности процессов определяются гидродинамическими факторами, в частности вязкостью и скоростью движения жидкости.

Строгое решение задачи о зависимости массы захваченной жидкости (и толщины наноса) от условий процесса и свойств жидкости было дано в рамках капиллярной гидродинамики [104, 108, 109]. В соответствии с этим решением максимально возможная толщина наноса ( $h_\infty$ ) равна

$$h_\infty = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{\eta U}{\rho g \sin \alpha}} \quad (\text{III.31})$$

где  $U$  — скорость движения подложки;  $\alpha$  — угол между горизонтальной плоскостью и касательной, проведенной в точке касания стенка — жидкость.

Объем жидкости (эмальлака), накладываемой с помощью калибра на проволоку, определяется уравнением [110]

$$Q = \frac{\pi v r^2}{2} (R^2 - 1) \quad (\text{III.32})$$

где  $v$  — скорость движения проволоки;  $r$  — радиус проволоки;  $R$  — геометрический параметр калибра — безразмерная величина, характеризующая профиль калибра.

Когда слой жидкости, захваченный движущейся подложкой, например тонкой нитью, не превращается достаточно быстро в твердую пленку, можно наблюдать распад цилиндрического слоя на серию больших и маленьких капель [106, 107]. Этому распаду, происходящему под действием капиллярных сил, предшествует возникновение капиллярных волн, образующих пучности и перешейки. Так как кривизна поверхности в перешейках больше, чем в пучностях, возникает капиллярное давление, перегоняющее жидкость из перешейка в пучность, в результате чего и образуется капля. Были рассмотрены [106] условия спонтанного деления слоя жидкости на капли в случае, когда подложками служили стеклянные нити диаметром 0,032 м и медная проволока диаметром 0,11 и 0,20 мм.

Стекание жидкостей с наклонных поверхностей и удержание на поверхности слоев достаточной толщины определяется тиксотропными свойствами жидкости [13, 71]. Можно показать [71], что для ньютоновских систем максимальная скорость стекания  $v$  с вертикальной подложки определяется уравнением

$$v = \frac{\rho g h^2}{2\eta} \quad (\text{III.33})$$

где  $h$  — толщина покрытия.

Градиент скорости в слое линейно изменяется с толщиной, а сама скорость — параболически. Можно по уравнению (III.33) рассчитать [13] необходимую вязкость жидкости, задавшись допустимой величиной натека, скоростью отверждения и толщиной слоя.

Обычно при смачивании жидкостью твердой поверхности упругие деформации поверхности невелики и макроскопически не обнаруживаются. Но следует учитывать, что вертикальная составляющая поверхностного натяжения не уравновешивается поверхностными силами [487]. Поэтому вблизи периметра смачивания могут возникать упругие или пластические деформации подложки. Эти деформации становятся особенно заметными при высоких температурах, что характерно для сред с высоким поверхностным натяжением. Возросшая подвижность частиц увеличивает возможность деформации твердого тела. Например, было обнаружено искажение рельефа твердых окислов алюминия и магния при смачивании их расплавами железа и золота. На поверхности субстрата был обнаружен кольцеобразный барьер по периметру смачивания, имеющий треугольное сечение [100]. Высота барьера при контакте расплава железа с периклазом ( $\text{MgO}$ ) составляет 1 мкм при ширине 2 мкм. Такие же результаты получены и при смачивании пластинок лейкосапфира ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Очевидно, энергия взаимодействия расплава с подложкой в данных случаях соизмерима с работой деформации подложки. При этом поверхностная энергия жидкого металла была выше, чем поверхностная энергия подложки



(окислов). Был исследован и обратный случай [487]: смачивание твердого металла расплавом его окисного слоя — и также обнаружена деформация подложки в области, примыкающей к периметру смачивания.

Вопрос о деформации органических субстратов при смачивании изучен недостаточно. Указывается [101], что если модуль подложки составляет  $10^{10}$  дин/см<sup>2</sup>, а поверхностное натяжение жидкости  $\approx 30$  дин/см<sup>2</sup>, то следует ожидать заметной деформации подложки с образованием субмикроскопического бугра, высота которого может быть рассчитана [101]. Несомненно, деформация твердой поверхности при смачивании адгезивом субстрата имеет не только теоретический, но и практический интерес.

В некоторых случаях формирование контакта жидкого адгезива с субстратом сопровождается слиянием вязких сфер — капель адгезива — под действием сил поверхностного натяжения. Эту задачу в общем виде пытался решить еще Френкель [102]. Экспериментальное исследование процесса слияния капель эпоксидной смолы [103] позволило уточнить полученные в работе [102] закономерности. Так, было показано, что вязкое преобразование формы соприкасающихся сфер происходит под влиянием суммы двух давлений, из которых одно обусловлено кривизной контактного перешейка, а второе — кривизной поверхности собственно сфер.

Капельки жидкости, нанесенные на два параллельно расположенные волокна, остаются в исходном положении между волокнами либо растекаются между ними, стремясь сблизить их друг с другом. Оказалось, что для каждой системы жидкость — волокно имеется критическое расстояние между волокнами, ниже которого наблюдается растекание, причем это расстояние уменьшается с увеличением угла смачивания [88].

Своеобразные явления наблюдаются при нанесении жидких адгезивов на поверхность субстрата с помощью кисти или других приспособлений, создающих высокие скорости сдвига [13]. При высоких скоростях сдвига вязкость растворов полимеров может существенно снижаться. Например, вязкость 18%-ного раствора полистирола в декалине [70] снижается с 25 П при малых скоростях сдвига до 5 П при скоростях сдвига порядка  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup>. При нанесении кистью слоя адгезива толщиной 50 мкм скорость сдвига наносимого слоя [13] может составить  $10^{-4}$  с<sup>-1</sup> при скорости движения кисти 50 см·с<sup>-1</sup>. Понижение эффективной вязкости адгезива при нанесении его кистью способствует образованию равномерного слоя, а восстановление высокой вязкости после снятия напряжения уменьшает стекание и образование наплывов [13]. Особенно велика роль этого фактора при использовании полимерных лаков, красок и покрытий [13].

Следует упомянуть обнаруженное недавно явление анизотропии смачивания [111, 112]. Эффект проявляется в том, что капля жидкости на деформированной подложке приобретает форму

эллипса, большая ось которого совпадает с направлением вытяжки. Логично было бы предположить, что причиной этого является анизотропия топографии [112]. Деформация подложки придает изотропной шероховатости определенную направленность, превращая ее в систему параллельных гребней и борозд. Известно, что в случае металлов периметр смачивания приобретает форму эллипса из-за шероховатости поверхности. Например, на металлических поверхностях с текстурированным слоем капля смачивающей жидкости располагается так, что большая ось эллипса совпадает с направлением прокатки металла.

Для проверки этого были изготовлены модельные образцы со специально созданным микрорельефом, который изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа [103]. Удалось обнаружить, что гистерезис угла смачивания  $\Delta\phi$ , оцениваемый по разности углов смачивания при натекании  $\phi_n$  и оттекании  $\phi_o$ , возрастает на  $15-25^\circ$  при растяжении пленки тефлона, в то время как с учетом микрорельефа эта величина должна была бы составить всего  $6-10^\circ$ . На этом основании был сделан вывод о том, что анизотропия шероховатости не может быть причиной наблюдаемого эффекта [112]. Очевидно, анизотропию смачивания деформированных полимеров следует объяснять [111] зависимостью поверхностной энергии твердого тела от деформации. Поскольку поверхностная энергия тензорная величина, это объяснение вполне убедительно. Согласно [112], анизотропия смачивания может быть вызвана анизотропией механических свойств деформированной подложки и, следовательно, анизотропией нормальной компоненты поверхностной энергии, а также анизотропией силового поля вокруг ориентированных макромолекул. Обнаруженная зависимость смачивания от деформации представляет несомненный теоретический и практический интерес.

Процессы, протекающие при нанесении жидкого адгезива на поверхность субстрата, заключаются, разумеется, не только в капиллярных явлениях — смачивании и растекании. Формирование адгезионного соединения сопровождается постепенным испарением растворителя, переходом слоя адгезива из жидкого в вязкотекучее, затем — в высокоэластическое и наконец в стеклообразное состояние. Все эти стадии превращения жидкого адгезива в пленку клеевого слоя играют в технологии склеивания большую роль. После частичного удаления растворителя при открытой выдержке поверхности, покрытой жидким адгезивом, производят склеивание. Система подложка — клей — подложка должна обладать способностью оказывать сопротивление внешним механическим воздействиям, хотя отверждение клеевого слоя еще не закончилось [13, с. 328]. Вязкость жидкого адгезива и кинетику процессов его высыхания регулируют, применяя соответствующие комбинации растворителей. Эти вопросы пока решаются эмпирическим путем и не являются, как и вообще вопросы рецептур, предметом нашего анализа. Заметим только, что образование слоя

адгезива из жидкого состава является, как правило, процессом однофазного преобразования системы полимер — растворитель [13, с. 295]. Однако при неправильном выборе сочетания растворителей и других компонентов адгезивной композиции система в процессе высыхания распадается на фазы, превращается в студнеобразный гель, обладающий малой липкостью, и формирование прочного адгезионного соединения становится невозможным. Поэтому для жидких адгезивов, содержащих растворители, очень важна совместимость полимера с растворителями в широком интервале концентраций [13], чему практически уделяют мало внимания.

Заканчивая рассмотрение вопросов, связанных со смачиванием и растеканием в системе субстрат — адгезив, подчеркнем еще раз, что термодинамические параметры играют решающую роль [113—116], хотя некоторые авторы и недооценивают важность смачивания в адгезии или доказывают, что между смачиванием и растеканием нет непосредственной связи [82]. Ошибочность этих взглядов очевидна, и поэтому нет оснований их опровергать.

### Формирование контакта в случае вязких адгезивов

При формировании многих адгезионных соединений в контакт с поверхностью субстрата вступает высоковязкая масса. Разумеется, в этих случаях для описания процесса формирования контакта адгезива и субстрата важнейшее значение приобретают вязкоупругие характеристики адгезива и условия формирования (давление, температура). Большое внимание уделяется реологическим процессам, происходящим на границе раздела адгезив — субстрат, связанным с заполнением полимером микродефектов поверхности. Предельное упрочнение адгезионного шва достигается при максимальном заполнении микродефектов на поверхности субстрата. Роль этих факторов может быть продемонстрирована на примерах самых различных типов адгезионных соединений. Вначале рассмотрим закономерности, установленные для системы полимер — монолитный субстрат.

Показано [117], что зависимость сопротивления расслаиванию в системе фольга — адгезив — фольга от температуры дублирования описывается кривой с явным максимумом (рис. III.28). В качестве адгезива был использован фторопласт-4. Пленку фторопласта-4 толщиной 0,1—0,2 мм помещали между двумя полосками стальной фольги и образец прогревали в прессе при 380—460 °С. Расплав полимера должен обладать определенной подвижностью, необходимой для того, чтобы заполнить многочисленные углубления на поверхности металла. Поэтому повышение температуры в момент формирования адгезионного контакта вызывает снижение вязкости расплава и благоприятствует достижению более высокой адгезионной прочности. Установлению возможно более полного контакта в системе полимер — металл препятствуют надмолеку-

лярные образования, существующие и в расплавах полимеров. Повышение температуры вызывает распад этих образований и тем самым также способствует более полному контакту. Надмолекулярные структуры во фторопласте-4 начинают разрушаться при температуре, значительно превышающей температуру плавления [118]. В рассматриваемом случае наиболее резкое возрастание адгезии также наблюдается в области, превышающей температуру 400 °С. Максимальные значения сопротивления расслаиванию достигаются в области температур 420—430 °С и составляют 1000—1500 гс/см. На отдельных образцах были достигнуты [117] значения сопротивления расслаиванию, равные 3500 гс/см. При температурах, превыша-

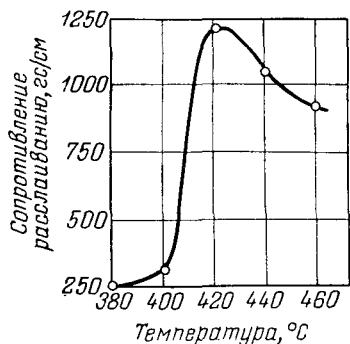


Рис. III.28. Зависимость прочности связи фторопласта с нержавеющей сталью от температуры формования образца (давление при склеивании 25 кгс/см<sup>2</sup>, продолжительность 20 мин).

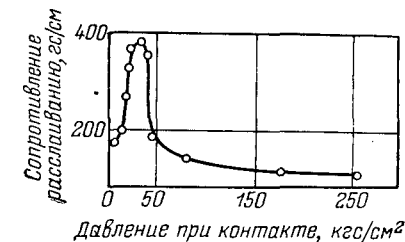


Рис. III.29. Зависимость сопротивления расслаиванию в системе полиэтилен — целлофан [121] от давления при формовании.

ющих 445 °С, в политетрафторэтилене начинают развиваться процессы деструкции и деполимеризации, что, разумеется, приводит к уменьшению сопротивления расслаиванию [119].

В работе [120] на примере системы медная фольга — полиимидная пленка, соединенной с фторлоном Ф-4МБ, было показано, что адгезионная прочность в системе определяется главным образом температурой дублирования, причем зависимость сопротивления расслаиванию от температуры формирования в данном случае также описывается кривой с явно выраженным максимумом. Данные о влиянии на сопротивление расслаиванию других параметров процесса дублирования (продолжительности, давления), а также индекса расплава фторлона [120] свидетельствуют о значительном влиянии реологических факторов на адгезионную прочность.

Зависимость адгезионной прочности от давления имеет сложный характер. С одной стороны, увеличение давления должно сопровождаться увеличением числа контактов. Но с другой стороны, механическое стеклование, возникающее в полимерах под большим давлением, затрудняет развитие реологических процес-

сов. Поэтому зависимость сопротивления расслаиванию в системе полиэтилен — целлофан [121] от давления имеет вид кривой с максимумом (рис. III.29).

В работах [33, 123—125, с. 100] применительно к системам вулканизат — сырая резина предложена теория пластического контакта. Согласно этой теории развитие поверхности контакта можно разделить на два этапа. При соприкосновении поверхностей площадь контакта вначале мала, и ее дальнейшее увеличение определяется реологическими свойствами контактирующих материалов и продолжительностью действия нагрузки. Если принять, что выступы поверхности вулканизата не деформируются, процесс развития пластического контакта между вулканизатом и невулканизованной резиновой смесью можно рассматривать как погружение этих выступов под действием нагрузки в вязкоупругую среду невулканизованного слоя [33]. В этом случае можно установить связь между сопротивлением отрыву, величиной и продолжительностью действия нагрузки, вязкоупругими характеристиками резины и геометрическими параметрами поверхности [33, 125, с. 100]:

$$A = \Phi_r \left( \frac{2N\tau}{\eta} \right)^{1/2} \alpha \quad (\text{III.34})$$

где  $A$  — сопротивление отрыву;  $\Phi_r$  — геометрический фактор, учитывающий характер микрорельефа;  $N$  — нагрузка;  $\tau$  — продолжительность контакта;  $\eta$  — вязкость;  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Используя эту зависимость, можно удовлетворительно объяснить полученные экспериментальные результаты (рис. III.30). Строгое решение задачи о формировании адгезионного контакта по реологическому механизму требует интегрирования дифференциальных уравнений Навье—Стокса для неустановившегося течения, так как происходит непрерывное уменьшение градиента давлений и скорости затекания [128]. Ввиду сложности этой задачи в работе [128] рассмотрена упрощенная модель процесса затекания расплава полимера в микродефекты подложки. Принято, что в общем виде функция, определяющая глубину затекания  $l$ , имеет вид

$$l = f(d, p, \eta, \tau) \quad (\text{III.35})$$

где  $d$  — диаметр канала;  $p$  — давление у входа в канал;  $\eta$  — вязкость расплава;  $\tau$  — время.

В связи с этим было изучено течение расплава полиэтилена в капиллярах различной формы в зависимости от температуры и давления [128]. Уместно заметить, что обнаруженное при повышенной температуре ньютоновское течение расплава полиэтилена в капиллярах [128] предопределило зависимость между глубиной затекания и продолжительностью процесса типа

$$l = f(\tau^{1/2})$$

наблюдаемую в различных случаях затекания жидкостей в капилляры и каналы (см. выше). Было получено [128] следующее уравнение:

$$l/d = 3,17 \sqrt{\frac{p\tau}{\eta}} \quad (\text{III.36})$$

Оказалось, что сопротивление расслаиванию  $A$  в системе полиэтилен—целлофан зависит от давления, времени и температуры и в координатах  $A - \sqrt{\frac{p\tau}{\eta}}$  эта зависимость имеет вид прямой (рис. III.31). На этом основании был сделан вывод о том, что

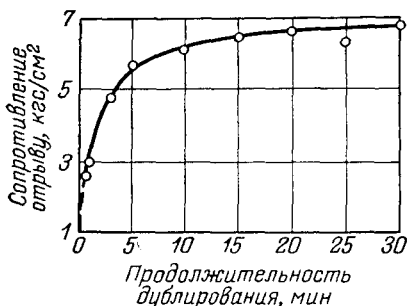


Рис. III.30. Зависимость прочности связи между вулканизатом и невулканизированной резиновой смесью от продолжительности дублирования при давлении  $12 \text{ кг/см}^2$ .

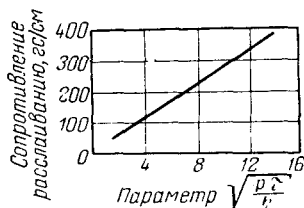


Рис. III.31. Зависимость сопротивления расслаиванию в системе полиэтилен — целлофан [128] от параметра  $\sqrt{\frac{p\tau}{\eta}}$ .

увеличение адгезии полиэтилена к целлофану во времени обусловлено микрореологическими процессами затекания полиэтилена в микродефекты целлофана [128].

Закономерности процесса формирования адгезионного контакта исследовали для системы эластомер — пористое тело (ткань) [129]. Было обнаружено, что глубина затекания адгезива в субстрат зависит от давления и продолжительности формирования образцов. Адгезионная прочность оказалась пропорциональной глубине затекания и, по мнению авторов [129], она зависит в основном от микрореологических процессов.

Очевидно, контакт адгезива с субстратом во многих системах не может быть абсолютным. На границе между адгезивом и субстратом всегда остаются незаполненные адгезивом полости, раковины и другие дефекты. Высокая вязкость адгезива, особенности топографии поверхности, недостаточно продолжительное время пребывания адгезива в пластическом состоянии или в виде низковязкого расплава — каждая из этих причин может привести к тому, что в готовом адгезионном соединении на границе раздела останутся поры и пустоты. В результате не только уменьшится фактическая площадь контакта, но и возникнут потенциальные

очаги разрушения адгезионной связи [143—148], так как около воздушных полостей на границе раздела происходит концентрация напряжений. Взгляды, развиваемые авторами многих работ [128—132, 134—136], по существу совпадают с выводами молекулярной теории адгезии. Микрореологические процессы, происходящие на границе адгезив — субстрат, рассматриваются в качестве первой стадии процесса установления адгезионной связи. Межмолекулярное или химическое взаимодействие на границе раздела является основным фактором, обеспечивающим связь между фазами. Первая стадия установления адгезионной связи определяется и такими факторами, как вязкость адгезива, чистота поверхности, ее топография, а также давление и температура.

### Диффузионные явления в зоне контакта

Диффузионные явления при формировании системы адгезив — субстрат весьма разнообразны. К ним относятся поверхностная диффузия адгезива, самодиффузия в слое адгезива, иногда происходит объемная одно- или двусторонняя диффузия через границу раздела адгезив — субстрат. Кроме того, перечисленные процессы имеют различные механизмы. Например, различают активированную, полуактивированную и неактивированную диффузию. Ниже эти различные процессы будут рассмотрены более подробно.

Часто полагают, что движущей силой диффузии является градиент концентрации. Однако перемещение, вызванное градиентом концентрации и приводящее к постепенной гомогенизации системы, не исчерпывает все возможные проявления этого сложного процесса. Весьма часто при диффузии происходит не выравнивание концентраций, а, наоборот, дальнейшее разделение компонентов системы. Поэтому более правильно считать, что движущей силой диффузии является разность термодинамических потенциалов, и перенос вещества путем диффузии сопровождается понижением свободной энергии системы. Выравнивание термодинамических потенциалов и приближение к термодинамическому равновесию достигается за счет теплового движения атомов (молекул). Термодинамический потенциал можно разложить на энергетическую и энтропийную составляющие. Механизм диффузии зависит от соотношения этих составляющих. В некоторых случаях внутренняя энергия системы при диффузии не изменяется, и энергетической составляющей можно пренебречь. Тогда движение молекул подчиняется вероятностным законам. Этот вид диффузии носит название неспецифической [26; 149; 150; 151, с. 353; 152].

Диффузия может сопровождаться взаимодействием диффузанта (диффундирующего вещества) с конденсированным телом. Закономерности такой диффузии совершенно иные: движение молекул перестает подчиняться вероятностному закону [26, 154]. Это пример специфической диффузии. Подобный процесс можно наблюдать, например, при переходе углерода от аустенита к цементиту.

более богатому углеродом (углерод диффундирует из области с более низкой концентрацией в область с более высокой концентрацией) [155, с. 21]. То же наблюдается в системе корд — адгезив — резина. Сера диффундирует из обкладочной резины в слой адгезива, и в результате концентрация серы в адгезиве может значительно превышать ее концентрацию в резине.

При образовании зародыша новой фазы также наблюдается диффузия в направлении, обратном направлению градиента концентрации. Диффузию, увеличивающую концентрацию какого-либо компонента в определенных участках кристаллической решетки, называют восходящей.

Рассмотрим более подробно неспецифическую диффузию. Различают активированную, полуактивированную и неактивированную неспецифическую диффузию [26, 150—152, 154, 158—160]. Простейшая феноменологическая теория активированной неспецифической диффузии, основанная на предположении, что движущей силой является градиент концентрации, была разработана Фиком, взявшим за основу уравнения теплопроводности Фурье. В соответствии с первым законом Фика поток вещества  $P$ , проходящий в единицу времени через единицу площади поперечного сечения, пропорционален градиенту концентрации  $dc/dx$ :

$$P = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.37})$$

Коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии, определяет кинетику процесса. Наиболее полное представление о закономерностях процесса диффузии может быть получено по значениям коэффициента диффузии, зависимости коэффициента диффузии от температуры, значениям энергии активации диффузии. Коэффициент диффузии  $D$  численно равен массе вещества (диффузанта), продиффундировавшего через единицу площади поперечного сечения за 1 с при градиенте концентрации, равном единице, и имеет размерность  $\text{см}^2/\text{с}$ . Уравнение (III.37) описывает закономерность диффузии в случае стационарного потока. Оно справедливо, когда  $\frac{dc}{dx}$  мал. Если концентрация диффундирующего вещества изменяется во времени, такой нестационарный поток описывается уравнением второго закона Фика:

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (\text{III.38})$$

Полагая  $D = \text{const}$ , из уравнения (III.38) можно получить зависимость

$$D = \frac{x^2}{2\tau} \quad (\text{III.39})$$

где  $x$  — среднее квадратичное значение проекции смещения частицы на ось, параллельную направлению диффузии;  $\tau$  — продолжительность диффузии.



Однако в действительности  $D$ , как функция  $x$ , зависит и от концентрации [26, 155, 158, с. 37; 161]. Поэтому при расчете по формуле (III.39) получается усредненный коэффициент диффузии. На протяжении опыта  $D$  изменяется. Например, коэффициент диффузии в системе никель — медь изменяется в несколько раз в зависимости от расстояния до начальной поверхности контакта [155]. В некоторых случаях наблюдается экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от концентрации [26]. Коэффициент диффузии зависит от молекулярного веса диффузанта и от формы его молекул. Особенно четкая корреляция наблюдается между коэффициентом диффузии и молекулярным объемом [162—167]. Коэффициент диффузии уменьшается с повышением молекулярного объема по экспоненциальной зависимости. При увеличении молекулярного объема диффузанта в 5 раз коэффициент диффузии может уменьшиться более чем в 8000 раз [162].

В таких материалах, как металлы и стекла, диффузانت, растворяясь в твердом теле, внедряется в кристаллы и диффундирует в междоузлиях решетки. Понятно, что таким образом могут диффундировать только атомы и молекулы очень небольших размеров. Объемная диффузия может протекать и путем обмена мест в кристаллической решетке, а также через вакансии («дырки») [150, 153, 158—160]. Кроме того, имеется и другой вид активированной неспецифической диффузии: это диффузия вдоль дефектов, трещин молекулярных размеров, по границам зерен. При понижении температуры более чувствительная к ней диффузия в решетке уменьшается и начинает возрастать диффузия вдоль границ зерен. Вообще этот вид диффузии в металлах и стеклах преобладает [159, с. 81].

Традиционные методы изучения диффузии основаны на измерении потока диффундирующего вещества из источника в субстрат. Величину потока можно измерить по кривым распределения концентрации методом послойного анализа, с помощью радиоактивных изотопов и др. Один из простейших методов заключается в изучении зависимости изменения массы образца от времени. Так может быть изучена диффузия в полимерах паров воды и многих органических жидкостей [163]. Рассчитывается коэффициент диффузии по формуле [163, 467]

$$D = \frac{\alpha^2}{\pi^2} \cdot \frac{d \ln (N_p - N)}{dt} \quad (\text{III.40})$$

где  $\alpha$  — толщина пленки;  $N_p$  — масса пленки, набухшей до равновесия с парами растворителя;  $N$  — масса пленки в момент времени  $t$ .

Если диффузانت нанесен на поверхность образца в виде тонкого слоя, то распределение концентрации диффузанта в направлении  $x$  в зависимости от времени  $c_{x,t}$  определяется из решения уравнения второго закона Фика в соответствующих граничных условиях:

$$c_{x,t} = \frac{c_0}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{III.41})$$

Из этого уравнения следует, что, построив зависимость  $\ln c - f(x^2)$ , по наклону прямой можно определить  $D$ . Так определяют коэффициент диффузии при использовании метода послойного химического анализа. Решение уравнения (III.41) получено для бесконечно тонкого слоя диффузанта. Если диффузия происходит из постоянного источника, решение уравнения второго закона Фика принимает вид

$$c_{x,t} = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{(4Dt)^{1/2}} \quad (\text{III.42})$$

где

$$\operatorname{erfc} \frac{x}{(4Dt)^{1/2}} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(4Dt)^{1/2}} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

( $\lambda$  — постоянная интегрирования).

Дальнейшая обработка экспериментальных данных заключается в построении зависимости

$$\ln \left( -\frac{dc}{dx} \right) = f(x^2)$$

По наклону получающихся прямых определяют коэффициент диффузии.

Для изучения диффузии в полимерах может быть применен эффект Киркендолла, заключающийся в перемещении фазовой границы. В системе полимер — растворитель перемещение фазовой границы пропорционально корню квадратному из времени и происходит в направлении, противоположном диффузионному потоку растворителя [468]. Начальные стадии этого процесса можно рассматривать как диффузию из бесконечно тонкого слоя в полубесконечное пространство. Диффузионное уравнение для этого случая позволяет связать изменение концентрации с продолжительностью процесса и толщиной пленки, а константой пропорциональности является коэффициент диффузии [468]. Перемещение фронта диффузанта в глубь полимера характеризуется также наличием оптической границы. Отчетливая оптическая граница, перемещающаяся в направлении, противоположном перемещению фазовой границы, может быть легко обнаружена с помощью микроскопа или интерферометра. Скорость перемещения оптической границы определяется диффузией, и поэтому по результатам измерений ее перемещения может быть рассчитан коэффициент диффузии [468]. Наиболее удобным способом локализации оптической границы является интерферометрический микрометод [468—470]. Фотографируя интерференционную картину через определенные промежутки времени и обрабатывая интерферограммы, рассчитывают коэффициент диффузии [468]. Связь между показателем преломления и концентрацией находят, измеряя показатель преломления образцов, насыщенных до равновесного

состояния диффузантом. Этим методом была изучена диффузия растворителей в полимерах [468] и диффузия некоторых углеводородов [471] (парафина, резина, низкомолекулярного полиэтилена). Коэффициент диффузии может быть определен способом, основанным на микрометоде Фюрта. Положение концентрационной границы определяется по интенсивности люминесценции при освещении ультрафиолетовым светом [185].

Экспериментальное определение  $D$  удобно проводить с помощью меченых атомов [174, 472—477]. Диффузантом, содержащим радиоактивную метку, может быть как низкомолекулярное вещество, так и полимер. Коэффициент диффузии в случае применения содержащего радиоактивную метку диффузанта может быть измерен сорбционным методом или методами послойного анализа и продольного разреза [473]. Сорбционный метод заключается в определении убывания во времени излучения со стороны образца, на который был нанесен слой радиоактивного диффузанта. Убывание излучения связано с проникновением диффузанта в глубь вещества и поглощением излучения в образце. Коэффициент поглощения  $\mu$  определяется из предположения, что слой вещества толщиной  $x$  ослабляет излучение по закону Бэра в  $e^{-\mu x}$  раз. Необходимость специальной оценки коэффициента  $\mu$  является существенным недостатком этой методики. Кроме того, закон Бэра применим далеко не ко всем случаям  $\beta$ -излучения [475].

Метод продольного разреза заключается в том, что определяется распределение меченого диффузанта в плоскости, перпендикулярной нанесенному слою. Распределение диффузанта здесь удобно оценивать радиографически. Описан метод тонкого слоя для измерения коэффициента диффузии, также основанный на применении меченых атомов [475], но отличающийся от перечисленных рядом достоинств. Он заключается в нанесении на тонкий образец радиоактивного диффузанта и определении активности образца во времени. Коэффициент диффузии  $D$  определяется из угла наклона прямой, построенной в координатах

$$\ln \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} - t$$

где  $I_1$  и  $I_2$  — интенсивности излучения с обеих сторон образца;  $t$  — время.

В основу молекулярно-кинетического механизма неспецифической диффузии в полимерах [157] положены представления о тепловых флуктуациях в жидкостях, изложенные в широко известных работах [168, 169]. Согласно этим взглядам молекулы диффузанта передвигаются в конденсированном теле отдельными импульсами через «дырки» — микрополости, которые возникают в результате тепловых флуктуаций в массе кинетических единиц, атомов и молекул конденсированного тела в непосредственной близости от диффундирующей молекулы [157]. Неспецифическая активированная диффузия в полимерах неразрывно связана

с гибкостью макромолекул. Чем выше гибкость макромолекулы, тем богаче набор ее конформаций и тем меньше размер сегмента [170]. Чем меньше размер сегмента, тем более независимо движутся отдельные части макромолекулы, тем чаще по соседству с молекулой диффузанта возникают флуктуации плотности и образуются микрополости и тем быстрее осуществляется передвижение диффузанта в полимере. У эластомеров размер сегмента составляет несколько звеньев. Например, размер сегмента полиизобутилена — 20—30 звеньев. В стеклообразных полимерах размеры сегментов соизмеримы с размерами макромолекул, т. е. практически независимое перемещение звеньев отсутствует. Сетка в пространственных полимерах оказывает существенное влияние на гибкость. Особенно заметным влияние сетки становится тогда, когда длина участков цепей между узлами сетки оказывается одного порядка с размерами сегментов [171].

Сравнение значений коэффициентов активированной неспецифической диффузии диффузантов различной природы в полимерах с гибкостью макромолекул позволяет обнаружить решающее влияние гибкости [152]. Например, наибольший коэффициент диффузии газов через полимеры наблюдается для аморфных полимеров с очень гибкими цепями, находящихся в высокоэластическом состоянии, — полибутадиена, сополимера бутадиена со стиролом, натурального каучука [170].

Неспецифическая активированная диффузия в стеклообразных и кристаллических полимерах характеризуется очень низким коэффициентом диффузии. Однако часто в подобных материалах имеется система внутренних полостей, трещин и капилляров, которые оказывают существенное влияние на диффузию. Характер диффузии изменяется, и в подобных случаях говорят о полуактивированной диффузии. Если диффузانت проникает в полимер только по системе внутренних капилляров и пустот, можно говорить о неактивированной диффузии. По-видимому, такой процесс протекает в системе полистирол—водяные пары. Температурный коэффициент диффузии в этом случае близок к нулю [152]. Основываясь на общих представлениях о влиянии на коэффициент диффузии молекулярного веса (а точнее, молекулярного объема) диффузанта, следовало бы ожидать отсутствия у полимеров способности к диффузии в субстраты. Однако экспериментальное изучение самодиффузии и диффузии макромолекул опровергает эти предположения. Оказалось, что диффузанты полимерной природы могут диффундировать в полимеры на значительную глубину. Наиболее неожиданным оказались данные об энергии активации процесса диффузии макромолекул. Ее значение не превышает соответствующего значения для низкомолекулярных соединений.

Объяснить полученные данные удалось с помощью представлений о сегментарном характере диффузии полимеров [172], в соответствии с которыми гибкие молекулы аморфных полимеров

проникают в вакантные микрополости отдельными сегментами. Этот скачкообразный переход сегмента в новое равновесное положение и является элементарным актом процесса диффузии полимеров. Большое число последовательных перемещений сегментов постепенно приводит к смещению центра тяжести всей молекулы, т. е. к внедрению высокомолекулярного диффузанта в субстрат. Такой характер диффузии полимеров и обуславливает практически отсутствие зависимости между энергией активации диффузии и размером макромолекулы [173]. На коэффициент диффузии макромолекул оказывает влияние молекулярный вес диффузанта [161, 172, 174]. Это обстоятельство можно оценить с различных позиций. Поскольку коэффициент диффузии связан простым соотношением с вязкостью [175], можно объяснить понижение коэффициента диффузии при увеличении молекулярного веса возрастанием вязкости [173]. Можно показать, что коэффициент диффузии зависит от сопротивления движению, которое соответственно тем выше, чем больше звеньев макромолекулы диффузанта принимает участие в диффузии [161, 176]. Перемещение макромолекулы тормозится не только трением со стороны соседних молекул субстрата, но и зацепляющимися сегментами соседних молекул. Число таких зацеплений увеличивается с повышением молекулярного веса диффузанта. В результате возникших в цепях макромолекул диффузанта напряжений поступательное движение в конце концов прекращается.

Наконец, следует еще учитывать влияние на диффузию надмолекулярных образований в полимерном диффузante. Чем выше молекулярный вес полимера, тем устойчивее надмолекулярные образования и, следовательно, тем больше препятствий для диффузии [177, 178]. Выгодные для диффузии условия возникают, когда происходит распад надмолекулярных структур [178]. Если этого достичь не удается, диффузия не происходит, как было показано при изучении аутогезионных полимеров [177]. При исследовании спекания фторопласта-4 удалось установить, что даже при температурах, значительно превышающих температуру плавления кристаллов, не происходит слияния частиц с образованием монолитной массы. Упаковку пачек кристаллов политетрафторэтилена, которые плавятся при 327 °С, не удалось нарушить даже при 450 °С. Возможность образования аутогезионной связи за счет диффузии целых надмолекулярных образований маловероятна, так как для этого потребовалась бы огромная энергия активации. Следовательно, для образования аутогезионной связи необходимо предварительно разрушить надмолекулярные структуры [178].

Выше мы уже отмечали, что коэффициент диффузии не остается постоянным во времени. Это обстоятельство следует особенно отметить при рассмотрении полимерных диффузантов, поскольку по мере развития процесса диффузии длина продиффундировавшей части молекулы постепенно увеличивается, что приводит

к снижению коэффициента диффузии [179]. Кроме того, удлиненные макромолекулы диффундируют в направлении своей большой оси [164], вследствие чего наблюдается их некоторое выпрямление и ориентация; этот процесс термодинамически невыгоден, и диффузия со временем приостанавливается.

Измерение коэффициентов диффузии полимеров связано со значительными экспериментальными сложностями. Так как процесс протекает с очень небольшой скоростью, многие из рассмотренных методов определения коэффициента диффузии оказываются неприменимыми. Например, сорбционным методом не удалось измерить какого-либо изменения интенсивности излучения в образцах, покрытых слоем бутадиен-стирольного каучука с радиоактивной меткой [174]. Непригодным оказался сорбционный метод для изучения диффузии высокомолекулярного бутадиен-винилпиридинового каучука СКМВП-15 в бутадиен-стирольный, изопреновый и полихлоропреновый каучуки [478]. Поэтому имеющиеся в литературе данные относятся главным образом к коэффициентам самодиффузии макромолекул или к коэффициентам диффузии полимеров низкого молекулярного веса, а в некоторых случаях значения коэффициентов диффузии полимерных диффузантов получены расчетным путем или экстраполяцией [161, 172, 176, 478—480]. В работах [172, 479, 480] приведены результаты измерения коэффициента диффузии меченного тритием полиизопрена и натурального каучука в натуральный каучук. Коэффициент диффузии при 100 °С для диффузанта с низким молекулярным весом (9000—28 000) имел значение порядка  $10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с. Была обнаружена четкая зависимость  $D$  от молекулярного веса диффузанта [172, 479—480]. По данным измерения  $D$  для низкомолекулярных членов гомологического ряда диффузантов были рассчитаны коэффициенты самодиффузии натурального каучука и полиизобутилена [161]. Расчеты показали, что увеличение молекулярного веса на порядок приводит к понижению коэффициента диффузии на два порядка. Эксперименты, описанные в работе [478], свидетельствуют о том, что увеличение молекулярного веса диффузанта (бутадиен-винилпиридинового каучука ДМВП-15) на два порядка приводит к увеличению коэффициента диффузии также на два порядка. Однако принятая в [478] методика введения радиоактивной метки путем обработки раствора ДМВП-15 раствором  $\text{HCl}^{36}$  не вполне надежна. Экстраполяцией были рассчитаны коэффициенты самодиффузии полиэтилена, а также диффузии полиэтилена в полипропилен и полиизобутилен при 130—120 °С [471]. Полученные значения  $D$  составили  $10^{-10}$  —  $10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с. В табл. III.1 приведены заимствованные из литературы результаты измерения коэффициентов диффузии и самодиффузии высокомолекулярных соединений.

Изучение диффузионных явлений в системе адгезив — субстрат не исчерпывается определением коэффициентов диффузии. В ряде случаев представляет интерес исследовать зону контакта,

Таблица III.1. Коэффициенты диффузии в системе полимер — полимер [161, 471, 478—480]

Полимер	Диффузант	Температура, °С	Молекулярный вес диффузанта	Коэффициент диффузии, см <sup>2</sup> /с	Метод измерения коэффициента диффузии
Натуральный каучук	Полиизопрен	100	8 000	$6 \cdot 10^{-13}$	Сорбционный (с помощью радиоактивной метки)
Натуральный каучук	Полиизопрен	100	11 000	$1,4 \cdot 10^{-13}$	То же
Натуральный каучук	Полиизопрен	100	28 000	$0,9 \cdot 10^{-13}$	»
Бутадиен-стирольный каучук	Бутадиен-винилпиридиновый каучук	140	1 600	$2,9 \cdot 10^{-12}$	»
Полиизопреновый каучук	Бутадиен-винилпиридиновый каучук	140	1 600	$3,1 \cdot 10^{-12}$	»
Полиизобутилен	Полиэтилен	120	20 000	$6 \cdot 10^{-12}$	Экстраполяция
Полипропилен	Полиэтилен	120	20 000	$2 \cdot 10^{-10}$	То же
Полиэтилен	Полиэтилен	120	20 000	$7 \cdot 10^{-10}$	»
Натуральный каучук	Натуральный каучук	60	13 600	$1,6 \cdot 10^{-11}$	Расчет
Натуральный каучук	Натуральный каучук	60	136 000	$1,6 \cdot 10^{-13}$	То же
Полиизобутилен	Полиизобутилен	35	11 200	$3 \cdot 10^{-14}$	»
Полиизобутилен	Полиизобутилен	35	112 000	$3 \cdot 10^{-16}$	»

поскольку развитие диффузионных процессов может приводить к изменению границы раздела. Для этих исследований могут быть использованы оптические методы, с помощью которых удается наблюдать изменение границы раздела [21, 481—486]. При изучении вида границы раздела с помощью электронного микроскопа можно столкнуться с артефактом. Дело в том, что размывание границы раздела в зоне контакта [483] может быть обусловлено особенностями рассеивания электронов достаточно толстым образцом [484].

Итак мы видим, что для диффузантов полимерной природы диффузия имеет характерные особенности, связанные прежде всего с цепным строением молекул полимеров. Закончим анализ общих закономерностей диффузии кратким рассмотрением поверхностной диффузии. При формировании контакта адгезива с субстратом этот вид диффузии имеет особенно большое значение. К сожалению, пока изучена только диффузия низкомолекулярных веществ по поверхности металлов и других твердых кристаллических тел [26, 150]. Скорость поверхностной диффузии значи-

тельно выше, чем скорость любой объемной диффузии. Это обстоятельство представляется нам особенно важным. Во время установления контакта адгезива с субстратом любой природы всегда может протекать поверхностная диффузия, которая в сочетании со смачиванием, растеканием адгезива по поверхности субстрата, микро-реологическими процессами обеспечивает установление молекулярного контакта. Известно, что, если жидкость распространяется по поверхности твердого тела путем поверхностной диффузии, между радиусом капли жидкости  $r$  и временем  $\tau$  имеется соотношение [62, 69]

$$r = A\tau^{1/2} \quad (\text{III.43})$$

Коэффициент  $A$  не зависит от угла наклона подложки, что говорит об отсутствии влияния силы тяжести на кинетику процесса [62, 73] и свидетельствует о наличии диффузионного механизма. Нетрудно показать, что зависимость (III.43) вытекает из уравнения, описывающего двумерную диффузию от точечного источника с массой  $m$  по бесконечной плоскости [180]:

$$c_0 = m4\pi D_{\text{п}}\tau \exp(-r^2/4D_{\text{п}}\tau) \quad (\text{III.44})$$

где  $c_0$  — концентрация диффундирующего вещества в точке, находящейся на расстоянии  $r$  от источника;  $D_{\text{п}}$  — коэффициент поверхностной диффузии.

Из (III. 44) следует:

$$r = 2D_{\text{п}}^{1/2} \left[ \ln \left( \frac{m}{4\pi D_{\text{п}} c_0 \tau} \right) \right]^{1/2} \tau^{1/2} \quad (\text{III.45})$$

Логарифмический член в течение длительного времени остается постоянным. Поэтому из выражения (III.44) получается соотношение (III.43). Различие между растеканием и поверхностной диффузией очень отчетливо проявляется при изучении влияния температуры на распространение капли жидкости по поверхности [69, 73]. Скорость растекания мало зависит от температуры. Напротив, коэффициент  $D_{\text{п}}$  [180, 181] с повышением температуры возрастает по закону  $D_{\text{п}} = D_{\text{п}0} \exp(-U/kT)$  (где  $U$  — энергия активации), и скорость поверхностной диффузии резко увеличивается.

В общем виде распространение вещества  $A$  по подложке  $B$  путем диффузии может быть осуществлено двумя путями [3, 182]. Первый из них заключается в собственной диффузионной миграции атомов вещества  $A$  по подложке  $B$  по механизму «перекати-поле», в соответствии с которым атомы  $A$ , отрываясь от слоя вещества  $A$ , свободно перемещаются по твердой поверхности. Второй механизм заключается в растекании путем самодиффузии: вещество  $A$  «течет» по  $B$ , но атомы вещества  $A$  за счет адсорбции на поверхности  $B$  практически по ней не перемещаются. Иногда этот механизм называют механизмом «развертывающегося ковра» или «опускающейся шторы». С повышением температуры механизм «развертывающегося ковра» может смениться механизмом «перекати-поле». В настоящее время многие проблемы поверхностной диффузии далеки не только от полного решения, но и от корректной постановки [3]. Дело в том, что поверхностная диффузия



чрезвычайно чувствительна к структуре реальной твердой поверхности. По-видимому, между энергией твердой поверхности и коэффициентами поверхностной диффузии имеется связь. Большой коэффициент поверхностной диффузии соответствует плоскости с большей поверхностной энергией [183]. Кроме того, изучение поверхностной диффузии в реальных условиях затруднено «отсосом» вещества в объем [3, 62, 69, 184]. Существенное влияние на кинетику поверхностной диффузии оказывают различного рода активные стоки в виде приповерхностных трещин, выходов дислокаций и т. д. [3].

Каковы возможности реализации рассмотренных механизмов диффузии в системе адгезив — субстрат? Очевидно, наиболее вероятно диффузия низкомолекулярных примесей, компонентов и ингредиентов. Например, было обнаружено, что при склеивании резиновых смесей различного состава происходит интенсивная миграция ингредиентов из слоя в слой, иногда на значительную глубину [163, 185—188, 191]. Технологам приходится учитывать эту способность низкомолекулярных ингредиентов. В частности, на этой способности основан принцип создания рецептур пропиточных составов для корда. Каучук латексной пленки на корде вулканизуется серой, продиффундировавшей из резины. Непосредственно в пропиточный состав серу не вводят. Нами экспериментально была обнаружена сера [21, 191] в латексной пленке на корде.

Значительный интерес представляют данные об изменении послойной концентрации ингредиентов в многослойных изделиях, например в шинах. Обнаружено, что при диффузии из слоя в слой в зоне контакта возникает иная, чем в объеме, концентрация ингредиентов. Это не может не сказаться на прочностных свойствах полимеров в слоях, прилегающих к границе раздела фаз и, следовательно, на работоспособности всей системы [33, 125, 190]. Показано, что бензотрихлорид, вводимый в резиновую смесь, оказывает существенное влияние на прочностные свойства пленки адгезива, находящейся в контакте с этой резиновой смесью [21]. В клеевых соединениях металлов иногда предполагают возможность [192, 193] диффузии ионов металла в клеевой слой, считая, что ионы железа, продиффундировавшие в клеевой слой, оказывают каталитическое влияние на окислительные процессы в некоторых полимерах. Для предотвращения этого влияния в клей вводят небольшие добавки некоторых окислов, способных стабилизировать продиффундировавшие ионы железа. Например, добавка в эпоксифенольный клей 3% трехоксида мышьяка — ингибитора окисляющего действия железа повышает сопротивление сдвигу клеевого соединения стали в 3 раза [192]. Расплавы некоторых полимеров могут растворять [194] поверхность металлов и восстанавливать металлы из окислов. Было показано, что слой железа, нанесенный методом вакуумного распыления на поверхность стекла, может быть растворен в расплаве полиэтилена. Воз-

возможный механизм этого явления заключается в образовании на поверхности металла солей жирных кислот и последующей их диффузии в расплав полимера. Не исключены и другие механизмы.

Итак, диффузия низкомолекулярных компонентов при формировании системы адгезив — субстрат — явление весьма частое. Однако для полимерных адгезивов принципиальное значение приобретает вопрос о возможности диффузии макромолекул или их участков через границу раздела фаз. Действительно, если макромолекулы адгезива при образовании адгезионной связи продиффундируют на значительную глубину в субстрат, суммарное межмолекулярное взаимодействие может превысить силы, необходимые для разрыва химических связей. Этот эффект связан с цепным строением молекул полимерных адгезивов. Чем глубже макромолекулы адгезива внедряются в субстрат, тем благоприятнее условия для реализации максимально возможного числа контактов между молекулами адгезива и субстрата. Но это не означает, что без диффузии макромолекул адгезива в субстрат нельзя достигнуть высокой адгезионной прочности. В гл. I было показано, что сил, возникающих на границе раздела адгезив — субстрат, теоретически достаточно для необходимой адгезионной прочности. Но поскольку в реальных системах имеются факторы, снижающие адгезионную прочность, диффузия макромолекул адгезива в субстрат может оказаться весьма полезной.

Вопросы диффузии макромолекул при формировании адгезионного контакта затрагивались в работах многих исследователей. Применительно к полимерам близкой природы можно ожидать полного исчезновения границы раздела. Аутогезию полимеров — установление связи между приведенными в контакт телами одинаковой природы — объясняли присутствием на поверхности полимеров свободных подвижных концов макромолекул, обуславливающих «сплавление» двух приведенных в контакт поверхностей за счет самодиффузии [195—199]. Литература о сваривании, самослипании, спекании полимерных материалов весьма обширна. Общепризнанным является мнение, что в основе этих процессов лежит явление диффузии макромолекул или их участков [178, 200—208]. Диффузия может происходить при склеивании разнородных полимеров [209—215].

Рассматривая возможность использования диффузионных представлений при изучении адгезии полимеров, необходимо учитывать коэффициент диффузии макромолекул. Для оценки времени продвижения молекул  $\tau$ , исходя из уравнения (III.39), предположим, что коэффициент диффузии имеет значение  $10^{-17}$ — $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с. Такое предположение имеет некоторое основание. Так, коэффициент диффузии в системе полиизопреновый каучук — натуральный каучук [172] имеет значение порядка  $10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с при молекулярном весе диффузанта (полиизопрена) 28 000. В реальных условиях молекулярный вес может быть значительно выше. Повышение молекулярного веса диффузанта на порядок приводит

к понижению коэффициента диффузии на два порядка [161]. Следовательно, даже в системе из совместимых полимеров коэффициент диффузии может снизиться до  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с.

Было показано [478], что коэффициенты диффузии бутадиен-винилпиридинового каучука молекулярного веса 160 000 в бутадиен-стирольный и изопреновый каучуки при 140 °С составляют  $2,9 \cdot 10^{-14}$  и  $3,4 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Однако делать на основании этих данных вывод [478] о том, что формирование зоны контакта в реальном изделии происходит в объеме, и рассчитывать возможную ширину размытой зоны нам представляется необоснованным. В реальных условиях в системах, о которых идет речь в работе [478], субстрат содержит активный наполнитель, что приводит к резкому понижению подвижности макромолекул эластомеров, обуславливающей способность к диффузии. Кроме того, адгезив, в данном случае бутадиен-винилпиридиновый каучук СКМВП-15, в реальной системе содержит около 20 вес. ч. резорциноформальдегидной смолы ФР-12, что приводит к снижению коэффициента диффузии на порядок [478]. Поэтому найденное для чистых эластомеров значение коэффициента диффузии около  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с для реальной системы — величина, безусловно, завышенная на 2—3 порядка.

Коэффициент самодиффузии в полиизобутилене [161] молекулярного веса 100 000 имеет значение порядка  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с. Коэффициент взаимной диффузии должен быть заведомо меньше, чем коэффициент самодиффузии. Поэтому вполне логично заключение [484], что коэффициент диффузии в системе из двух полимеров, не обладающих термодинамической совместимостью, может быть ниже  $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с.

Нетрудно предсказать, что для внедрения на глубину 100 Å при  $D = 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с потребуется около 13 ч, а при  $D = 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с продолжительность проникновения возрастет на порядок. Следует также иметь в виду, что эти ориентировочные оценки времени смещения центра тяжести макромолекул диффузанта, проведенные по уравнению (III.39), явно занижены, поскольку  $D$  не остается постоянным, а постепенно снижается (см. выше). Существенное снижение коэффициента диффузии при формировании адгезионного контакта происходит также вследствие структурирования, сшивания, вулканизации и других необратимых процессов, протекающих при склеивании. В силу перечисленных обстоятельств диффузионные процессы иногда отсутствуют даже в тех системах, в которых имеются благоприятные условия для их протекания.

В последнее время в качестве одного из аргументов, подтверждающих диффузионную теорию адгезии, рассматривают корреляцию между совместимостью и адгезионной прочностью [301—302]. Однако зависимость адгезионной прочности от степени совместимости может быть истолкована и без привлечения представлений о диффузии. В следующем разделе об этом будет сказано подробнее. Разумеется, полностью исключать вероятность диффузии

адгезива в субстрат не следует, хотя это явление возможно только для очень ограниченного числа систем [256], так что нет оснований строить на его основе теорию адгезии. Очевидно, наиболее правильным было бы рассматривать диффузию адгезива в субстрат наряду с другими видами диффузии в качестве одного из возможных этапов формирования системы адгезив — субстрат, обеспечивающих достижение молекулярного контакта.

### Влияние субстрата на структуру и свойства слоя адгезива

Зависимость структуры и свойств адгезива от типа субстрата представляет собой частный случай более общей проблемы — влияния твердой поверхности на структуру и свойства прилегающей фазы (как твердой, так и жидкой). Начало исследования этой проблемы относится к 20-м годам, когда появились работы Дево, Спира, а затем Гарди и др. [2, 327—328]. Уже в этих работах было обнаружено существование мультимолекулярных адсорбционных слоев, обладающих специфическими свойствами. Возникновение этих слоев объясняли проявлением сил дальнего действия твердой поверхности. Было показано, что молекулы одного и того же вещества на поверхностях различных тел могут иметь различную степень ориентации: от резко выраженной до почти полного ее отсутствия. Была изучена кинетика процесса проявления ориентационного эффекта. С этих позиций удалось объяснить существование так называемого латентного периода, необходимого для достижения максимальной адгезионной прочности [327]. Классические работы Гарди, а также последующие исследования в области граничного трения и смазочного действия подробно рассмотрены в работе [2].

Важнейшие аспекты проблемы влияния твердой поверхности на свойства полимера получили развитие в работах школы Ребиндера. Еще в 30-х годах Ребиндером было высказано предположение о том, что адсорбция макромолекул полимеров на поверхности частиц наполнителя сопровождается возникновением адсорбционного слоя с повышенными физико-механическими показателями, в результате чего при определенном содержании наполнителя существенно повышается прочность системы [330]. Дальнейшая разработка вопроса о структурообразовании в присутствии наполнителей была продолжена в работах Ребиндера и его школы [331—339].

Обширные исследования в области механизма взаимодействия полимера с наполнителем выполнены в последнее время Липатовым и др. Обнаружено существенное повышение температуры стеклования при введении наполнителя во многие полимеры. Стеклообразующее волокно, стеклянный порошок, бентонит, каолин, графит, двуокись титана и многие другие наполнители были исследованы в сочетании с полистиролом, полиметилметакрилатом,

полиамидом, поливинилхлоридом, эпоксидной смолой [340—345]. Температура текучести наполненных полимерных систем в еще большей степени зависит от типа и количества наполнителя, чем температура стеклования [340]. Обнаружено существенное влияние наполнителя на плотность, густоту сетки, коэффициент расширения, электрические свойства полимеров [340]. Изменение термодинамических свойств полимеров в присутствии наполнителей происходит на весьма значительном удалении от твердой поверхности [220].

Вопросы эпитаксии также имеют непосредственное отношение к затронутой проблеме. Эпитаксия — ориентированное нарастание слоев — известна давно. В частности, этим вопросом еще в XIX веке занимался Франкенгейм. Обширная библиография по эпитаксии приведена в работах [40, 346—348]. Свойства эпитаксиальных слоев различных материалов, главным образом полупроводников, интенсивно исследуются. Обнаружена зависимость от типа подложки не только структуры, но и прочностных, электрических и магнитных характеристик вакуумных конденсаторов различных полупроводниковых материалов [346—348]. Впервые эпитаксиальный рост полимерных кристаллов на поверхности твердого тела описан в работах [349, 350], затем этот эффект был подробно изучен [245—249, 340, 351—359]. В частности, было обнаружено, что аминокислоты и олигопептиды образуют ориентированные «паросты» на минералах [345]. Свежеобразованные сколы галогенидов металлов (NaCl, KCl, KI, LiF), а также кварц оказывают ориентирующее влияние на расположение кристаллов полиметиленаоксида, полипропиленоксида, полиэтилена, полиэтилентерефталата, полиакрилонитрила, полиуретана, полиамидов. Эпитаксиальные явления в подобных системах могут быть следствием [354] ориентирующего влияния ионов подложки, расположенных в определенной последовательности. Кроме того, дислокации, образующиеся при расщеплении галогенидов металлов, также могут оказывать влияние на зародышеобразование, так как они имеют определенную ориентацию и сообщают поверхности повышенную энергию. В работе [359] указывается на эффект своеобразного фракционирования полимеров, заключающийся в том, что при определенных условиях склонность к эпитаксиальной кристаллизации обнаруживают самые большие макромолекулы [359].

Широко известное регулирование свойств кристаллизующихся полимеров при помощи зародышеобразующих добавок [5, 7, 360—375] также имеет отношение к рассматриваемой проблеме — зависимости структуры и свойств полимера от типа поверхности субстрата. В качестве зародышеобразующих добавок испытано несколько сот различных соединений, главным образом органических. Наиболее эффективными оказались некоторые красители (индиго, ализарин), соли (салициловокислый висмут, щавелевокислый титан, уксуснокислый кадмий, фосфорнокислый свинец),

нитриды, гидриды, окислы (титана, циркония, алюминия), а также полимеры (полиамид, полипропилен, полиэтилентерефталат). Механизм действия этих добавок в большинстве случаев заключается в том, что на поверхности твердых частиц в результате адсорбции возникают упорядоченные области полимера, играющие роль центров кристаллизации. В качестве примера приводим микрофотографию в проходящем поляризованном свете полипропилена, содержащего добавку кристаллов индиго (рис. III.32, см. вклейку). Зародышеобразующие добавки (несколько процентов) существенно изменяют структуру полимера, уменьшая размеры надмолекулярных образований, и тем самым позволяют направленно изменять свойства полимерных материалов. Было установлено, что зародышеобразующие добавки повышают прочность, деформируемость, сопротивление образованию шейки, сопротивление длительно действующим и ударным нагрузкам, твердость, износостойкость, термостойкость. Большой цикл исследований в этой области выполнен школой Каргина. Изучению механизма зародышевого и ориентирующего действия твердых поверхностей посвящены работы Дистлера [376—382, 142].

С помощью специальных методов электронно-микроскопических исследований (декорирования) удалось показать, что ориентирующее и зародышеобразующее действие подложки проявляется не по всей поверхности, а локализовано в активных центрах, которыми в случае кристаллических подложек являются места выхода дислокаций, центры вакансий, границы блоков, структурные дефекты. Дефекты обладают избыточной свободной энергией, и на них происходят поверхностные реакции. В результате структура граничных слоев, формирующихся на этих поверхностях, оказывается измененной. Так, кристаллизация полиэтилена на стекле сопровождается развитием обычной сферолитной структуры, в то время как на свежем сколе кристалла NaCl возникает [379] двухосная текстура игольчатых кристаллов [379], расположенных под углом  $82^\circ$  друг к другу (рис. III.33, см. вклейку). Аналогичные результаты получены в работе [359]. Полистирольный латекс на поверхности слюды образует равномерные небольшие скопления, а на угольной пленке возникают крупные агломераты [357] (рис. III.34, см. вклейку). Дальнейшее проявляющихся в этих случаях сил оказывается весьма значительным, оно достигает иногда несколько сот и даже тысяч ангстремов [378—381]. Было установлено [221], что структурно-активные добавки, т. е. вещества, в присутствии которых преобразуется надмолекулярная структура полимеров, способны к химическому взаимодействию с макромолекулами. Так, в частности, с помощью ИК-спектров удалось наблюдать взаимодействие хлоридов меди и цинка с полиамидами, точнее, с модельным веществом форманилидом. Изменения в ИК-спектрах свидетельствовали об участии групп  $C=O$  и  $NH$  форманилида в образовании хелатных комплексов с добавками. Хлорид свинца в этих

условиях не вызывает изменений в спектре форманилида и в то же время эта добавка оказывается инертной в отношении структурных преобразований полиамида. Таким образом, механизм воздействия твердой поверхности на структуру и свойства прилегающих слоев полимеров обусловлен, очевидно, сложными процессами, протекающими на молекулярном уровне на границе раздела полимер — твердая поверхность. В последнее время установлено, что искусственные структурообразователи не только являются зародышеобразователями, вызывающими гомогенизацию структуры полимера, но и улучшают свойства полимеров. Этот эффект возникает в результате существенного преобразования надмолекулярной структуры полимера в зоне, примыкающей к твердой поверхности.

Дальнейшим развитием этих исследований явился метод структурной модификации [385], основанной на применении искусственных зародышеобразователей не в дисперсном состоянии, а в виде сплошной поверхности. Например, полиамид, политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат могут быть зародышеобразователями по отношению к полипропилену. Поверхностный слой изотактического полипропилена, отпрессованного на этих подложках, обладает своеобразной структурой. Сферолиты в этом слое благодаря большой концентрации центров кристаллизации расположены очень плотно, растут в одну сторону и состоят преимущественно из половинок.

Влияние подложки на структуру кристаллизующихся полимеров подробно рассмотрено [386]. Обычно полагают, что у полимера, обладающего сферолитной структурой, на поверхности могут быть обнаружены сферолиты того же диаметра, что и в объеме, или несколько меньшего [387, 388], а также вытянутые сферолиты, ориентированные перпендикулярно поверхности [389—393], и ориентированные ламелярные кристаллы [394]. Первые два случая можно объяснить действием давления при плавлении, а третий — ориентацией молекул при экструзии. Кроме того, причиной различий в структуре поверхности и блока полимера считают температурные градиенты [390, 391], а также различия в типе и концентрации зародышей кристаллизации [395, 396]. Однако результаты, полученные в работе [386], показывают, что температурный градиент не может вызвать столь существенного различия в структуре поверхности и объема полимера. Разумеется, при быстром охлаждении сферолиты оказываются значительно меньше, чем при медленном, но при этом сферолиты в транскристаллитные структуры не превращаются. Концентрация зародышей кристаллизации в объеме и на поверхности также может быть причиной существенного различия в структуре [386]. Основным фактором, обуславливающим различия структуры полимера в наружном слое и в объеме, являются зародышеобразующие свойства подложек [386]. Наиболее четко этот эффект проявляется, когда подложку (пленку полиэтилентерефталата) помещают внутрь

образца полипропилена. В этих условиях при отсутствии градиента температуры в слое полипропилена, примыкающем к пленке полиэтилентерефталата, была обнаружена транскристаллитная структура, ориентированная перпендикулярно поверхности. С помощью сканирующего электронного микроскопа обнаружены торцы транскристаллитов, выходящие на поверхность образца полипропилена. На поперечном срезе образца полипропилена видно, что наружный транскристаллический слой переходит в объеме в сферолитную зону (рис. III.35, см. вклейку).

Эффект зародышеобразования подложек был изучен на примере поли-ε-капролактама (капролона) [397]. Хорошо выраженный модифицированный слой обнаружен в полихлоропрене на границе с металлом [398]. Толщина ориентированного слоя достигает в данном случае 70 мкм. Износостойкость поверхности образцов полипропилена, полученного прессованием на политетрафторэтилене, оказалась в 2 раза выше, чем образцов, полученных на фольге. Было установлено также [386], что пленки полипропилена, имеющего модифицированный слой, обладают пониженным коэффициентом диффузии. Модифицированная поверхность капролона при использовании в качестве подложек политетрафторэтилена, стекла, алюминия является причиной повышенной стойкости к истиранию [397]. В ряде случаев влияние модифицированного слоя оказывается настолько значительным, что можно обнаружить даже различие в прочности пленок полимеров, полученных на различных подложках [397, 317]. Например [317], предел прочности при растяжении пленки полипропилена, отпрессованной между двумя стальными пластинами при скорости охлаждения 5,5 °С/мин, составляет 222 кгс/см<sup>2</sup>, а при прессовании между двумя пластинами фторопласта-4 эта величина составляет 147 кгс/см<sup>2</sup>. Кристаллизация полиэтилена на субстрате с высокой поверхностной энергией (золоте) сопровождается появлением большого числа центров кристаллизации, отчего в пленке возникает множество мелких сферолитов. Субстрат с низкой поверхностной энергией (политетрафторэтилен) такого влияния не оказывает, и в пленке возникают крупные сферолиты [383, 384]. Типичный пример возникновения модифицированного транскристаллического слоя полимера на границе с подложкой приведен на рис. III.35, а (см. вклейку).

Иногда твердая поверхность не вызывает зародышеобразования по отношению к кристаллизующемуся полимеру, а, наоборот, подавляет кристаллизацию [303—308]. Это обстоятельство связано, очевидно, с уменьшением подвижности структурных элементов полимеров в результате адсорбционного взаимодействия полимера с поверхностью [309—315]. Варьируя толщину пленки полимера (изменяя степень наполнения), можно регулировать размеры сферолитов изотактического полипропилена. Такой же эффект наблюдался, когда пленку получали между двумя стеклами. В пленках гуттаперчи толщиной 1—2 мкм не удалось



обнаружить кристаллических структур. Полипропилен в прослойках толщиной около 1 мкм также оказывается аморфным [303—308].

Влияние твердой поверхности на структуру и свойства кристаллизующихся слоев установлено для многих полимеров [250—253, 316—320]. Однако и слои аморфных полимеров, сформированные в контакте с различными подложками, обнаруживают различие структуры и свойств. Например, надмолекулярная структура полиэфирных покрытий на стали существенно отличается от надмолекулярной структуры покрытий на стекле [321, 322]. В покрытиях, сформированных на стали, на контактной поверхности возникает рыхлая сетчатая структура из развернутых макромолекул. В аналогичных условиях на стекле имеются бесструктурные области, а также участки, обладающие глобулированной пачечной структурой. При толщине покрытия  $\leq 300$  мкм влияние подложки наблюдается даже при исследовании структуры наружной (свободной) поверхности. В эпоксидных покрытиях на стекле [322] также обнаруживается зависимость структуры от типа подложки.

В слоях, прилегающих к подложке, возникает наиболее плотная высокодисперсная структура. Структурообразование в полиуретановых покрытиях также определяется влиянием твердой поверхности [323]. Этим влиянием обусловлен переход от мелкоглобулярной плотноупакованной структуры к крупноглобулярной с агрегацией глобул. Влияние твердой поверхности на свойства прилегающих слоев характерно и для аморфных материалов. В общем, можно считать, что твердая поверхность оказывает влияние на прилегающий слой полимера в двух направлениях [306]: пространственно — ограничивая объем, доступный звеньям макромолекул и более крупным кинетическим единицам, и энергетически — за счет молекулярного взаимодействия с некоторыми звеньями макромолекул. В результате изменяется плотность упаковки полимера в зоне контакта с субстратом, по-другому протекают релаксационные процессы, а также процессы структурообразования. Поэтому многие свойства пленок полимеров, примыкающих к твердой поверхности, существенно отличаются от свойств полимерного материала в объеме независимо от того, является ли полимер аморфным или кристаллическим, а подложка — тонкодисперсным порошком или монолитным телом. Расширение исследований в этой области, изучение зависимости структуры, температуры стеклования, густоты сетки, электрических характеристик, термостойкости, твердости, прочности и других свойств полимерных материалов от типа твердой поверхности, проводимые в настоящее время [228, 250—253, 340, 372, 222, 225—241, 325, 326, 329], несомненно, будут способствовать успешному решению различных проблем адгезии, совершенствованию методов получения наполненных и комбинированных материалов, нанесения покрытий.

Итак, проблемы, возникающие при формировании адгезионного контакта, весьма разнообразны. С одной стороны — это вопросы смачивания и растекания, связанные с термодинамикой адгезии и частично рассмотренные в гл. II. Однако применение термодинамических параметров к реальной системе адгезив — субстрат осложнено рядом обстоятельств. Во-первых, любая твердая поверхность обладает микрошероховатостью. Процессы смачивания и растекания в реальных условиях развиваются во времени, и шероховатость поверхности оказывает влияние на кинетику этих процессов. Во-вторых, важнейшим фактором, определяющим кинетику этих процессов, являются реологические свойства адгезива.

Формирование адгезионного контакта сопровождается также развитием процесса поверхностной, а иногда и объемной диффузии, причем кинетические параметры этих процессов также определяются термодинамикой и реологией. Все эти факторы (смачивание, растекание, диффузия) определяют полноту контакта адгезива с субстратом и в значительной степени влияют на прочность адгезионного соединения.

Другая группа вопросов, рассмотренных в этой главе, связана с проявлением эффекта дальнего действия. В связи с этим были рассмотрены методы выявления микрогетерогенности твердой поверхности, локальных электрических полей и активных центров, обладающих значительным дальним действием. Дальнее действие поля поверхностных сил субстрата приводит к тому, что значительная по глубине область адгезива, примыкающая к поверхности субстрата, вовлекается в сферу действия поверхностных сил. Это обуславливает не только особенности адсорбции полимеров на твердых поверхностях, но и особенности структуры слоя адгезива, примыкающего к твердой поверхности. Подобный эффект (эффект дальнего действия) — явление достаточно широко распространенное, встречающееся при нанесении на подложки объектов различной природы. Но именно для полимеров эффект дальнего действия особенно ощутим, поскольку в полимерах, даже находящихся в растворе, существуют надмолекулярные образования значительных размеров (фибриллы, домены и т. п.). В этом случае модифицирующее влияние подложки простирается на значительную глубину. В слое полимера, примыкающем к твердой поверхности, происходят не только структурные преобразования — изменяются все физико-химические свойства этого модифицированного слоя. Изменение свойств (в том числе и физико-механических) модифицированного слоя отражается на адгезионной прочности, так как эта характеристика зависит не только от интенсивности молекулярного взаимодействия на границе раздела фаз, но и от механических свойств компонентов системы. Таким образом, рассмотренные выше процессы формирования молекулярного контакта оказывают определяющее влияние на прочность адгезионного соединения.

1. Ф ан д е р л и к М. Пороки стекла. М., Стройиздат, 1964. 352 с.
2. А х м а т о в А. С. Молекулярная физика граничного трения. М., Физматгиз, 1963. 472 с.
3. Г е г у з и н Я. Е. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. Под ред. Я. Е. Гегузина. М., «Наука», 1969, с. 11.
4. Г е г у з и н Я. Е., О в ч а р е н к о Н. Н. Усп. физ. наук, 1962, т. 76, с. 283.
5. К а р г и н В. А., С л о н и м с к и й Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., «Химия», 1967. 232 с.
6. Г а р б е р Л. И., Д б я ч е н к о С. С. ЖТФ, 1952, т. 22, № 7, с. 1097.
7. К а р г и н В. А. Усп. хим., 1966, т. 35, с. 1006.
8. К а р г и н В. А., Б е р е с т н е в а З. Я., К а л а ш н и к о в а В. Г. Усп. хим., 1967, т. 36, с. 203.
9. Структура волокон. Под ред. Д. В. С. Херла и Р. Х. Петерса. М., «Химия», 1969. 400 с.
10. В а s s e t G. A., K e l l e r A. Phil. Mag., 1964, v. 9, № 101, p. 817; Химия и технол. полимеров, 1965, № 3, с. 13.
11. Р а е в с к и й В. Г. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1965, т. 8, № 1, с. 131.
12. В о с е, М е й е р - Б е р г е. Химия и технол. полимеров, 1963, № 8, с. 82.
13. П а п к о в С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., «Химия», 1971. 364 с.
14. J a y m e G., B e l s e r K. «Papier», 1965, v. 19, № 10, p. 572; Химия и технол. полимеров, 1965, № 9, с. 77; 1966, № 7, с. 87.
15. Р о г о в и н З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М., «Химия», 1964. 644 с.
16. К л е г г П. Л., Х а к Н. Д. В кн.: Переработка полимеров. Под ред. Р. В. Торнера. М., «Химия», 1964, с. 254.
17. ГОСТ 2789—59. Шероховатость поверхности.
18. У с м а н о в Х. У., Н и к о н о в и ч Г. В. Электронная микроскопия целлюлозы. Ташкент, 1962. 263 с.
19. G r ö b e A. e. a. Faserforsch. u. Techn., 1962, Bd. 13, № 1, S. 1; Химия и технол. полимеров, 1962, № 11, с. 52.
20. S c o t t R. G., F e r g u s s i o n A. W. Text. Res. J., 1956, v. 26, p. 284.
21. Б а с и н В. Е. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
22. V o s t w i c k C. O. J. Polymer Sci., 1957, v. 24, p. 105.
23. S t a t t o n W. O. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, p. 116, 205.
24. Л и н н и к Ю. В., Х у с у А. П. Инженерный сборник АН СССР, 1954, т. 20, с. 154.
25. C l a r k e K. J. Brit. Ink. Maker., 1969, v. 12, № 1, p. 32.
26. Х а у ф ф е К. Реакция в твердых телах и на их поверхности. М., Издательство, 1962. 415 с.
27. Г р и м л и Т. В кн.: Химия твердого состояния. Под ред. В. Гарнера. М., Издательство, 1961, с. 446.
28. Б л е й к л и Д. М. Поверхностная диффузия. М., Metallurgizdat, 1958. 60 с.
29. Х о п ф Г., М ю л л е р А., В е н г е р Ф. Полиамиды. М., Госхимиздат, 1958. 452 с.
30. V i k e r m a n J. J. J. Appl. Chem., 1961, v. 11, p. 81; Adhesiv. Age, 1959, v. 2, № 2, p. 23.
31. Р а е в с к и й В. Г. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1965, т. 8, № 2, с. 303.
32. V i k e r m a n J. J. The Science of Adhesive Joints. New York, 1968. 349 p.
33. Каменский Б. З., Вострокнутов Е. Г., Резниковский М. М. «Каучук и резина», 1964, № 8, с. 35.

34. Лейзегагг З. Электронная микроскопия. М., Издательство, 1960. 240 с.
35. Пинегин С. В. Контактная прочность в машиностроении. М., «Машиностроение», 1965. 192 с.
36. Дрибберг А. Я., Гуревич Е. С., Тихомиров А. В. Технология неметаллических покрытий. М., Госхимиздат, 1957. 588 с.
37. Басин В. Е. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 1, с. 117.
38. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1965. 312 с.
39. Davies M. H., Simand M. T., Bicchell C. E. J. Metals, 1952, v. 4, p. 536.
40. Данков П. Д., Игнатов Д. В., Шишаков Н. А. Электронографическое исследование окисных и гидроокисных пленок на металлах. М., изд-во АН СССР, 1953. 200 с.
41. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., изд-во АН СССР, 1960. 272 с.
42. Якубович Д. С., Санжаровский А. Т., Зубов П. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 5, с. 30.
43. Бартнев Г. М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М., Стройиздат, 1966. 216 с.
44. Grebus A., Michner J. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, p. 147.
45. Качалов Н. Н. Технология шлифовки и полировки стекла. М., изд-во АН СССР, 1958. 382 с.
46. Ястребова Л. С. Защита силикатных оптических стекол от химического разрушения. М., Оборонгиз, 1958. 109 с.
47. Минарж С. Труды VI Координационного совещания по шлифовке и полировке стекла. Саратов, 1961, с. 19.
48. Перельгин Л. М. Строение древесины. М., изд-во АН СССР, 1954. 200 с.
49. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М.—Л., изд-во АН СССР, 1962. 711 с.
50. Кейси Д. П. Свойства бумаги и ее переработка. М., Гослесбумиздат, 1960. 650 с.
51. Основные представления о волокнах, применяемых в бумажном производстве. Материалы симпозиума. Под ред. А. И. Бродяцкого. Кембридж, 1957. М., Гослесбумиздат, 1962. 500 с.
52. Иванов С. Н. Технология бумаги. М.—Л., Гослесбумиздат, 1960. 719 с.
53. Страхов И. П. и др. Химия и технология кожи и меха. М., «Легкая индустрия», 1964.
54. Елисеева В. И. Полимерные пленкообразователи для отделки кожи. М., Ростехиздат, 1961. 239 с.
55. Mark H. Proceed of 7th Session of the United Nation. Food and Agriculture Organ. Israel, 1956.
56. Маталин А. А. Шероховатость поверхности деталей в приборостроении. М., Машгиз, 1949. 191 с.
57. Браун В. А. Микрогеометрия обработанной металлической поверхности и ее измерение. М., Машгиз, 1948. 180 с.
58. Адам Н. К. Физика и химия поверхностей. М., Гостехиздат, 1947. 552 с.
59. Дьяченко П. Е. Критерии оценки микрогеометрии поверхности. М., изд-во АН СССР, 1942.
60. Гнусин Н. П., Коварский Н. Я. Шероховатость электроосажденных поверхностей. Новосибирск, изд-во «Наука», Сиб. отделение. 1970. 236 с.
61. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 1946, т. 51, с. 357.
62. Горюнов Ю. В. Усп. хим., 1964, т. 33, с. 1062.
63. Wentzel R. N. Ind. Eng. Chem., 1936, v. 28, p. 988.

64. C a s s i e A. B. D., B a x t e r S. Trans. Farad. Soc., 1944, v. 40, p. 546.
65. J o h n s o n R. E., D e t r e e R. H. J. Phys. Chem., 1964, v. 68, p. 1744; 1965, v. 69, p. 1507.
66. G o o d R. J. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 5041.
67. Х у с у А. П. Вестн. ЛГУ Сер. матем., мех. и астроном., 1956, № 1, с. 89; 1957, № 1, с. 37.
68. Щ у к и н Е. Д. и др. Коллоидн. ж., 1963, т. 25, с. 108.
69. Г о р ю н о в Ю. В. и др. ДАН СССР, 1961, т. 137, с. 1413; 1962, т. 146, с. 638.
70. Д р е в а л ь В. Е. и др. Высокомолекул. соед., 1967, т. А, 9, с. 345.
71. Ш а л о п а л к и н а Т. Г., Т р а п е з н и к о в А. А. В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 62.
72. В о ю ц к и й С. С. Коллоидная химия. М., «Химия», 1964, 574 с.
73. Щ у к и н Е. Д., С у м м Б. Д. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. Под ред. Я. Е. Гегузина. М., «Наука», 1969, с. 161.
74. Б ы х о в с к и й А. И., П р о л е с к о в с к а я А. Ю. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. Под ред. Я. Е. Гегузина. М., «Наука», 1969, с. 193.
75. Е л ю т и н В. П., К о с т и к о в В. И., М а у р а х М. А. Изв. вузов. Черн. металлургия, 1964, № 11, с. 5.
76. Ф р у м к и н А. Н. ЖФХ, 1938, т. 12, с. 337.
77. С а ф р о н о в В. П. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 351.
78. H a r k i n s W. D., D a h l s t r o m R. Ind. Eng. Chem., 1930, v. 22, p. 897.
79. B a n g h a m D. H., R a z o o n k R. J. Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 1459.
80. B a n g h a m D. H. Trans. Farad. Soc., 1937, v. 33, p. 85.
81. B i l l e t D. F., O t t e w i l l R. H. In: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph № 25. London, 1967, p. 253.
82. G r a y V. R. In: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph № 25. London, 1967, p. 99.
83. С о р о к и н Ю. В., Х л ь н о в В. В., Е с и п О. А. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 359; ЖФХ, 1960, т. 40, с. 1598.
84. Л е в и ч В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., изд-во АН СССР, 1959, 699 с.
85. W a s h b u r n E. W. Phys. Rev., 1921, v. 17, p. 273.
86. R i d e a l E. K. Phil. Mag., 1922, v. 44, p. 1152.
87. Р а й д л Э. К. Химия поверхностных явлений. М., ОНТИ, Химтеорет, 1936, 421 с.
88. M i n o r F. W. e. a. Text. Res. J., 1959, v. 29, p. 931.
89. Е р е м е н к о В. Н., Л е с н и к Н. Д. В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 155.
90. У с т и н о в а Е. Т., В о ю ц к и й С. С. Изв. вузов. Технология текст. пром., 1964, № 1, с. 92; 1964, № 2, с. 90; 1964, № 4, с. 93.
91. У с т и н о в а Е. Т. Кандидатская диссертация. Московск. ин-т тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, 1966.
92. П о п е л ь С. И., Ш е р с т о б и т о в М. А., Д е р я б и н А. А. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 364.
93. П о р у ч и к о в Ю. П. и др. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 394.
94. А л ь т ш у л л е р М. А., Д е р я г и н Б. В. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1964, с. 224; ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 649.
95. Е р е м е н к о В. Н., Ф е с е н к о В. В. В кн.: Поверхностные явления

- в металлах и сплавах и их роль в процессах порошковой металлургии. Под ред. В. Н. Еременко. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 178.
96. Дерягин Б. В. Коллоидн. ж., 1946, т. 8, с. 17.
  97. Попель С. И. В кн.: Теория и практика литейного производства. Под ред. А. А. Горшкова. Свердловск, Машгиз, 1959, с. 89.
  98. Царевский Б. В., Попель С. И. Изв. вузов. Черн. металлургия, 1960, № 8, с. 12.
  99. Кусаков М. М., Некрасов Д. Н. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1964, с. 211.
  100. Хлынов В. В., Есин Д. А., Кутыгин А. Б. ДАН СССР, 1971, т. 197, с. 1416.
  101. Lester G. R. J. Colloid. Sci., 1961, v. 16, p. 315; in: Wetting, Soc. Chem. Ind., Monograph № 25. London, 1967, p. 57.
  102. Френкель Я. И. ЖТФ, 1946, т. 16, с. 29.
  103. Гегузин Я. Е. ДАН СССР, 1971, т. 200, с. 1051.
  104. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 1943, т. 39, с. 11; ЖЭТФ, 1945, т. 15, с. 9.
  105. Ландау Л. Д., Левич В. Г. ЖФХ, 1942, т. 17, с. 42.
  106. Бондаренко В. С. ЖФХ, 1961, т. 35, т. 2775.
  107. Coucher F., Ward H. Phil. Mag., 1922, v. 44, p. 1002.
  108. Дерягин Б. В., Леви С. М. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. М., изд-во АН СССР, 1963. 208 с.; Коллоидн. ж., 1953, т. 15, с. 24; ДАН СССР, 1941, т. 79, с. 283.
  109. Дерягин Б. В., Татиевская А. С. ДАН СССР, 1945, т. 50, с. 307.
  110. Привезенцев В. А., Пешков И. Б. Обмоточные и монтажные провода. М., «Энергия», 1971. 552 с.
  111. Бартев Г. А., Акопян Л. А. Высокомол. соед., 1970, т. 12Б, с. 395; в кн.: Поверхностные явления в полимерах. Под ред. П. П. Пугачевича. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 89; в кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 39.
  112. Good R. J., Kvistad J. A., Bailey W. O. J. Polymer Sci., Polymer Sympos., 1971, № 16, p. 153.
  113. Cherry B. W., Holmes C. M. J. Colloid. a. Interface Sci., 1969, v. 29, p. 174.
  114. Neuman S. J. Colloid. a. Interface Sci., 1968, v. 26, p. 209.
  115. Schonhorn H., Frisch H. L., Kwei T. K. J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 4967.
  116. Савева С. е. а. Ann. chim., 1970, v. 60, p. 302.
  117. Королев А. Я., Бек В. И., Гришпи Н. А. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1411.
  118. Каргин В. А., Горина А. А., Корецкая Т. А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1143.
  119. Чегодаев Д. Д., Наумова З. К., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. М., Госхимиздат, 1960. 192 с.
  120. Райсин И. Б. и др. «Механика полимеров», 1971, № 1, с. 955.
  121. Гуль В. Е., Гепель С. В. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 1, с. 30.
  122. Дерягин Б. В., Сидоренко Г. П. ДАН СССР, 1941, т. 32, с. 622.
  123. Резниковский М. М., Каменский Б. З. ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 924.
  124. Николаев Б. А., Глухова Р. П. Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 180.
  125. Вострокнутов Е. Г., Каменский Б. З., Малкина Х. Э. Восстановительный ремонт шин. М., «Химия», 1965. 292 с.
  126. Воюцкий С. С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. М., «Химия», 1969. 336 с.

127. Порхаев А. П. Коллоидн. ж., 1949, т. 11, с. 346.
128. Гуль В. Е., Генель С. В., Фомина Л. Л. Механика полимеров, 1970, № 2, с. 203.
129. Чалых А. Е., Вишневецкая Л. П., Рогов В. М. Высокомо-  
мол. соед., 1967, т. 9А, с. 2604.
130. Гуль В. Е., Кудряшова Л. Л. В кн.: Адгезия полимеров.  
Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 134.
131. Гуль В. Е., Фомина Л. Л. Высокомо-мол. соед., 1965, т. 7, с. 45.
132. Wake W. C. In: Adhesion. Ed. by D. D. Eley. London, 1961, p. 191.
133. Левин Б. М. Контактный метод измерения микрогеометрии поверх-  
ности. М., Машгиз, 1950. 191 с.
134. Orie W. J., Hallifax J. V. Ind. Print. a. Paper, 1964, v. 30,  
№ 1, p. 10.
135. Субботин А. А. «Лакокрасочные материалы и их применение»,  
1965, № 2, с. 42.
136. Kanamari K. Kolloid Z., 1963, Bd. 192, № 1—2, S. 51.
137. Bikerman J. J. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1964, v. 5,  
№ 2, p. 566; in: Reology, Theory and Application. Ed. by F. R. Eirich,  
V. 3. New York, 1960.
138. Peck R. L., McLean D. A. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1934,  
v. 6, p. 85.
139. Robinson C., Горр Н. Е., Вreakане М. Е. Disc. Farad.  
Soc., 1948, № 3, p. 273.
140. Preston J. E., Nimkar M. V. J. Text. Inst., 1952, v. 43, p. 402.
141. Bogaty H. e. a. Text. Res. J., 1953, v. 23, p. 536.
142. Малинский Ю. М., Титова Н. М., Арешидзе М. Г.  
Высокомо-мол. соед., 1972, т. 14Б, с. 485.
143. Bikerman J. J. J. Colloid. Sci., 1947, v. 2, p. 163.
144. Seiler C. J., McLaren A. D. ASTM Bul., 1948, № 155, p. 50.
145. De Bruyne N. A. Trans. J. Plast. Inst., 1959, v. 27, № 71, p. 140.
146. Taylor D., Rutzler J. E. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 928.
147. Wake W. C. IRI Trans., 1959, v. 35, № 5, p. 145.
148. Magryu J. E. Adhesiv. Age, 1960, v. 3, № 3, p. 22.
149. Лыков А. В., Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса.  
М., Госэнергоиздат, 1963. 535 с.
150. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., Издательский центр,  
1948. 504 с.
151. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. И., Блантер М. Е.  
Физические основы металловедения. М., Металлургиздат, 1955. 724 с.
152. Рейтлингер С. А. Усп. хим., 1951, т. 20, с. 243; в кн.: Успехи  
химии и технологии полимеров. Под ред. З. А. Роговина. 1960, вып. 3,  
с. 184.
153. Карасев В. В., Дерягин Б. В., Ефремов Е. Н. В кн.:  
Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина.  
М., «Наука», 1964, с. 170.
154. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в хи-  
мической кинетике. М., изд-во АН СССР, 1967. 491 с.
155. Мирский Л. М. Процессы диффузии в сплавах. М., Оборонгиз,  
1959. 122 с.
156. Саркин В. И. Приборы для контроля чистоты поверхностей. М.,  
Машгиз, 1961. 93 с.
157. Ваггер R. M. Trans Farad. Soc., 1939, v. 35, p. 628.
158. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. М., «Металлургия», 1966.  
195 с.
159. Бугаков В. З. Диффузия в металлах и сплавах. М., ГИТТЛ, 1949.  
212 с.
160. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М., Физматгиз,  
1960. 462 с.
161. Васенин Р. М. Высокомо-мол. соед., 1960, т. 2, с. 857; 1961, т. 3, с. 1220.
162. Бреслер С. Е., Прядилова В. Н., Хайман В. Я. ЖТФ,  
1954, т. 24, с. 577.

163. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. ЖТФ, 1954, т. 24, с. 797.
164. Aitken A., Barrer R. M. Trans Farad. Soc., 1955, v. 51, p. 116.
165. Barrer R. M., Skirrow G. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 549.
166. Prager S., Long F. A. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4072.
167. Prager S., Badley E., Long F. A. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 1255.
168. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М., изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
169. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Издательство, 1948. 584 с.
170. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., Госхимиздат, 1968. 536 с.
171. Догадкин Б. А., Резниковский М. М. Усп. хим., 1956, т. 24, с. 801.
172. Бреслер С. Е., Захаров Г. М., Кириллов С. В. Высокомо-  
мол. соед., 1964, т. 3, с. 1072.
173. Воюцкий С. С., Вакула В. Л. Усп. хим., 1964, т. 28, с. 205.
174. Вуэше F., Cashin W. M., Debye P. J. Chem. Phys., 1952, v. 20, p. 1955.
175. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., изд-во АН СССР, 1960. 719 с.
176. Вуэше F. J. Polymer Sci., 1957, v. 25, p. 109, 243.
177. Каргин В. А., Горина А. А., Корецкая Т. А. Высокомо-  
мол. соед., 1959, т. 1, с. 1143.
178. Штаркман Б. П., Воюцкий С. С., Каргин В. А. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 61; ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 898; Высокомо-  
мол. соед., 1965, т. 7, с. 135, 141.
179. Васенин Р. М. Труды Моск. технол. ин-та легкой пром., 1962, вып. 26, с. 46.
180. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и спла-  
вах в твердой фазе. М., Физматгиз, 1960. 564 с.
181. Зайт В. Диффузия в металлах. М., Издательство, 1958. 381 с.
182. Сокольская И. Л. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. Под ред. Я. Е. Гегузина. М., «Наука», 1969, с. 108.
183. Галь В. В., Грузин П. Л. В кн.: Поверхностная диффузия и рас-  
текание. Под ред. Я. Е. Гегузина. М., «Наука», 1969, с. 98.
184. Солунский В. И., Радченков А. П. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. Под ред. Я. Е. Гегузина. М., «Наука», 1969, с. 230.
185. Кузьминский А. С., Рейтлингер А. С., Шемастина Е. В. ДАН СССР, 1954, т. 98, с. 611; в кн.: Старение и утомление каучу-  
ков и резины и повышение их стойкости. М., Госхимиздат, 1955, с. 130; Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 707.
186. Frisch H. L. J. Polymer Sci., 1965, v. 3B, № 1, p. 13; 1965, C, № 10, p. 11.
187. Колесов Е., Яшкин В. Журн. резинов. пром., 1932, № 7, с. 317.
188. Маслов В., Буровая Ц. Журн. резинов. пром., 1935, № 12, с. 142.
189. Schönhorn H., Ryan F. W. J. Polymer Sci., 1968, v. 6, A2, p. 231.
190. Каменский Б. З., Резниковский М. М., Вострокну-  
тов В. Г. «Каучук и резина», 1966, № 1, с. 35.
191. Басин В. Е., Берлин А. А. «Механика полимеров», 1969, № 5, с. 840.
192. Black J. M., Blomquist R. F. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 918.
193. Levine H. Ind. Eng. Chem., 1962, v. 54, № 3, p. 22.
194. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плещачевский Ю. М. Высокомо-  
мол. соед., 1970, т. 12B, с. 643; ДАН БССР, 1970, т. 15, с. 716.



195. Josefowitz D., Mark H. Ind. A. Rubb., 1942, v. 106, p. 33.
196. Penn S. W. Rubb. Age, 1944, v. 25, p. 146.
197. Scott I. R. Paint. Techn., 1944, v. 9, p. 218.
198. Busse W. F., Lambert J. M., Verdery R. V. J. Appl. Phys., 1946, v. 17, p. 376.
199. Воюцкий С. С., Марголина Ю. Л. Усп. хим., 1949, т. 18, с. 449.
200. Воюцкий С. С., Замазий В. М. Коллоидн. ж., 1953, т. 15, с. 407.
201. Воюцкий С. С., Штарх Б. В. Коллоидн. ж., 1954, т. 16, с. 3.
202. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия полимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
203. Гришин Н. А., Воюцкий С. С., Гудимов М. М. ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 629.
204. Гришин Н. А., Воюцкий С. С. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1773.
205. Игонин Л. А., Овчинников Ю. В., Аржаков С. А. ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1062.
206. Аржаков С. А., Рылов Е. Е., Штаркман Б. П. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1351, 1357.
207. Белороссова А. Г., Фарберов М. П., Эпштейн В. Г. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 131.
208. Пинегин В. А., Васильева С. А., Кеперша Л. М. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 87.
209. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Адгезия. М., изд-во АН СССР, 1949. 244 с.
210. Rinker R. C., Kline G. M. Mod. Plast., 1945, v. 23, p. 153.
211. Vogroff E. M., Wake W. C. IRI Trans., 1949, v. 25, p. 190.
212. Дерягин Б. В., Жеребков С. К., Медведева А. М. ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 1267; Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 404.
213. Кротова Н. А., Морозова Л. П. ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 747; 1959, т. 127, с. 141.
214. Воюцкий С. С., Шапошникова А. И., Писаренко А. П. ДАН СССР, 1955, т. 105, с. 1000; Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 485; 1957, т. 19, с. 274; 1960, т. 20, с. 57.
215. Воюцкий С. С. «Каучук и резина», 1957, № 7, с. 2; Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 230; в кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 24.
216. Браславский А. Н. ЖПХ, 1961, т. 34, с. 800; 1962, т. 35, с. 2231.
217. Браславский А. Н., Шистовский Л. П., Знаменская З. И. Кожн.-обувн. пром., 1965, № 1, с. 23.
218. Браславский А. Н. Текст. пром., 1958, № 2, с. 15.
219. Бокин М. Н., Цыплаков О. Г. Пласт. массы, 1966, № 2, с. 30.
220. Kumins C. A., Roteman I. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. A1, p. 527.
221. Царгин В. А. пр. Высокомол. соед., 1971, т. 134, с. 1779.
222. Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Бинькевич Н. П. Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 2672.
223. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. Методы исследования электроосаждения металлов. М., изд-во АН СССР, 1960. 448 с.
224. Кейси Д. П. Производство полуфабрикатов и бумаги. М., Гослесбумиздат, 1958. 340 с.
225. Царев П. К., Липатов Ю. С. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 282.
226. Тростянская Е. Б., Гольдберг М. И., Черников А. А. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 2109.

227. Тростянская Е. Б. и др. В кн.: Материалы семинара «Нанесение металлопокрытий на неметаллические материалы химическим и электрохимическим методами». Сб. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 64.
228. Райсин И. Б. и др. В кн.: Композиционные полимерные материалы и их применение. Т. 1, Гомель, 1972, с. 83.
229. Пчелин В. А., Коротина И. И. ЖФХ, 1938, т. 12, с. 50.
230. Scholz J. J., Ray B. R., Anderson J. R. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 1227.
231. Bartell F. E., Ray B. R. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 778.
232. Голдовский Е. А., Кузьминский А. С. Высокомол. соед., 1969, т. 11Б, с. 251.
233. Шмурак Н. Л. Высокомол. соед., 1969, т. 11А, с. 1378.
234. Kleiner H., Porre R. Plast. u. Kaut., 1971, Bd. 18, № 4, S. 270.
235. Howard G. J. Kolloid Z., 1971, Bd. 244, S. 213.
236. Beck H. N. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 673.
237. Beck H. W., Ledbetter H. D. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, p. 2131.
238. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М. «Механика полимеров», 1965, № 3, с. 8; 1965, № 5, с. 58.
239. Тростянская Е. Б., Бабаевский П. Г. «Механика полимеров», 1968, № 6, с. 1033.
240. Пойманов А. М. и др. «Механика полимеров», 1968, № 4, с. 677.
241. Пойманов А. М. и др. «Механика полимеров», 1970, № 1, с. 54; 1969, № 6, с. 1018.
242. Техника электронной микроскопии. Под ред. Д. Кэя. М., «Мир», 1965. 406 с.
243. Грицаенко Г. С. и др. Методы электронной микроскопии минералов. М., «Наука», 1969. 311 с.
244. Шимель Г. Техника электронной микроскопии. М., «Мир», 1972. 300 с.
245. Carber C. A., Geil P. H. Makromol. Chem., 1968, Bd. 113, S. 246.
246. Carr S. H. J. Polymer Sci., 1972, v. 10, A2, p. 755.
247. Takahashi T., Inamura M., Tsujimoto I. J. Polymer Sci., 1970, v. B8, № 9, p. 651.
248. Tuinstra F., Baer E. J. Polymer Sci., 1970, v. 8B, № 12, p. 861.
249. Georgiadis T., Manley R. J. Polymer Sci., 1971, v. 9, B, № 4, p. 297.
250. Сагалаев В. Г., Симонов-Емельянов Н. Д. Пласт. массы, 1973, № 2, с. 48.
251. Cuthrell R. E. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 71, p. 1495.
252. Frisch H. L., Schornhorn H., Kwei T. K. J. Elastoplast., 1971, v. 3, № 10, p. 214.
253. Kitazaki Y., Hata T. J. Adhes. Soc. Japan, 1971, v. 7, № 5, p. 289.
254. Menter J. W. J. Inst. Metals, 1952, v. 81, p. 163.
255. Holliday J. S., Newnan R. C. Brit. J. Appl. Phys., 1960, v. 11, p. 159.
256. Дерягин Б. В., Смилга В. П. ЖФХ, 1961, т. 35, с. 1894.
257. Розенфельд Л. Б. и др. Изв. АН СССР, 1963, т. 27, с. 1184.
258. McMullan D. Proc. Inst. Elect. Eng., 1952, v. 100, p. 245.
259. Smith K. S. A., Oatley C. W. Brit. J. Appl. Phys., 1955, v. 6, p. 391.
260. Bartlett G. A. Geol. News, 1968, № 2, p. 10.
261. Kimoto S., Russ J. C. Materials Research a. Standards, 1969, v. 9, p. 8.
262. Sikorski J. e. a. J. Sci. Instruments, 1968, v. 1, № 1, p. 29.
263. Scharschmidt J. Farbe u. Lack, 1970, Bd. 76, S. 115.
264. Johari O. Materials Eng., 1971, v. 73, № 4, p. 55.

265. Clarke D. R. J. Materials Sci., 1970, v. 5, p. 689.
266. Lee H. L., Stoffey D. G. J. Polymer Sci., Appl. Polymer Sympos., 1969, № 10, p. 177.
267. Седов Н. Н. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1968, т. 32, с. 1175.
268. Спивак Г. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1968, т. 32, с. 947, 962.
269. Лукьянова Л. М. Тезисы докладов Восьмой всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. М., 1971, с. 189.
270. Bishop J. H., Silva S. R. J. Polymer Sci., Appl. Polymer Sympos., 1971, № 16, p. 195.
271. Prinsen L. H. J. Polymer Sci., Appl. Polymer Sympos., 1971, № 16, p. 209.
272. Griffin G. J. L. J. Polymer Sci., Appl. Polymer Sympos., 1971, № 16, p. 67.
273. Kammlott F. W. Surface Sci., 1971, v. 25, p. 120.
274. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. М. Адгезия полимеров к металлам. Минск, «Наука и техника», 1971. 288 с.
275. Кейгл И. Клеевые соединения. М., «Мир», 1971. 296 с.
276. Луфт Б. Д., Шустина А. А. Очистка деталей электронных приборов. М., «Энергия», 1968. 320 с.
277. Спринг С. Очистка поверхности металлов. М., «Мир», 1966. 349 с.
278. Боровский И. Б. Проблемы металлургии. М., изд-во АН СССР, 1953, с. 135.
279. Castaing R., Guinier A. In: Proc. Conf. Electron. Microscopy. Delf, 1949.
280. Cosslett V. E., Duncumb P. «Nature», 1956, v. 177, p. 1172.
281. Кушнир Ю. М. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1961, т. 25, с. 695.
282. Кушнир Ю. М. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 27, с. 1166.
283. Очистка деталей электронных приборов. Под ред. Б. Д. Луфт и А. И. Шустинной. М., «Энергия», 1964. 312 с.
284. Смирнов Н. С., Простаков М. Е. Очистка поверхности стали. М., Металлургиздат, 1965. 216 с.
285. Петров В. И., Спивак Г. В., Павлюченко О. А. Усп. физ. наук, 1970, т. 102, № 4, с. 529.
286. Спивак Г. В., Иванов Р. Д. и др. Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 27, с. 1139, 1203, 1221.
287. Тезисы докладов Седьмой всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Киев, 1969. 60 с.
288. Леммлейн Г. Г. ДАН СССР, 1947, т. 58, с. 1939.
289. Глики Н. В. ДАН СССР, 1953, т. 90, с. 541.
290. Леммлейн Г. Г., Глики Н. В. ДАН СССР, 1954, т. 94, с. 473.
291. Basset G. A. Phil. Mag., 1958, v. 3, p. 1042.
292. Пилянкевич А. Н., Островская Н. Ф. Тезисы докладов Седьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. Киев, 1969, с. 121.
293. Трофимов В. И., Чалых А. Е., Лукьянович В. М. Тезисы докладов седьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. Киев, 1969, с. 122.
294. Полянкевич А. Н., Страшинская Л. В. Тезисы докладов седьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. Киев, 1969, с. 125.
295. Чужко Р. К. и др. Тезисы докладов седьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. Киев, 1969, с. 126.
296. Дистлер Г. И. В кн.: Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов. Под ред. Б. К. Вайнштейна. М., «Наука», 1969, с. 70.
297. Грицаенко Г. С. В кн.: Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов. Под ред. Б. К. Вайнштейна. М., «Наука», 1969, с. 98.
298. Дистлер Г. И., Константинова В. П., Борисова Н. М.

- В кн.: Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов. Под ред. Б. К. Вайнштейна. М., «Наука», 1969, с. 82.
299. Дистлер Г. И., Дарюсина С. А. «Кристаллография», 1962, т. 7, с. 107.
  300. Кобзарева С. А. Кандидатская диссертация. Ин-т кристаллографии АН СССР, 1966.
  301. Воюцкий С. С., Вакула В. Л. Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 1, с. 6.
  302. Воюцкий С. С., Рупцов Ю. Д., Малошук Ю. С. ДАН СССР, 1971, т. 201, с. 130; Высокомол. соед., 1971, ВБ, с. 908.
  303. Малинский Ю. М., Орловская Т. Т., Каргин В. А. ДАН СССР, 1965, т. 160, с. 1128.
  304. Малинский Ю. М. и др. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 1886.
  305. Малинский Ю. М. и др. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, с. 786.
  306. Малинский Ю. М. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, с. 2662; Усп. хим., 1970, т. 39, с. 1511; докторская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1970.
  307. Малинский Ю. М., Эпельбаум И. В. Высокомол. соед., 1967, т. 9Б, с. 500.
  308. Эпельбаум И. В. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1968.
  309. Higuchi W. J. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 487.
  310. Липатов Ю. С. ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 1142; ДАН БССР, 1964, т. 5, с. 69.
  311. Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Высокомол. соед., 1968, т. 10А, с. 1605; 1969, т. 11А, с. 708.
  312. Липатов Ю. С. и др. Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 290.
  313. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 1895.
  314. Сергеева Л. М., Липатов Ю. С., Бенькевич Н. И. Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 2672.
  315. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. № 2, М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 63.
  316. Белый В. А., Родченко Д. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 2, с. 31.
  317. Макушин А. П. Высокомол. соед., 1971, т. 13Б, с. 638.
  318. Петрова А. П. и др. Пласт. массы, 1971, № 9, с. 55.
  319. Ульберг З. Р., Василенко В. П., Ильина З. Т. Тезисы докладов восьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. М., 1971, с. 169.
  320. Голстая С. Н. и др. Коллоидн. ж., 1971, т. 33, с. 616.
  321. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 336; Коллоидн. ж., 1968, т. 30, с. 827.
  322. Зубов П. И., Воронков В. А., Сухарева Л. А. Высокомол. соед., 1968, т. 10Б, с. 92; 1969, т. 11А, с. 407.
  323. Куксин А. И. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 2332.
  324. Дерягин Б. В. и др. ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 147.
  325. Демченко С. С. и др. Высокомол. соед., 1972, т. 14Б, с. 553.
  326. Белый В. А. и др. В кн.: Материалы пятой Всесоюзной конференции по физико-химической механике. Уфа, 1971, с. 86.
  327. Hardy W., Nottage M. Proc. Roy. Soc., 1926, v. 112А, p. 62; 1928, v. 118А, p. 209; 1932, 138А, p. 259.
  328. McVain J., Hopkins G. J. Phys. Chem., 1925, v. 29, p. 118; 1926, v. 30, p. 114.
  329. Малинский Ю. М., Арешидзе М. Г., Бакеев Н. Ф. ДАН СССР, 1973, т. 208, с. 1142.
  330. Ребиндер П. А., Маргаритов В. П. Ж. резин. пром., 1935, № 12, с. 991.

331. Ребиндер П. А., Аб Г. А., Вейлер С. Я. ДАН СССР, 1945, т. 31, с. 441.
332. Арон Я. Б., Ребиндер П. А. ДАН СССР, 1946, т. 52, с. 235.
333. Колбановская А. С., Ребиндер П. А., Лукьянова О. И. Коллоидн. ж., 1950, т. 12, с. 203.
334. Ребиндер П. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, т. 8, с. 162.
335. Яхнин Е. Д., Евко Э. И., Егорова Ю. В. ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 385; Высокомол. соед., 1969, т. 11Б, с. 722.
336. Яхнин Е. Д., Таубман А. Б. ДАН СССР, 1963, т. 152, с. 382.
337. Яхнин Е. Д., Авербах Э. И. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. № 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 58.
338. Авербах Э. И. Кандидатская диссертация. ИФХ АН СССР, Москва, 1970.
339. Яхнин Е. Д. В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1970, с. 128.
340. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967, 234 с.
341. Тарасенко Ю. Г., Усков И. А., Соломко В. П. Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 86.
342. Усков И. А. и др. Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 31, 94.
343. Соломко В. П., Усков И. А. В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1965, с. 77.
344. Тарасенко Ю. Г., Усков И. А. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Под ред. Ф. Д. Овчаренко. Вып. 3. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 61.
345. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев, «Наукова думка», 1971, 348 с.
346. Палатник Л. С., Папиров И. И. Ориентированная кристаллизация. М., «Металлургия», 1965, 408 с.
347. Физика тонких пленок. Под ред. Г. Хасса и Р. Туна. М., «Мир», 1966, 332 с.
348. Пленочная микроэлектроника. Под ред. А. Холлэнда. М., «Мир», 1968, 366 с.
349. Willems J., Willems I. *Experim.*, 1957, v. 13, p. 465.
350. Willems J. *Disc. Farad. Soc.*, 1958, v. 25, p. 111.
351. Fischer E. W., *Kolloid Z.*, 1958, Bd. 159, S. 108; *Disc. Farad. Soc.*, 1958, v. 25, p. 204.
352. Fischer E. W., Stuart H. A. *J. Polymer Sci.*, 1959, v. 34, p. 721.
353. Erpe R., Fischer E. W., Stuart H. A. *J. Polymer Sci.*, 1959, v. 34, p. 721.
354. Kontsky J. A., Walton A. G., Baer E. J. *Polymer Sci.*, 1966, v. 4, A2, p. 611; 1967, v. 5, B, № 2, p. 177, 185.
355. Kiss K. e. a. *J. Polymer Sci.*, 1967, v. 5, B, № 12, p. 1087.
356. Seifert H., *Kolloid Z.*, 1968, Bd. 224, № 2, S. 97; *J. Phys. a. Chem. Solids*, 1967, № 1, p. 543.
357. Richardson M. J., *Polymer Sci.*, 1964, v. 1, C, № 3, p. 21.
358. Willems J. *Experim.*, 1960, v. 16, p. 530; 1961, v. 17, p. 344; 1967, v. 23, p. 409; *Naturwiss.*, 1963, Bd. 50, S. 92.
359. Carr S. H., Keller A., Baer E. J. *Polymer Sci.*, 1970, v. 18, A2, p. 1467.
360. Брит. пат. 798038, 1958; 818317, 1959; 850986, 1960.
361. Last A. G. M. *J. Polymer Sci.*, 1959, v. 39, p. 543.
362. Eby R. K. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1964, v. 35, p. 2720.
363. Inoue M. *J. Polymer Sci.*, 1963, v. 1, A, p. 2013.
364. Каргин В. А., Соколова Т. И., Надайрешвили Л. И. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 165, 1272.

365. Каргин В. А., Соколова Т. И., Галиков Г. Ш. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1809.
366. Каргин В. А., Соколова Т. И., Шапошникова Т. К. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 1156; Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 229, 385.
367. Каргин В. А., Соколова Т. И., Раппопорт-Молодцова Н. Я. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 1406; Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 2090.
368. Каргин В. А., Соколова Т. И., Курбанова П. П. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 2104.
369. Каргин В. А., Соколова Т. И., Рубштейн В. М. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 645; 1967, т. 9А, с. 288.
370. Соколова Т. И. и др. Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 322.
371. Корецкая Т. А., Соколова Т. И., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 949.
372. Соколова Т. И. «Механика полимеров», 1965, № 1, с. 5; 1966, № 5, с. 643; 1972, № 3, с. 395; докторская диссертация, Москва, 1963; в кн.: Успехи химии и физики полимеров. Под ред. Э. А. Роговина. М., «Химия», 1970, с. 332.
373. Акутин М. С., Озеров Г. М., Каргин В. А. Пласт. массы, 1966, № 12, с. 32.
374. Акутин М. С., Каргин В. А., Рейтбурд Л. И. Высокомол. соед., 1967, т. 9Б, с. 715.
375. Нижник В. В. и др. Высокомол. соед., 1968, т. 10Б, с. 36.
376. Дистлер Г. И., Дарюсина С. А., Герасимов Ю. М. ДАН СССР, 1964, т. 154, с. 1328.
377. Дистлер Г. И., Герасимов Ю. М., Борисова Н. М. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 329.
378. Дистлер Г. И., Кобзарева С. А. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1967, с. 97.
379. Дистлер Г. И., Федотова М. П. Высокомол. соед., 1967, т. 9Б, с. 3.
380. Дистлер Г. И., Кобзарева С. А., Герасимов Ю. М. В кн.: Исследование объектов, изменяющихся в процессе препарирования и наблюдения в электронном микроскопе. Под ред. Б. К. Вайнштейна. М., «Наука», 1966, с. 36.
381. Дистлер Г. И. ДАН СССР, 1969, т. 186, с. 293; Изв. АН СССР, сер. физ., 1968, т. 32, с. 1044; в кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М., «Наука», 1972, с. 245, в кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1967, с. 84.
382. Дистлер Г. И., Обронов В. Г. ДАН СССР, 1971, т. 197, с. 819.
383. Luongo J. P., Schonhorn H. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1968, v. 9, № 1, p. 197; J. Polymer Sci., 1968, v. 6, A2, № 9, p. 1649.
384. Schonhorn H. J. Polymer Sci., 1964, v. 2 B, p. 465; 1967, v. 5B, № 10, p. 919.
385. Каргин В. А., Соколова Т. И., Шапошникова Т. К. ДАН СССР, 1968, т. 180, с. 901.
386. Fitehmun D. R., Neuman S. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, A2, № 9, p. 1545.
387. Джейл Ф. К. Полимерные монокристаллы. М., «Химия», 1968. 552 с.
388. Шарплз А. Кристаллизация полимеров. М., «Мир», 1968. 200 с.
389. Jenekel E., Teege E., Hinrich W. Kolloid. Z., 1952, Bd. 129, S. 19.
390. Eby R. K. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 2720.
391. Barriault R. J., Gronholz L. F. J. Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 393.
392. Schonhorn H. J. Polymer Sci., 1964, v. 2, B, p. 185.

393. Burnett B. B., McDevit W. F. J. *Polymer Sci.*, 1956, v. 20, p. 94.
394. Clark E. S. *SPE J.*, 1967, v. 23, № 7, p. 46.
395. Pennings A. J., Keil A. M. *Kolloid. Z.*, 1965, Bd. 205, S. 160.
396. Hill M. J., Keller F. W. J. *Macromol. Sci.*, 1969, v. 3, B, p. 153.
397. Каргин В. А. и др. *Высокомол. соед.*, 1970, т. 12А, т. 649; *ДАН СССР*, 1969, т. 188, с. 1343.
398. Польсман П. С. и др. *Высокомол. соед.*, 1968, т. 10Б, с. 404.
399. Быховский А. И., Пролесковская А. Ю. В кн.: *Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах*. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1972, с. 301.
400. Дистлер Г. И., Герасимов Ю. М., Борисова Н. М. *ДАН СССР*, 1965, т. 165, с. 329.
401. Дистлер Г. И., Дарюсина С. А., Герасимов Ю. М. *ДАН СССР*, 1964, т. 154, с. 1328.
402. Дистлер Г. И., Звягин Б. Б. *ДАН СССР*, 1967, т. 172, с. 1069.
403. Дистлер Г. И. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1968, т. 32, с. 1044; 1972, т. 36, с. 1846.
404. Palmberg P. W. J. *Appl. Phys.*, 1968, v. 39, p. 4650.
405. Косевич В. М. и др. *ДАН СССР*, 1968, т. 180, с. 586.
406. Васичев Б. Н., Мурашко Г. М. Тезисы докладов восьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. М., 1971, с. 103; *Изв. АН СССР, Сер. физ.*, 1972, т. 36, с. 1865.
407. Урьев Н. Б., Ребиндер П. А. Тезисы докладов восьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 1. М., 1971, с. 123.
408. Бочко Р. А. Тезисы докладов седьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 2. Киев, 1969, с. 171.
409. Салтыков С. А. *Стереометрическая металлография*. М., «Металлургия», 1970. 376 с.
410. Стефанов С. Б., Швирст Э. М., Пешенко В. И. Тезисы докладов восьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 3. М., 1971, с. 214, 216.
411. Барилко Ш. И. и др. Тезисы докладов восьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 3. М., 1971, с. 217.
412. Швирст Э. М. Тезисы докладов восьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 3. М., 1971, с. 219.
413. Розенфельд А. *Распознавание и обработка изображений*. М., «Мир», 1972, 231 с.
414. Материалы конференции «Радиация и организм». Обнинск, изд-во АМН СССР, 1967.
415. Глезер И. И., Богданов К. М., Яновский К. А. Тезисы докладов восьмой Всесоюзной конференции по электронной микроскопии. Т. 3. М., 1971, с. 218.
416. Проспект фирмы «Metals Research Ltd.».
417. Robertson R. E. J. *Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 1575.
418. Clement I. J., Geil P. H. J. *Macromol. Sci.*, 1971, v. 5, B, p. 505.
419. Voh S. J. J. *Macromol. Sci.*, 1972, v. 6, B, p. 465.
420. Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. *Высокомол. соед.*, 1973, т. 15А, с. 1154.
421. Привалко В. П. и др. *Высокомол. соед.*, 1973, т. 15Б, с. 391.
422. Казаровицкий Л. А. *Зав. лаб.*, 1938, т. 7, с. 696; *Коллоидн. ж.*, 1937, т. 3, с. 597.
423. Kawasaki K. J. *Colloid Sci.*, 1962, v. 17, p. 169, 288.
424. Eley D. D. *Kolloid. Z.*, 1964, Bd. 197, S. 129.
425. Bikerman J. J. *Colloid Sci.*, 1950, v. 5, p. 349.
426. Ray E. R., Anderson J. R., Scholz J. J. *J. Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 1220.
427. Bennett M. K., Zisman W. A. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 1292.
428. Bowers R. C., Zisman W. A. В кн.: *Конструкционные свойства пластмасс*. Под ред. Э. Бэра. М., «Химия», 1967, с. 274.

429. Fox H. W., Zisman W. A. J. Colloid Sci., 1952, v. 7, p. 109, 428; 1953, v. 8, p. 194.
430. Wenzel R. N. Ind. Eng. Chem., 1936, v. 28, p. 985.
431. Cassie A. B., Baxter S. Trans. Farad. Soc., 1944, v. 40, p. 546.
432. Дерягин Б. В. ДАН СССР, 1946, т. 51, с. 351.
433. Schuttleworth R., Bailey G. L. Disc. Farad. Soc., 1948, № 3, p. 16.
434. Савева С. е. а. Ann. d. chim., 1970, v. 60, p. 302, 570.
435. Blake T. D., Everett D. H., Haymes J. M. In: Wetting Soc. Chem. Ind., Monograph № 25. London, 1967, p. 164.
436. Cherry B. N., Holmes C. M. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 29, p. 174.
437. Neuman S. J. Colloid Interface. Sci., 1968, v. 26, p. 209.
438. Johnson R. E., Dettre R. H. In: Contact Angle, Wettability and Adhesion. Adv. in Chem., Ser. № 43, Am. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 112, 136.
439. Kwei T. K., Schonhorn H., Frisch H. L. J. Colloid Interface Sci., 1968, v. 28, p. 543; J. Appl. Phys., 1966, v. 37, p. 4967.
440. Найдич Ю. В. и др. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 354.
441. Найдич Ю. В. В кн.: Поверхностные явления в расплавах. Киев, «Наукова думка», 1968, с. 337.
442. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев, «Наукова думка», 1972, 196 с.
443. Ребиндер П. А. и др. Физико-химия флотационных процессов. М., Металлургия, 1933, 230 с.
444. Лабораторные работы по коллоидной химии. Под ред. Б. Я. Ямпольского. М., изд-во МГУ, 1968, 180 с.
445. Гильман Т. П. и др. Пласт. массы, 1965, № 8, с. 53.
446. Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1948, т. 18, с. 659.
447. Арон Я. Б., Френкель Я. И. ЖЭТФ, 1949, т. 19, с. 807.
448. Olsen D. A., Souner P. A., Olsen M. D. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 883.
449. Hollies N. R. S., Kaessinger M. M., Bogaty H. Text. Res. J., 1956, v. 26, p. 829.
450. Пчелин В. А. ЖФХ, 1937, т. 10, с. 458; Коллоидн. ж., 1938, т. 4, с. 241.
451. Шварц А., Перри Д. Поверхностно-активные вещества. М., Издательство, 1953, 544 с.
452. Шварц А., Перри Д., Берг Д. Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М., Издательство, 1960. 555 с.
453. Штюпель Г. Синтетические моющие и очищающие средства. М., Госхимиздат, 1960. 672 с.
454. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства. М., «Химия», 1965. 487 с.
455. Prince N. M. J. Colloid Interface Sci., 1969, v. 30, p. 69.
456. Басин В. Е., Емельянова А. С. «Электропромышленность», сер. Электротехнич. материалы, 1972, вып. 19, с. 6.
457. Harford J. R. J., White E. F. T. Plast. a. Polymer, 1969, v. 137, № 127, p. 53.
458. Biefield L. P., Philipps T. E. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 1281.
459. Королев А. Я., Гаранина С. Д., Жердев Ю. В. Пласт. массы, 1967, № 6, с. 71.
460. Крючков Н. Н. Производство и переработка пластмасс, синтетических смол и стеклянных волокон. М., НИИТЭХИМ, 1964, № 11, с. 30.
461. Киселев Б. А. и др. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 76.



462. Волпна Л. М. и др. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 359.
463. Альтшулер М. А., Дерягин Б. В. Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1964, с. 224.
464. Браславский А. Н., Моторин А. М. Изв. вузов. Технология текст. пром., 1963, № 2, с. 15.
465. Semkal K. A., Spenser S. W., Rhines F. H. J. Metals, 1952, v. 9, p. 142.
466. Somefogo J. E., Hursh R. K. J. Am. Ceram. Soc., 1952, № 5, p. 35.
467. Рыскин Г. Я. ЖТФ, 1955, т. 25, с. 458.
468. Чалых А. Е., Васенин Р. М. Научные труды Моск. технол. ин-та легкой пром., 1965, т. 30, с. 200; Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 586; 1966, т. 8, с. 1908; ДАН СССР, 1965, т. 161, с. 1580.
469. Crank J., Robinson C. Proc. Roy. Soc., 1951, v. A204, p. 549.
470. Hayes M. E., Park G. S. Trans. Farad. Soc., 1956, v. 52, p. 949.
471. Громов В. К. и др. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 347; Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 802.
472. Заглубский А. С. Изв. АН СССР, сер. физ., 1937, т. 6, с. 903.
473. Лбов А. А. Усп. физ. наук, 1950, т. 42, с. 409.
474. Крюков С. Н., Жуховицкий А. А. ДАН СССР, 1953, т. 60, с. 379.
475. Жуховицкий А. А. Усп. химии, 1955, т. 24, с. 575.
476. Skewis J. D. Rubb. Chem. Technol., 1966, v. 39, p. 217.
477. Дьяченко О. Р., Река Б. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 50.
478. Шмурак И. Л. Высокомол. соед., 1971, т. 11Б, с. 818.
479. Захаров Г. М. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 453.
480. Захаров Г. М., Рыбчин В. Н. Научно-технич. информац. бюлл. Ленинград. политехн. ин-та, 1960, № 7, с. 3.
481. Морозова Л. П., Кротова Н. П. ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 747; Коллоидн. ж., 1958, т. 20, с. 59; в кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., изд-во АН СССР, 1961, с. 48.
482. Басин В. Е., Берлин А. А., Узина Р. В. «Каучук и резина», 1962, № 9, с. 12.
483. Каменский А. Н., Фодиман Н. М., Воюцкий С. С. ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 1364; Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 696; «Механика полимеров», 1966, № 3, с. 446.
484. Басин В. Е. «Механика полимеров», 1967, № 5, с. 850.
485. Рауд Э. А., Сумм Б. Д., Щукин Е. Д. ДАН СССР, 1972, т. 205, с. 1134; 1973, т. 209, с. 164.
486. Арсланов В. В., Иванова Т. И., Огарев В. А. ДАН СССР, 1971, т. 198, с. 1113.
487. Хлынов В. В., Боксер Э. Л., Есин О. А. ДАН СССР, 1973, т. 208, с. 320.
488. Берестнев В. А., Разиков К. Х., Каргин В. А. Хим. волокна, 1962, № 4, с. 51.

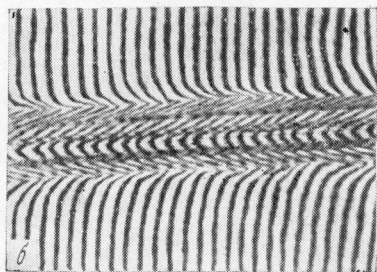
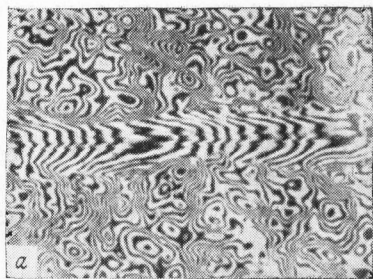


Рис. III.2. Интерферограммы [2] поверхности алюминия, полированного электролитическим (а) и механическим (б) способами.

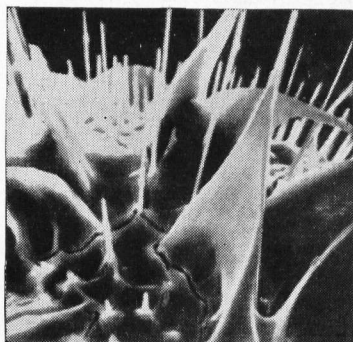


Рис. III.3. Фотография поверхности объекта биологического происхождения, выполненная с помощью сканирующего микроскопа [260].

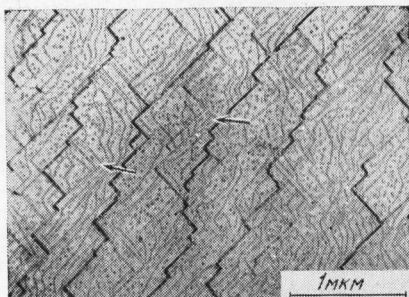


Рис. III.4. Структура поверхности скола минерала галит. Фигуры испарения на поверхности спайности выявлены путем декорирования [243].

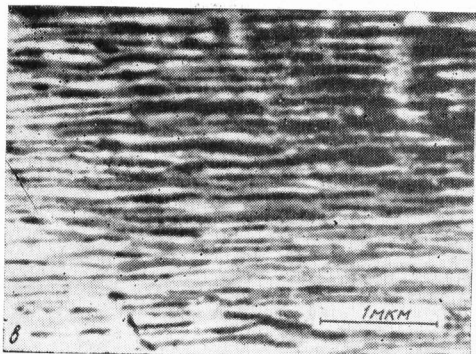
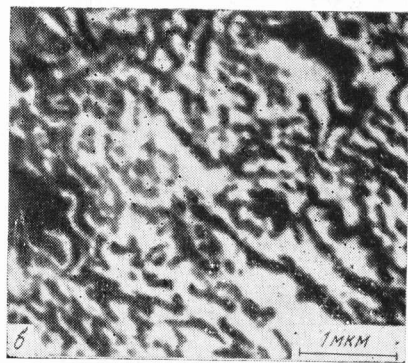
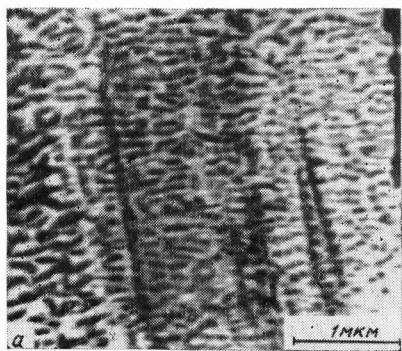


Рис. III.6. Поверхность полиэтиленовой [10] (а), полиамидной [11] (б) и целлофановой [12] (в) пленок.

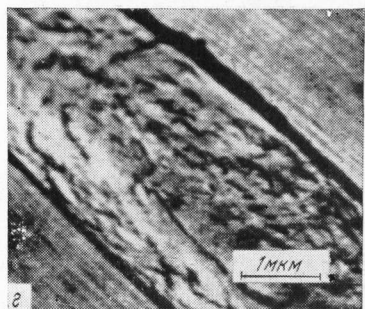
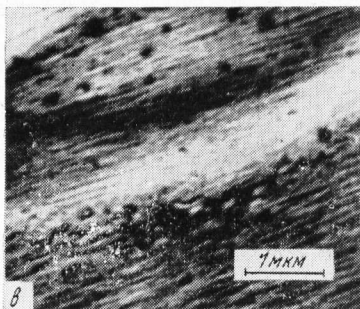
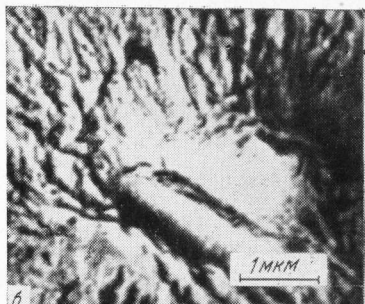
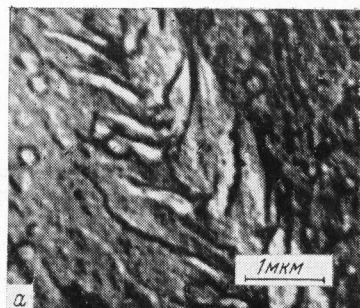


Рис. III.7. Дефекты поверхности целлофана [14]:

*a* — грубозернистая поверхность отлитой вручную пленки со следами включений и складок; *б* — кратероподобное углубление на поверхности отлитой вручную пленки, возникшее на месте пузырька; *в* — полосатая поверхность отлитой на машине пленки со скрытым дефектом овальной формы, возникшем на месте пузырька; *г* — открытый дефект на поверхности отлитой на машине пленки (под сорванным внешним слоем видна комковатая грубозернистая поверхность).

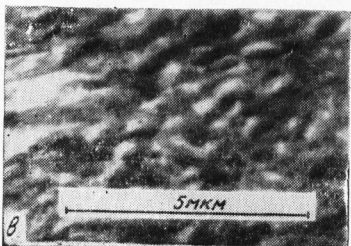
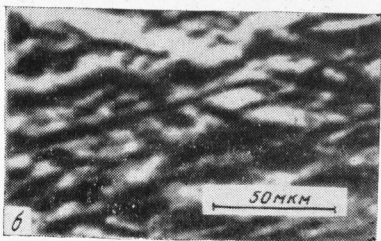
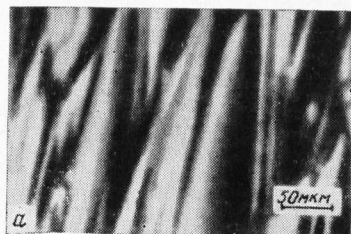


Рис. III.8. Дефекты поверхности полиэтиленовой пленки [16]:

*a, б* — производственные дефекты, возникшие при шприцевании («апельсиновая корка» и «мутность»); *в* — поверхностная кристаллизация.

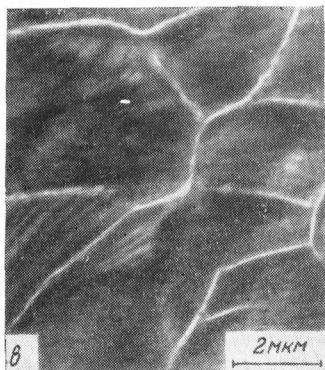
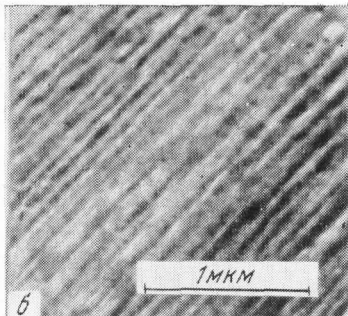
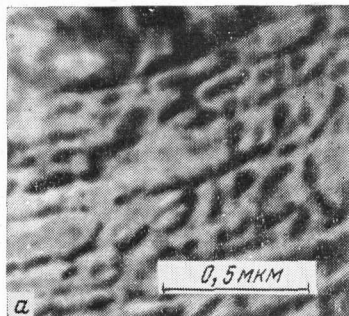


Рис. III.9. Рельеф поверхности волокон [9, 19]:

*a* — вискозных; *б* — модифицированных вискозных; *в* — полиамидных.

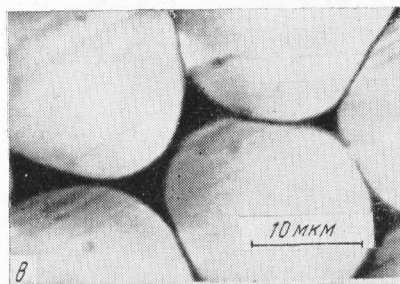
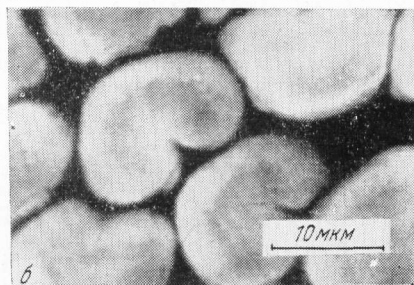
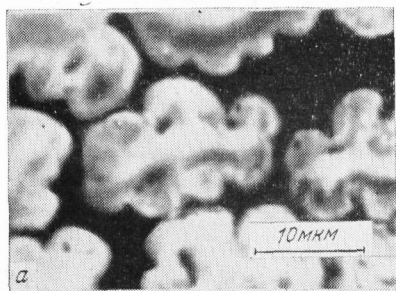


Рис. III.10. Поперечные срезы [21] волокон:  
*a* — вискозных; *б* — модифицированных вискозных; *в* — полиамидных.

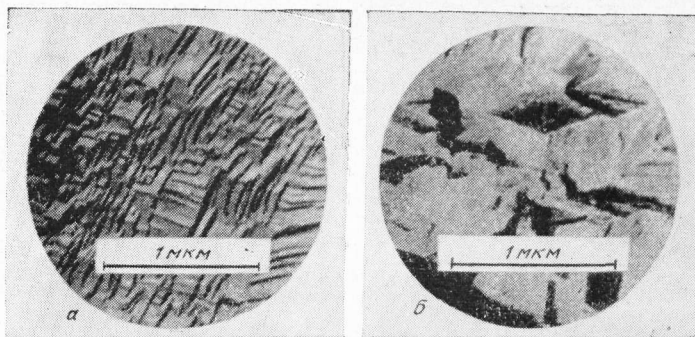


Рис. III.11. Кристаллическая структура поверхности [2] меди (а) и алюминия (б).

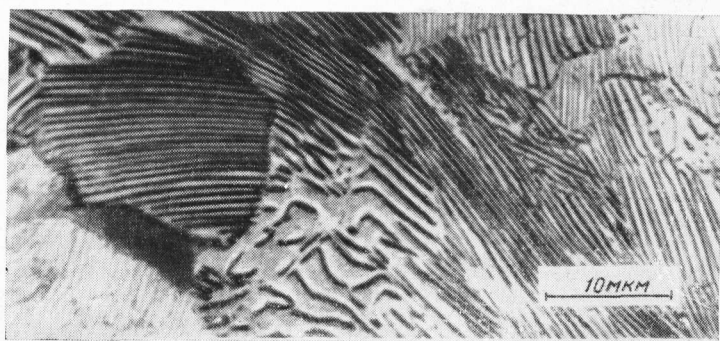


Рис. III.12. Стальная полированная поверхность (электронномикроскопический снимок) [34].

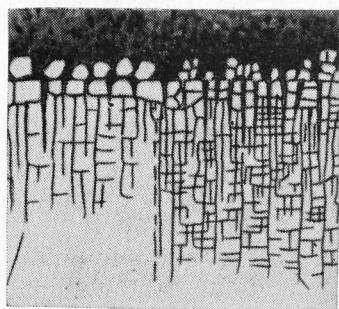


Рис. III.13. Схема сетки поверхностных микротрещин по Ребиндеру.

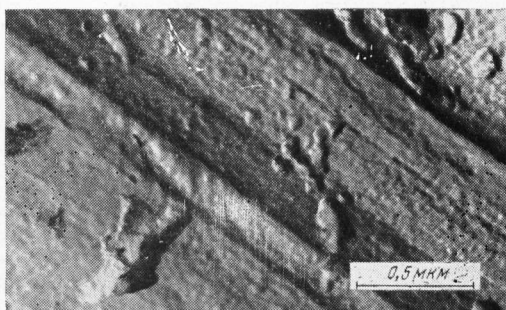


Рис. III.14. Поверхность медной жилы [37].

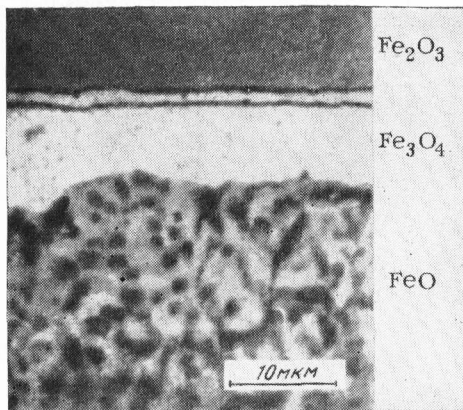


Рис. III.15. Микроструктура окалины на поверхности железа [39].

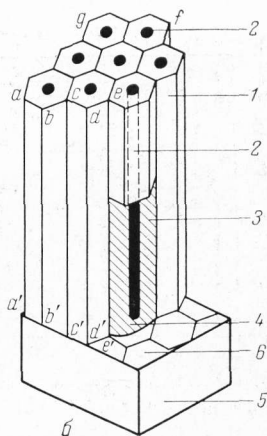
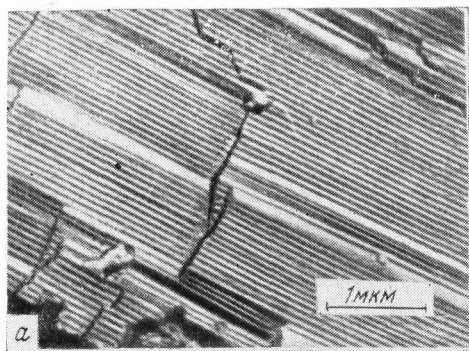


Рис. III.18. Окисная пленка на анодированном алюминии [41]:

*a* — поверхность раздробленной пленки; *б* — схематическое изображение структуры пленки; 1 — окисная ячейка; 2 — поры; 3 — стенка ячейки; 4 — непористый окисный слой барьерного типа (основание ячейки); 5 — алюминий; 6 — отпечатки оснований окисных ячеек на алюминии, выявляющиеся после растворения окисной пленки.

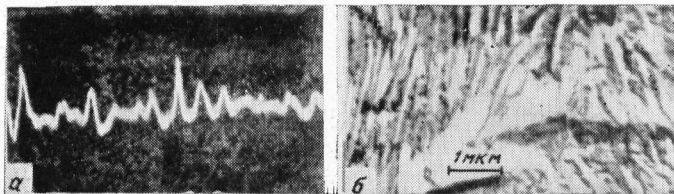


Рис. III.19. Состояние травленной поверхности холоднокатаной медной фольги [42]:

*a* — профилограмма поверхности; *б* — электронно-микроскопический снимок.

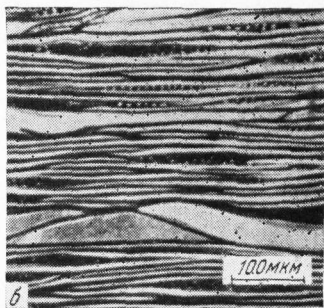
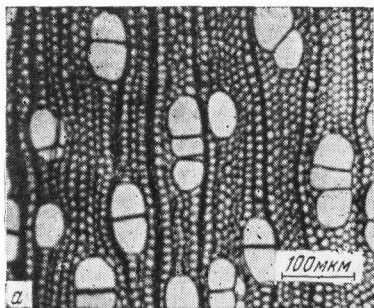


Рис. III.20. Поперечный (а) и тангенциальный (б) срезы древесины березы [48].

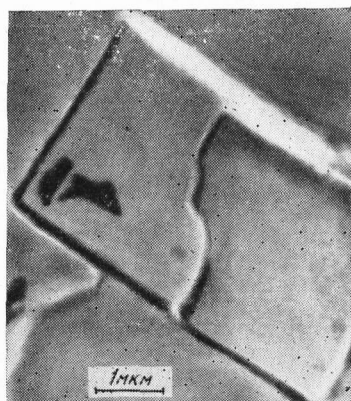


Рис. III.21. Монокристалл капролактама на поверхности пленки полиамида.

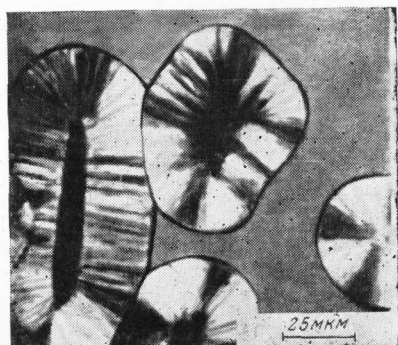
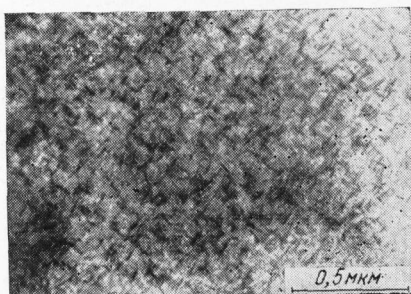


Рис. III.32. Кристаллизация изотактического полистирола на частицах индиго [5].

Рис. III.33. Ориентированная кристаллизация полиэтилена [379] на кристалле NaCl.





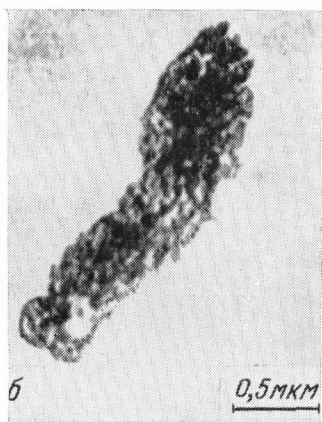
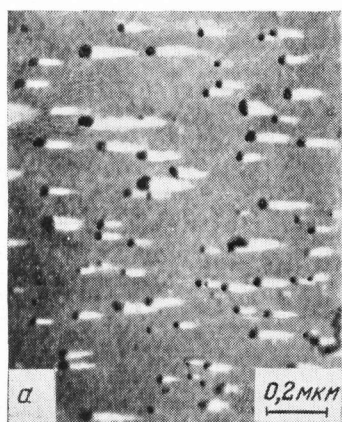


Рис. III.34. Полистирольный латекс [357] на сколе слюды (а) и угольной пленке (б).

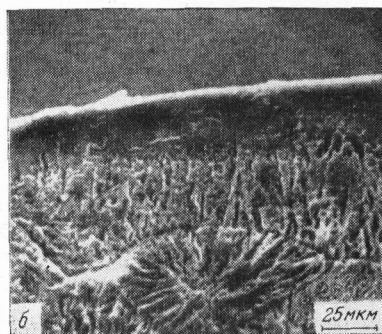
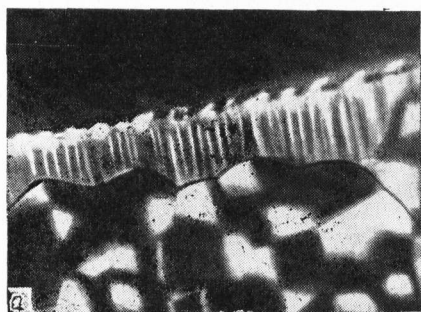


Рис. III.35. Транскристаллитная граничная структура в пленке полиэтилен (а) [189] и полипропилена (б) [386].

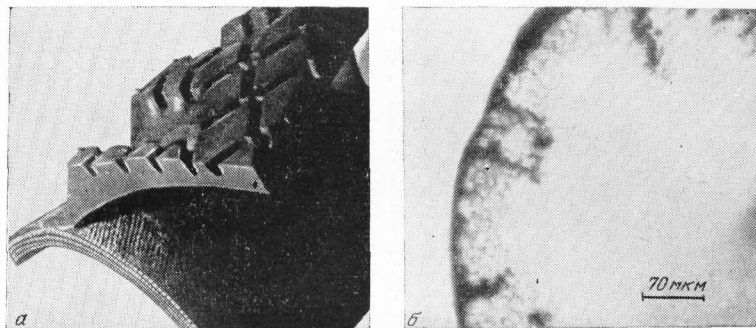


Рис. IV.2. Когезионное разрушение по резине в резинокордной системе [14, 15]:  
*a* — участок шины; *б* — поперечный срез кордной нити.

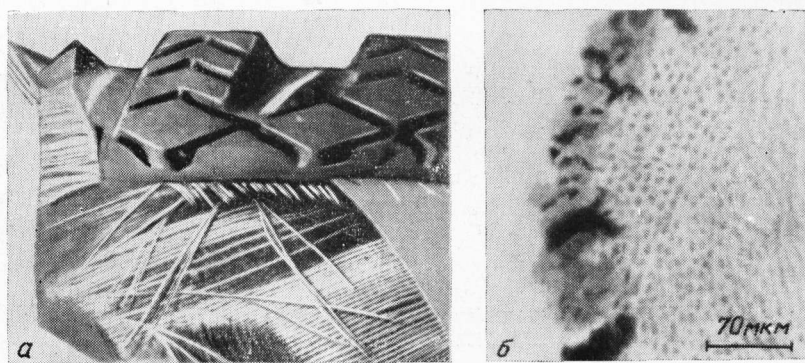


Рис. IV.3. Расслоение шины с оголением нитей корда [14, 15]:  
*a* — участок шины; *б* — поперечный срез кордной нити.

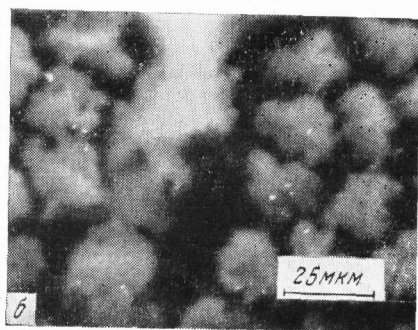
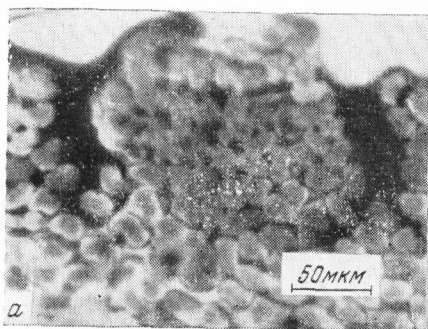


Рис. IV.4 Отрыв (а) и вырыв (б) внедрившейся резины при расслоении резинокордной системы [14, 15].

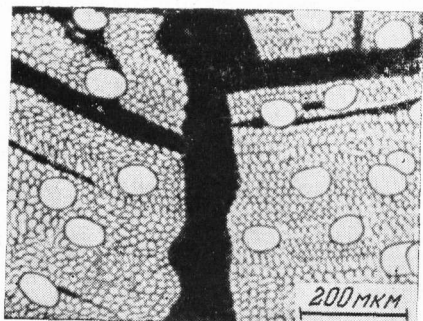


Рис. IV.5 Поперечный срез клеюго соединения древесины [23].



Рис. IV.6. Поперечный срез клеюго соединения кожи [24].

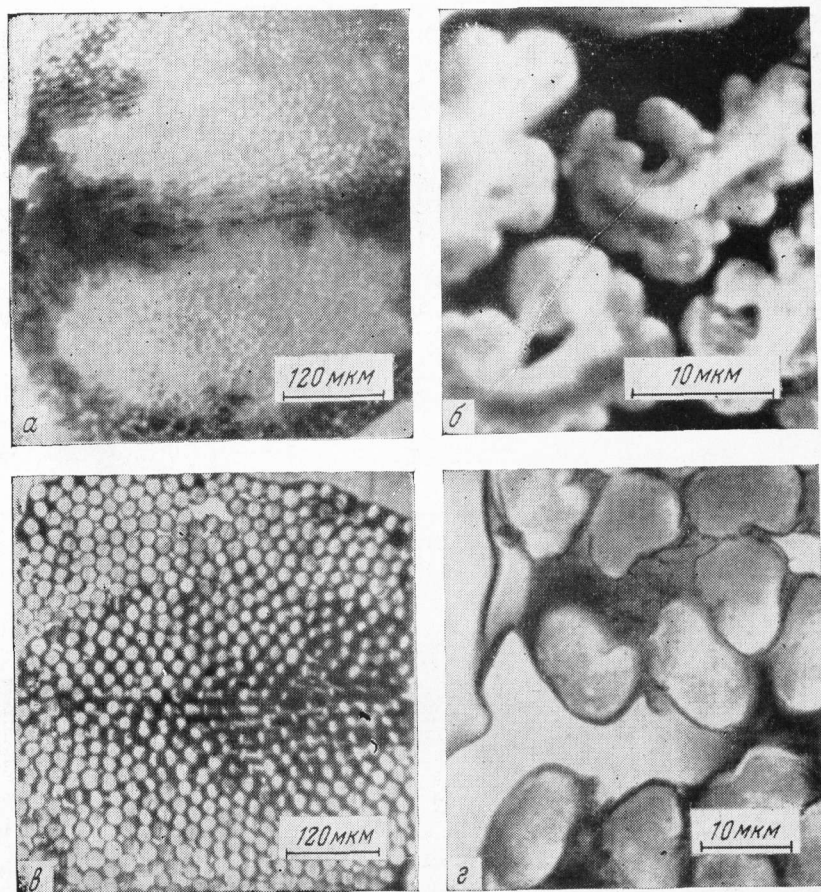


Рис. IV.7. Поперечные срезы пропитанных нитей:

а — вязкозный корд; б — то же (фрагмент); в — полиамидный корд; г — дефекты в слое адгезива,

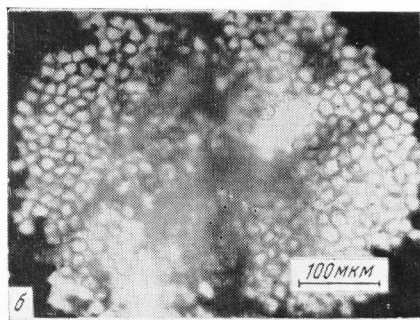
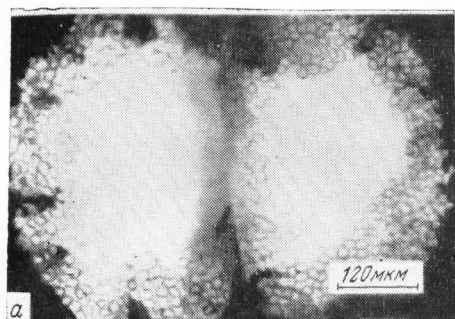


Рис. IV.8. Поперечные срезы обрезиненных нитей [15, 25] вискозного (а) и полиамидного (б) кордов.

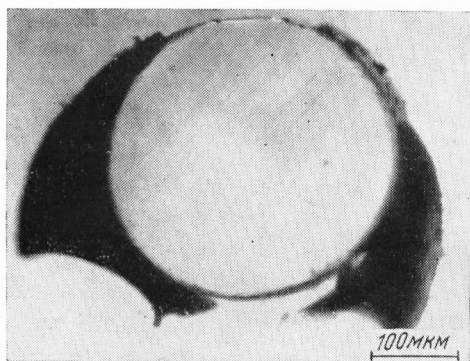


Рис. IV.9. Поперечный срез моноволокна после отслоения от резины [15].

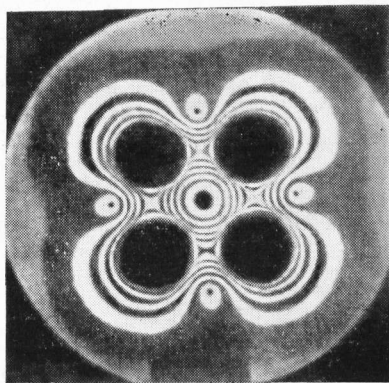


Рис. IV.27. Поперечный срез образца стеклопластика в поляризованном свете [174].

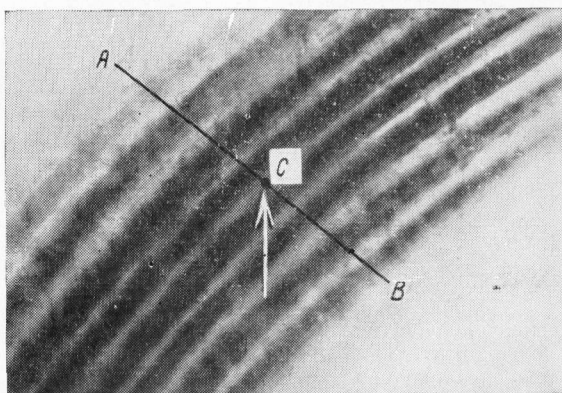


Рис. IV.31. Снимок в отраженном поляризованном свете участка изогнутого эмали-провода. Стрелкой указана нейтральная линия;  $AC$  — зона растяжения,  $BC$  — зона сжатия.



Рис. IV.46. Реплика с поверхности медной проволоки (после отделения пленки эмаль-лака).

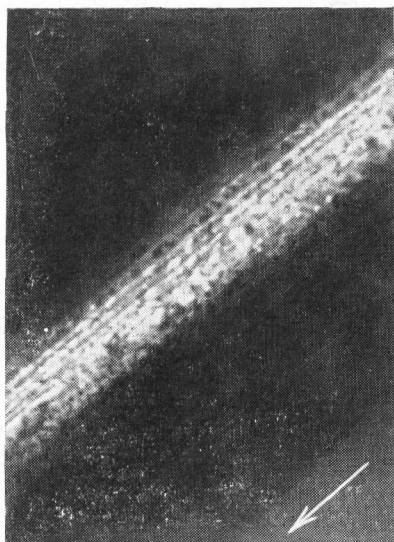


Рис. IV.48. Фотография системы пленка — подложка в отраженном поляризованном свете после растяжения на 5%. Стрелкой указано направление оси образца.

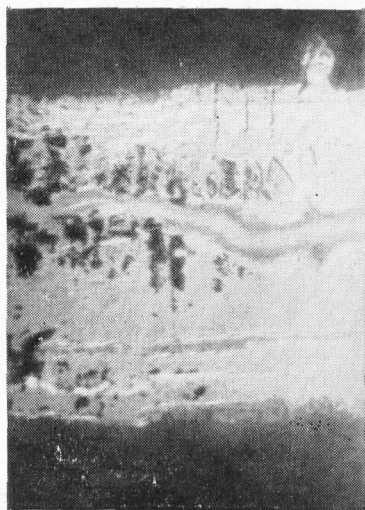


Рис. V.17. Адгезив (латексная пленка) на поверхности субстрата (резина) под ультрафиолетовыми лучами [140].

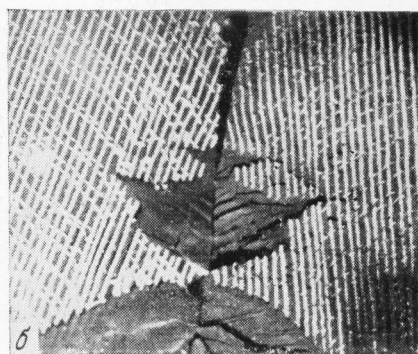
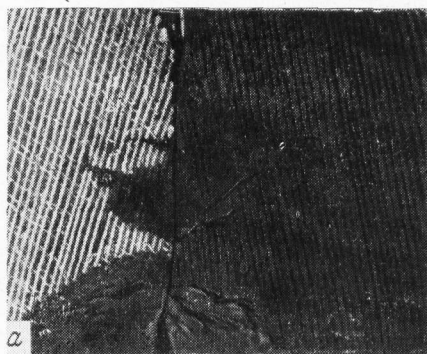


Рис. V.18. Участок расслоившейся смолы:  
а — при дневном свете; б — под ультрафиолетовыми лучами.



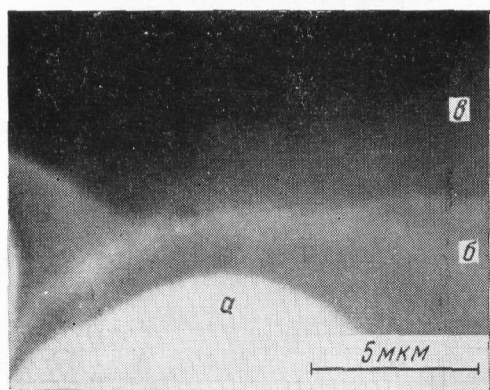


Рис. VII.1. Система корд (а) — адгезив (б) — резина (с) [3].

## ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ И ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### Характер разрушения адгезионных соединений

Любая система адгезив — субстрат характеризуется не только величиной адгезионной прочности, но и типом нарушения связи между компонентами, т. е. характером разрушения. Вопрос о характере разрушения имеет и теоретическое, и большое практическое значение: только зная слабое место системы, можно искать пути повышения ее работоспособности. Общепринятой является следующая классификация видов разрушений: адгезионное (адгезив целиком отделяется от субстрата), когезионное (разрыв происходит по массиву адгезива или субстрата), смешанное (наблюдается частичное отделение адгезива от субстрата, частичное разрушение субстрата и частичное разрушение адгезива). Все перечисленные виды разрушений схематически представлены на рис. IV.1. Однако вопрос о классификации оказывается не таким уж простым. Учитывая влияние субстрата на структуру прилегающего слоя адгезива, можно представить себе адгезив состоящим по крайней мере из трех частей: тончайшего модифицированного слоя на поверхности субстрата, промежуточного слоя, в котором влияние силового поля поверхности субстрата оказывается значительно ослабленным, и, наконец, основной массы адгезива, где влияние поверхности субстрата не ощущается. Рассматривая пленку клея, заключенную между двумя поверхностями, можно выделить пять слоев: два внешних, модифицированных, примыкающих к субстратам, два промежуточных и один основной в центре.

Разрыв адгезива по основной массе, по модифицированному или промежуточному слоям формально принято рассматривать как когезионный, хотя эти случаи существенно различаются.

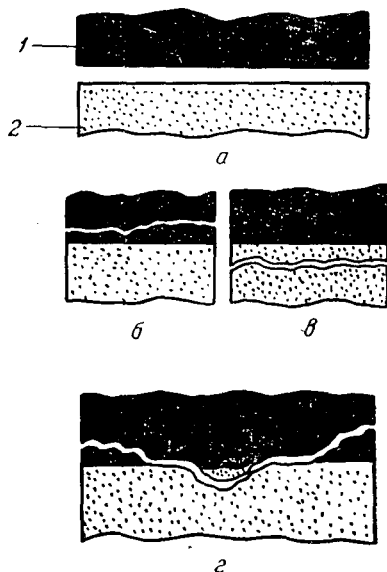


Рис. IV.1. Различные виды разрушений адгезионных соединений:

*а* — адгезионное разрушение; *б, в* — когезионное разрушение; *г* — смешанное разрушение; *1* — адгезив; *2* — субстрат.

В последнее время многие исследователи полагают, что чистого адгезионного разрушения вообще не может быть [1—6], и, следовательно, тот вид разрушения, который обычно считают адгезионным, не является таковым, а представляет собой разрушение по модифицированному слою адгезива, непосредственно примыкающему к поверхности субстрата [3, 4]. В соответствии с этим адгезионным следует считать такое разрушение, которое происходит в модифицированном слое адгезива вблизи поверхности субстрата [4].

Однако отрицать возможность чисто адгезионного разрушения по границе раздела адгезив — субстрат, по-видимому, не следует. Этот вид разрушения вполне вероятен, и в некоторых адгезионных соединениях он может иметь место наряду со смешанным и когезионным разрушением [7; 8; 9, с. 123]. Случай адгезионного разрушения был выявлен в системе резина — адгезив (пленка латексно-резорциноформальдегидного состава) — резина с помощью люминесцентного анализа (см. гл. V).

Убедительно доказывает возможность разрыва по межфазной поверхности метод реплик, применяемый при электронно-микроскопическом исследовании поверхности. В основе этого метода лежит предположение о том, что отделение реплики от субстрата происходит по границе раздела, т. е. чисто адгезионно. Это предположение неоднократно проверялось. Было обнаружено, что размеры микрофибрилл, получаемых при измельчении волокон, измеренные электронно-микроскопическим методом на просвет, совпадают с размерами, полученными методом реплик, снятых с поверхности волокон [10]. Размеры кристаллов полимеров, например толщина слоев в пластинчатых кристаллах, измеренные рентгенографически и методом реплик, совпадают [11—13]. При отсутствии адгезионного разрушения такие совпадения вряд ли могли бы быть. Адгезионное разрушение различных систем адгезив — субстрат неоднократно описано [7; 8; 9, с. 123; 14—19]. Разумеется, утверждать, что на поверхности субстрата (или наоборот) после разрушения системы адгезив — субстрат отсутствуют следы адгезива, вряд ли возможно, поскольку точность современных методов оценки характера разрушения ограничена. Возможно, на поверхности субстрата, особенно в неровностях и углублениях, и остаются мельчайшие, не фиксируемые экспериментально следы адгезива. На этом основании формально можно сделать вывод об отсутствии чисто адгезионного разрушения [2]. Разумеется, серьезно оспаривать подобные утверждения нецелесообразно. К вопросу о характере разрушения адгезионных соединений мы будем неоднократно возвращаться. Здесь уместно отметить одну из причин чисто адгезионного разрушения систем адгезив — субстрат. Дело в том, что межфазная поверхность в гетерогенной системе наиболее ослаблена из-за концентрации механических напряжений. Поэтому при отсутствии достаточно прочных молекулярных связей на границе раздела адгезив — суб-

страт граница и является местом прорастания магистральной трещины.

Для пористых субстратов вопрос о характере разрушения формально снимается, поскольку разрушение системы всегда сопровождается разрушением соединяемых материалов, т. е. имеет когезионный характер. Однако опыт показывает, что анализ особенностей разрушения подобных систем может дать весьма важную информацию. Рассмотрим в качестве примера характер разрушения системы корд — адгезив — резина. В этой системе адгезив — пленка пропиточного состава соединяет два различных субстрата: пористый — кордные волокна и монолитный — резину. Когда в расслоившейся шине кордные нити оказываются покрытыми резиной (рис. IV.2, см. вклейку), сомнений в характере расслоения не возникает — слабым звеном оказывается резина. Но нередко такое расслоение шин, при котором кордная нить оказывается после расслоения совершенно «чистой» — лишенной резины (рис. IV.3, см. вклейку), и очень трудно установить местоположение зоны разрыва. Возможно, что пленка адгезива отслоилась полностью от резины, т. е. расслоение имеет адгезионный характер, и граница адгезива с резиной является слабой зоной системы. Можно предположить, что пленка адгезива, покрывающая наружные волокна корда, отслаивается от волокон вместе с резиной. Такой случай расслоения также следует считать адгезионным, но слабой зоной в системе является граница адгезив — волокно. И наконец, вполне вероятно, что расслоение сопровождается разрушением наружной пленки адгезива: часть ее остается на волокнах корда, часть отделяется вместе с резиной; это пример когезионного разрушения адгезива. Резина, внедрившаяся между элементарными волокнами нити, не выдергивается при расслоении, а отрывается у основания (рис. IV.4, а, см. вклейку). Случаи «вытаскивания» заклинившихся «язычков» резины чрезвычайно редки и встречаются иногда при неглубоком затекании резины (рис. IV.4, б). Применяв люминесцентный анализ в сочетании с микроскопическим исследованием поперечных срезов, можно с большой достоверностью установить характер разрушения резинокордных систем. В частности, было обнаружено, что, когда расслоение шины сопровождается «оголением» нитей корда, характер разрушения может существенно различаться [14, 15].

Изучение характера разрушения резинокордных систем привело к выводу о необходимости усиления взаимодействия на границе раздела адгезив — резина и повышения физико-механических характеристик пленок адгезива [15, 20—22]. Работы в этом направлении способствовали существенному повышению прочности связи в резинокордных системах.

Заканчивая рассмотрение вопроса о характере разрушения адгезионных соединений, отметим влияние скорости на характер разрушения. Часто удается наблюдать, что с повышением

смерости деформации когезионный характер разрушения сменяется смешанным, а затем адгезионным. Это связано с релаксационными процессами. При медленном разрушении, когда успевают произойти процессы релаксации, адгезив испытывает значительные деформации, что и приводит к когезионному разрушению по адгезиву. При быстром разрушении релаксация не успевает произойти, и адгезив ведет себя как твердое тело с высоким модулем упругости. Слабым местом оказывается граница раздела адгезив — субстрат, так как именно на этой поверхности возникают наиболее неоднородные напряжения. Вопрос о напряжениях и их релаксации будет подробно рассмотрен ниже.

### Зависимость адгезионной прочности от механического эффекта

Склеивание различных пористых материалов (древесины, бумаги, кожи, тканей и т. д.) сопровождается внедрением адгезива в поры, каналы и щели субстратов. На рис. IV.5 (см. вклейку) приведена фотография поперечного среза типичного клеевого соединения древесины, на котором хорошо видны тяжи клея, глубоко проникшие в поры и каналы субстрата. Адгезив глубоко внедряется также и в массив кожи, затекая в волосяные сумки и промежутки между коллагеновыми волокнами (рис. IV.6, см. вклейку).

Латексно-смоляной адгезив, применяемый для крепления шинных кордов к резине, затекает в процессе пропитки вискозного корда (рис. IV.7, а, см. вклейку) на глубину от 2 до 8 элементарных волокон (на 50—200 мкм), причем адгезив не только заполняет все промежутки между элементарными волокнами, но и затекает в углубления и неровности извитого контура вискозных волокон (рис. IV.7, б). При пропитке полиамидного корда адгезив также проникает в нить на достаточную глубину, однако толщина монолитного слоя адгезива несколько меньше (рис. IV.7, в). В процессе пленкообразования слой адгезива теряет растворитель; в результате возникают усадочные напряжения, приводящие к появлению трещин и пустот (рис. IV.7, г).

Некоторые адгезивы или их компоненты проникают также в глубь элементарных волокон и заполняют поры, пустоты, капилляры. Это прежде всего относится к водным растворам низкомолекулярных смол. На способности водных растворов смол (карбамидоформальдегидных, меламинаформальдегидных, фенолоформальдегидных и др.) проникать внутрь элементарных вискозных волокон основаны многие способы заключительной отделки текстильных материалов, например придание несминаемости вискозным тканям [26, 27]. Многие фенолоформальдегидные смолы, применяемые как адгезивы, содержат низкомолекулярные предконденсаты — полиреакционные олигомеры. В частности, латексно-смоляные адгезивы, применяемые в резиноткане-

вых системах, имеют в качестве компонента водный раствор резорциноформальдегидной смолы. При пропитке корда эти смолы проникают в глубь волокон [25, 28]. Их присутствие в порах волокон было обнаружено с помощью радиоактивных изотопов [28].

При нанесении на покрытый адгезивом корд сырой резиновой смеси происходит ее внедрение в глубь нитей. Резина заполняет трещины и пустоты в слое адгезива, разрывает пленку адгезива между элементарными волокнами и в результате заклинивается в нитях, проникнув на большую глубину (рис. IV.8, см. вклейку). При изучении механизма склеивания пористых субстратов естественно было предположить, что адгезионная прочность зависит главным образом от механических эффектов. Эта точка зрения высказывалась еще в 20-х годах [29] и была широко известна как механическая теория адгезии. Согласно механической теории адгезионная прочность обусловлена проникновением клея в поры и заклиниванием клеевой пленки в материале. В работах Мак-Бена было показано, что когда поры древесины закрыты, она теряет способность склеиваться. Было также обнаружено, что желатин имеет низкую адгезию к гладкой металлической поверхности, но хорошо склеивает пористую. Большое внимание Мак-Бен уделял прочностным свойствам адгезива, так как именно они обеспечивают, согласно механической теории, прочное соединение склеиваемых поверхностей. Преувеличение роли механического эффекта даже привело к отрицательным последствиям [23, 32]. Так, стремясь достичь глубокого проникновения клея в древесину, применяли клей низкой вязкости, склеивание производили при относительно высоких температурах и давлениях. Это приводило к чрезмерному впитыванию клея в субстрат и выдавливанию из зазора. Получались так называемые «голодные склейки» с несплошной клеевой пленкой и низкой адгезионной прочностью.

Одновременно с развитием представлений о роли механического фактора возникли и другие взгляды на природу процесса склеивания. Еще в работах Бехгольда и Неймана [30] был сделан вывод о том, что кроме затекания клея в поры и капилляры важную роль играет взаимодействие клея с материалом подложки. Силы специфического взаимодействия клея с поверхностью в капиллярах Бехгольд и Нейман называли адгезионными и впервые при изучении склеивания ввели представление о специфическом молекулярном сцеплении — адгезии. Представление о специфической адгезии было затем развито в работах других авторов и привело к созданию адсорбционной теории адгезии (см. гл. I). Роль специфического взаимодействия при склеивании пористых субстратов подчеркивали различные исследователи [23, 24, 31, 32]. Было отмечено [32], что при склеивании древесины пленка клея, несмотря на значительную усадку, прочно держится на внутренних стенках пор, а сила сцепления оказывается настолько значительной, что древесина разрушается при попытке отделить пленку.

Механический эффект без достаточно интенсивного взаимодействия адгезива с субстратом не может обеспечить высокой прочности клеевого соединения. Так, прочность склеивания кожи гуттаперчевым клеем, несмотря на его глубокое внедрение в поры субстрата, оказалась невысокой [24], и при расслаивании клеевые «усики» легко вытаскивались из пор субстрата. Обработка кожи канифолью приводит к резкому повышению адгезионной прочности, хотя глубина затекания клея при этом не изменяется [24]. Характерные результаты получены при изучении роли механического эффекта в резинокордной системе (табл. IV.1). Когда в качестве адгезива применяли сравнительно инертный бутадиен-стирольный латекс СКС-30ШП, прочность связи нити полиамидного корда с резиной оказывалась значительно выше, чем прочность связи полиамидного моноволокна того же диаметра, что и нить. Следовательно, проявление механического эффекта в случае пористого субстрата (нити) было явным. Но стоило применить в качестве адгезива вместо бутадиен-стирольного латекса дивиниловый карбоксилсодержащий, как картина резко изме-

Таблица IV.1. Прочность связи в системах моноволокно — адгезив — резина и корд — адгезив — резина

Адгезив	Субстрат		Адгезионная прочность	
	резина	волокно	И-метод, кгс/см	выносливость системы (до отслаивания) при многократном сжатии, тыс. циклов
Бутадиен-стирольный латекс	Резина на основе натурального каучука (НК)	Нить из полиамидного волокна	5,2	180
	Резина на основе бутадиен-стирольного каучука (СКС-30АМ)	То же	5,0	106
	Резина на основе НК	Полиамидное моноволокно	1,2	1,1
	Резина на основе СКС-30АМ	То же	1,5	1,1
Дивиниловый карбоксилсодержащий латекс	Резина на основе НК	Нить из полиамидного волокна	6,7	250
	Резина на основе СКС-30АМ	То же	5,1	166
	Резина на основе НК	Полиамидное моноволокно	3,2	225
	Резина на основе СКС-30АМ	То же	3,9	1440

нилась. Полиамидное моноволокно, обработанное этим адгезивом, по значению адгезии к резине практически не уступает (особенно по динамическим показателям) кордной нити (см. табл. IV.1). В данном случае влияние механического фактора фактически отсутствует. Система полиамидное моноволокно — адгезив на основе СКД-1 — резина обладает высокой выносливостью к многократным деформациям и разрушается по когезионному механизму (по резине) или по границе адгезив — резина (рис. IV.9, см. вклейку). Разрушения по границе адгезив — моноволокно, несмотря на гладкую поверхность субстрата, не происходит.

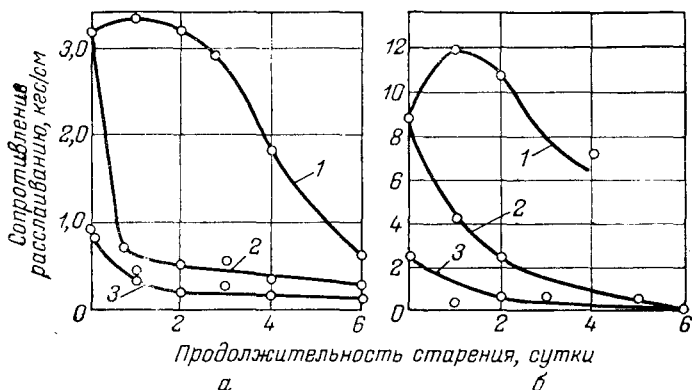


Рис. IV.10. Влияние продолжительности старения вулканизата на прочность связи с резиновой смесью до (а) и после (б) вулканизации [33]:

1 — шероховка после старения; 2 — шероховка до старения; 3 — необработанная поверхность.

Принято считать, что механическая обработка поверхности субстрата (например, шероховка поверхности резины перед склеиванием) необходима только для увеличения площади контакта и создания дополнительного механического эффекта, благоприятствующего достижению более высокой прочности связи. Однако и в этом случае механический фактор может играть не основную, а второстепенную роль. Так, было показано [33], что адгезия резины к подвергнутой шероховке поверхности вулканизата существенно зависит от того, производится ли дублирование сразу или после определенного срока старения вулканизата. Если шероховку произвести до старения, эффект оказывается очень незначительным (рис. IV.10, кривые 2, 3). Если шероховке подвергать поверхность после старения непосредственно перед дублированием, прочность связи резко возрастает (рис. IV.10, кривая 1). Эффективность шероховки обусловлена, очевидно, не механическим фактором, а удалением с поверхности вулканизата окисленного слоя, ухудшающего прочность связи. Увеличение продолжительности старения делает обработку менее эффективной, так



как возникший при старении более толстый поверхностный слой не удается полностью удалить [33].

Отмечая в ряде случаев незначительное, второстепенное влияние механического фактора, не следует, конечно, впадать в другую крайность и игнорировать положительную роль чисто механического эффекта заклинивания адгезива в неровностях, углублениях, порах субстратов. Некоторые авторы уделяют механическому фактору большое внимание. В частности, в работах Вейка и сотр. [35—37] прочность связи в системе корд — адгезив — резина рассматривалась именно с позиций механической теории. Было показано, что прочность связи резины с волокнами, имеющими ворсистую поверхность (например, штапельными), выше, чем с гладкими. Но многие химические волокна имеют гладкую поверхность, тем не менее в системе резина — адгезив — корд на основе этих волокон может быть достигнута достаточно высокая прочность связи (см. гл. VII).

Показано [34], что увеличение глубины затекания адгезива (сополимера бутилакрилата с бутилацетатом) в субстрат (капроновую ткань полотняного переплетения) сопровождается возрастанием адгезии (сопротивления расслаиванию). В работе [38] сделан вывод о том, что адгезия полиэтилена к анодированному алюминию обусловлена заклиниванием полимера в порах анодной пленки, т. е. чисто механическим фактором.

Несомненно, механический эффект оказывает определенное влияние, особенно в случае пористых субстратов. Возможно, что для субстратов, имеющих гладкую поверхность, некоторое значение имеют эффекты механического заклинивания, тем более, что любая гладкая поверхность имеет развитый рельеф (см. гл. III). Однако роль механического эффекта в конечном счете второстепенна [8], и решающее значение имеет все-таки специфическое взаимодействие между адгезивом и субстратом.

### **Зависимость адгезионной прочности от толщины слоя адгезива**

Характерной особенностью прочности адгезионных соединений является ее зависимость от толщины слоя адгезива [23; 35; 39—53; 54, с. 56; 55; 56; 57, с. 27; 58, с. 261; 59—61]. Как правило, с уменьшением толщины слоя адгезива прочность адгезионного соединения возрастает (рис. IV.11). Эта зависимость может быть объяснена несколькими причинами. Прежде всего следует упомянуть масштабный фактор. Согласно статистической теории прочности твердых тел [62—65], значительно меньшая для многих материалов реальная прочность по отношению к теоретической объясняется дефектностью реальных тел. Поэтому прочность образцов небольших размеров оказывается выше прочности более массивных, в которых вероятность наличия дефектов больше. С этих же позиций можно объяснить зависимость прочности адге-

зионных соединений от толщины слоя адгезива [1, 23, 39, 44—46, 48, 50, 61].

Другой причиной зависимости прочности адгезионного соединения от толщины слоя адгезива могут быть внутренние напряжения [39, 40, 42, 45, 48, 56]. Суммарный эффект действия напряжений, приводящий к ослаблению адгезионной связи, оказывается выше в случае более толстых слоев адгезивов. При более равномерном распределении напряжений в адгезионном соединении зависимость прочности от толщины слоя адгезива проявляется меньше [57, с. 27]. Это, в частности, наблюдается на склеенных встык кольцеобразных образцах при испытании на кручение, когда возникает однородное напряженное состояние с небольшой

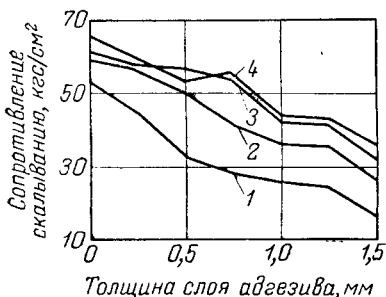


Рис. IV.11. Зависимость прочности клеевых соединений древесины [55] от толщины слоя адгезива на основе казеина (1), карбамидной смолы (2), фенолоформальдегидной смолы (3) и резорциновой смолы (4).

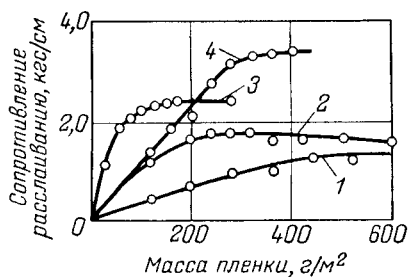


Рис. IV.12. Зависимость прочности клеевых соединений картонов [72] от толщины слоя (массы) адгезива на основе синтетического каучука (1), натурального каучука (2), нитрата целлюлозы (3) и гуттаперчи (4).

концентрацией напряжений. Эти наблюдения показывают, что распределение напряжений в клеевых соединениях — одна из основных причин зависимости прочности адгезионных соединений от толщины слоя адгезива. Вопрос о внутренних напряжениях и их влиянии на адгезионную прочность будет подробно рассмотрен ниже.

Имеются попытки объяснить зависимость адгезионной прочности от толщины слоя адгезива влиянием твердой поверхности [23, 66], в результате которого возможность деформации тонкого слоя адгезива меньше, чем толстого. Рассмотренное в гл. III влияние твердой поверхности на структуру и свойства слоя полимера также может иногда быть причиной зависимости адгезионной прочности от толщины слоя адгезива. Возможность ориентации адгезива в тонком слое и влияние этого эффекта на адгезионную прочность отметил еще Мак-Бен [67]. Предполагается также влияние на адгезию двойного электрического слоя, возникающего при контакте разнородных твердых тел и распространяющегося в жидкой фазе на расстояние, равное длине

экранирования. Когда толщина прослойки становится меньше длины экранирования, адгезия может резко возрасти [51]. Были попытки установить связь между оптимальной толщиной клеевой пленки и шероховатостью субстрата, а также реологическими свойствами клея [68].

Повышение адгезионной прочности с уменьшением толщины слоя адгезива наблюдается не всегда. Некоторые авторы [34, 35, 69—72] отмечают обратную зависимость (рис. IV.12). Это особенно характерно для эластичных адгезивов [34, 50, 72]. Кроме того, существенным оказывается и метод измерения адгезионной прочности. Показано [73], что для одного и того же адгезива

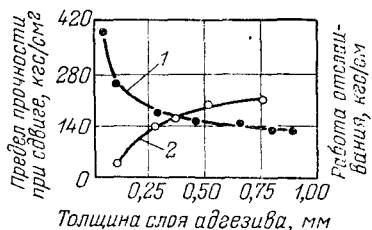


Рис. IV.13. Зависимость адгезионной прочности [73] от толщины слоя адгезива при сдвиге (1) и отслаивании (2).

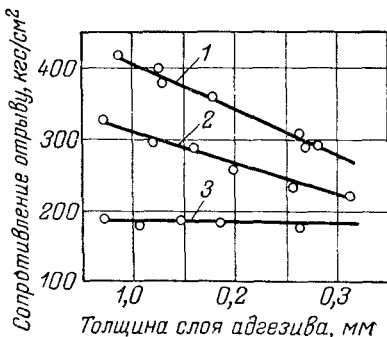


Рис. IV.14. Зависимость адгезионной прочности от толщины слоя адгезива в системе полиэтилен — сталь при различных температурах испытания [44]:

1 — минус 60 °С; 2 — минус 24 °С; 3 — плюс 22 °С.

(фенольно-каучукового клея) можно наблюдать как уменьшение предела прочности при сдвиге с увеличением толщины слоя адгезива, так и повышение (рис. IV.13). Дело в том, что для эластичных адгезивов важное значение приобретают процессы деформации клеевого слоя [1, 44, 45, 72, 74, 328]. Чем толще слой адгезива, тем большая часть усилия расслаивания затрачивается на деформацию. Когда толщина адгезива превысит размеры зоны деформации, увеличение толщины перестает оказывать влияние на работу разрушения.

Зависимость усилия разрушения от толщины слоя адгезива с повышением температуры испытания постепенно изменяется (рис. IV.14). Если при температурах от  $-60$  до  $-24$  °С с уменьшением толщины слоя адгезива наблюдался рост разрушающего усилия, то при температуре 22 °С зависимости уже не наблюдается. Это обусловлено затратой работы на деформацию слоя адгезива в сочетании с влиянием масштабного эффекта и действием внутренних напряжений. При низкой температуре проявляются главным образом два последних фактора и значение адгезионной прочности с уменьшением толщины слоя адгезива возрастает.

С повышением температуры облегчается релаксация внутренних напряжений и уменьшается влияние масштабного эффекта, но все большая доля усилий затрачивается на деформацию слоя адгезива. Компенсация этих противоположных факторов приводит к тому, что адгезионная прочность перестает зависеть от толщины слоя адгезива, что также неоднократно отмечалось различными авторами [47, 50, 75] (рис. IV.15). Уместно напомнить, что прочность композиционных материалов, например стеклопластиков, зависящая от адгезии связующего к наполнителю, зависит также от размеров образцов, что объясняется масштабным эффектом [158]. Иногда можно наблюдать так называемую «анизотропию масштабного эффекта», когда сопротивление сжатию оказывается выше для более толстых образцов [76, с. 142]. Этот эффект напоминает рост адгезионной прочности с увеличением толщины пленки эластичного адгезива (см. рис. III.12), но природа его, разумеется, иная. Это явление объясняется тем, что несущая способность поверхностных слоев меньше, чем центральных. При сжатии волокна, расположенные вблизи поверхности, выпучиваются, т. е. возникает местная потеря устойчивости. Поэтому в сжатых образцах появляется ослабленный поверхностный слой и в очень тонких образцах, в которых каждый слой работает как поверхностный, прочность оказывается низкой [76, с. 142].

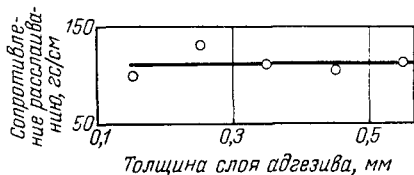


Рис. IV.15. Зависимость сопротивления расслаиванию в системе бутадиен-нитрильный каучук — желатина от толщины пленки каучука [47].

### Внутренние напряжения и их влияние на адгезионную прочность

Внутренние напряжения, т. е. напряжения, уравновешивающиеся внутри тела без приложения к нему внешних сил [77], могут быть временными и остаточными. Временные напряжения — это главным образом термические напряжения, обусловленные неравенством температуры в разных участках тела и исчезающие после ее выравнивания. В случае выхода тела за пределы текучести временные напряжения могут превратиться в остаточные, сохраняющиеся в теле после прекращения действия вызвавших их причин. Остаточные напряжения, в свою очередь, могут быть разделены на напряжения первого, второго и третьего рода. Напряжения первого рода уравновешиваются в объемах, размеры которых соизмеримы с размерами тела; они могут быть вызваны неоднородностью не только температурного, но и силового или материального поля внутри тела. Напряжения второго рода уравновешиваются в объемах, размеры которых соизмеримы

с размерами зерен, и наблюдаются в поликристаллических телах; напряжения третьего рода уравниваются в объемах, соизмеримых с элементами кристаллической ячейки.

Внутренние напряжения, возникающие в слоях и пленках полимеров, обусловлены несколькими факторами. В простейшем случае в пленке покрытия, формирующейся из раствора на поверхности твердого тела, напряжения возникают [78—80], потому

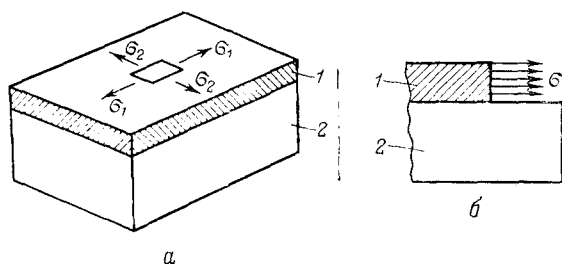


Рис. IV.16. Плоско-напряженное состояние в пленке полимерного покрытия (1) на подложке (2):

а — общий вид системы,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — компоненты нормальных напряжений; б — поперечное сечение системы.

что при улетучивании растворителя пленка сокращается только по толщине и сохраняет свою первоначальную длину. В первый момент после нанесения адгезива, когда раствор находится еще в вязкотекучем состоянии, существенных напряжений в пленках не обнаруживается. Только после того, как улетучится значительная часть растворителя и пленка потеряет текучесть, начинается быстрый рост напряжений, стремящихся осуществить сокращение пленки и по длине. Эти напряжения направлены параллельно поверхности пленки. Аналогичная картина наблюдалась бы, если бы в процессе растяжения свободной пленки при улетучивании растворителя она сохраняла свои линейные размеры. Таким образом, в пленке в простейшем случае возникает плоско-напряженное состояние (рис. IV.16). Разумеется, кроме улетучивания растворителя причиной усадки полимера в процессе формирования пленки являются и другие процессы, связанные с уменьшением объема: химическая усадка, сопутствующая образованию химических связей, выделение побочных продуктов при химических реакциях, улетучивание газов и низкомолекулярных примесей. Напряжения, возникающие в результате перечисленных процессов, могут быть названы собственными. Это, по существу, остаточные напряжения первого рода; они являются первой составляющей суммарных внутренних напряжений.

Вторая составляющая — это термические напряжения, вызванные различием термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) покрытия и подложки. Механизм возникновения термических напряжений изучался при нагревании полимерных

стержней с закрепленными концами [81]. Было обнаружено, что при быстром нагревании таких образцов в них возникают значительные напряжения, которые затем релаксируют практически до нуля при температурах, превышающих температуру стеклования. При последующем охлаждении вновь возникают температурные напряжения. На рис. IV.17 сопоставлены экспериментальные значения температурных напряжений в образце с закрепленными концами и расчетные значения, полученные [81] по уравнению Максвелла. Как видно из приведенных данных, совпадение вполне удовлетворительное.

Термические напряжения возникают и в тех случаях, когда полимерное покрытие формируется при высокой температуре, а затем температура становится ниже температуры стеклования полимера. В процессе остывания системы объем покрытия и подложки уменьшается и из-за различия ТКЛР возникают напряжения, которые, начиная с  $T_c$ , «замораживаются» — перестают релаксировать, так как полимер переходит в стеклообразное состояние.

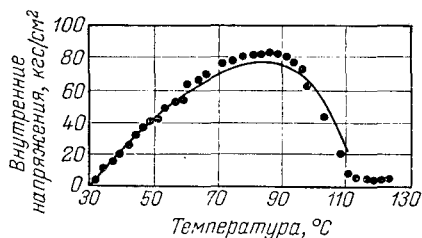


Рис. IV.17. Зависимость термических напряжений от температуры в стержне из эпоксидной смолы с закрепленными концами [81] (точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчетная кривая).

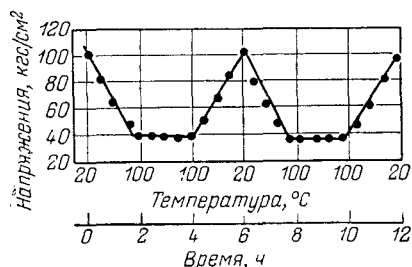


Рис. IV.18. Зависимость термических напряжений в покрытиях на основе нитрата целлюлозы [82] от температуры.

Поскольку возникновение термических напряжений обусловлено релаксационными процессами, их значение зависит от скорости нагревания и охлаждения. Например, при быстром охлаждении поливинилхлорида внутренние напряжения оказываются в 2 раза выше, чем при медленном [82]. Термические напряжения в слоях и пленках полимеров могут быть уменьшены [83, 84] и даже сняты при термообработке вследствие релаксации, а собственные напряжения практически не релаксируют. Если в процессе повторного нагревания не происходит доотверждение или пластическая деформация пленки покрытия, форма зависимости внутренних напряжений от температуры сохраняется постоянной (рис. IV.18). Значение термических напряжений [84; 85; 86; 87, с. 213, 389; 88; 89, с. 40] независимо от типа соединяемых материалов пропорционально разности ТКЛР ( $\Delta\alpha$ ), модулю упругости

полимера  $E$ , разности температур  $\Delta T$  (для полимеров  $\Delta T = T_c - T_3$ , где  $T_3$  — температура при эксперименте):

$$\sigma_T = \frac{\Delta\alpha \Delta T E}{1 - \mu} \quad (IV.4)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона.

Внутренние напряжения, экспериментально измеренные кон- сольным методом (см. гл. V), хорошо совпадают [82, 90] со значе- ниями  $\sigma_T$ , рассчитанными по формуле (IV.4).

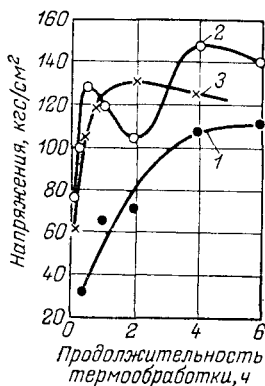


Рис. IV.19. Зависимость внутренних напряжений в пленках покрытий на основе полиэфира (1), полиэфирцианурата, содержащего блокированный фенолом толуилендиизоцианат (2), и полиэфирцианурата без фенола (3) от продолжительности термообработки при пленкообразовании (200 °С).

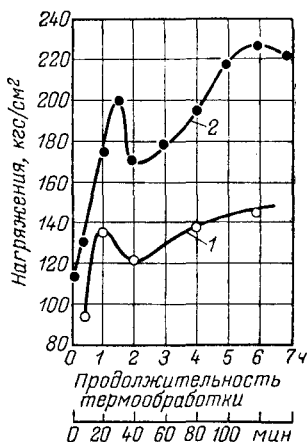


Рис. IV.20. Зависимость внутренних напряжений в пленках полиэфируретанового лака от продолжительности термообработки при пленкообразовании при 200 (1) и 300 °С (2).

Собственные внутренние напряжения зависят от многих факто- ров; одним из главных является режим формирования слоя или пленки полимера [78, 80, 91, 92]. Чем выше скорость застудне- вания и соответственно круче концентрационная зависимость вязкости, тем больше внутренние напряжения. Существенное влияние оказывает тип растворителя. Чем выше температура кипения растворителя, тем ниже абсолютная величина внутре- нних напряжений, поскольку наличие высококипящего раствори- теля способствует релаксации внутренних напряжений. На рис. IV.19 показана кинетика роста внутренних напряжений в пленках некоторых электроизоляционных лаков [93] (внутрен- ние напряжения измерены при комнатной температуре). образо- вание пленки полиэфира на основе диметилтерефталата, этилен- гликоля и глицерина сопровождается улетучиванием раствори-

теля (крезола) и формированием пространственной сетки из линейных олигоэфиров за счет входящего в их состав трехфункционального мономера — глицерина. Эти процессы сопровождаются нарастанием жесткости пленки, что и приводит к росту внутренних напряжений (рис. IV.19, кривая 1).

Образование пленки полиэфирдианурата — процесс более сложный. В данном случае в пленкообразовании принимает участие циануратный комплекс на основе толуилендиизоцианата, блокированного фенолом. При нагревании происходит отщепление свободного фенола, что оказывает пластифицирующее действие. Поэтому нарастание внутренних напряжений при улетучивании растворителя и возникновение

пространственной сетки на определенном этапе пленкообразования прекращается, и даже происходит некоторый спад напряжений (рис. IV.19, кривая 2). Однако выделившийся свободный фенол достаточно быстро испаряется, и процесс дальнейшего пленкообразования вновь сопровождается нарастанием внутренних напряжений. Когда фенола в составе исходных продуктов нет, пленкообразование сопровождается плавным нарастанием внутренних напряжений, как и для полиэфирного лака (рис. IV.19, кривая 3).

Пространственная сетка у полиэфирдианурата возникает не только вследствие наличия глицерина, но и благодаря взаимодействию гидроксильных групп с изоциануратом. Большая густота пространственной сетки и наличие жестких изоциануратных комплексов приводят к тому, что внутренние напряжения в полиэфирдианурате значительно превосходят внутренние напряжения в полиэфире (рис. IV.19, кривая 3). Повышение температуры пленкообразования вызывает повышение внутренних напряжений в сформированной пленке полимера [78, 91, 92]. В качестве примера на рис. IV.20 показана кинетика нарастания внутренних напряжений в пленке полиэфируретанового лака. Формирование пленки производили [93] при 200 и 300 °С. Поскольку в состав исходных продуктов входил толуилендиизоцианат, блокированный фенолом, в данном случае наблюдался немонотонный рост внутренних напряжений. Напряжения в пленках, полученных при 300 °С, оказались на 50% больше, чем в пленках, полученных при 200 °С.

Вопрос о зависимости внутренних напряжений от толщины слоя покрытий сложен. В простейшем случае можно считать, что нормальные напряжения в пленке покрытия постоянны (рис. IV.16). При строгом подходе очевидно, что распределение напряжений по толщине слоя покрытия значительно сложнее [96, 97, 258, 259]: у поверхности нормальные напряжения несколько

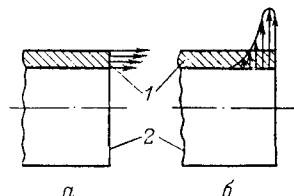


Рис. IV.21. Схема распределения нормальных (а) и касательных (б) напряжений в пленке покрытия (1) на подложке (2).



выше, чем у границы с подложкой (рис. IV. 21, а). Что касается касательных напряжений, то они распределены чрезвычайно неравномерно и локализируются на краях покрытия (рис. IV.21, б). Экспериментальные значения нормальных напряжений, измеренные консольным методом, в ряде случаев остаются постоянными [284], что хорошо видно из данных [98], приведенных ниже:

	Толщина слоя, мкм	Внутренние напряжения, кгс/см <sup>2</sup>
Полиэфирный лак . . . . .	25—30	80
То же . . . . .	90—100	77
Полиэфиримидный лак . . . . .	80—90	125
То же . . . . .	170—190	122

Встречающиеся часто в литературе указания на зависимость нормальных внутренних напряжений от толщины слоя покрытия [99—104] вызваны недоразумением. Дело в том, что экспериментальное измерение внутренних напряжений в работах [99—104] было проведено поляризационно-оптическим методом. В этом случае измеряют напряжение не в самом покрытии, а в подложке — стеклянной призме. Напряжение в подложке вызывается действием касательной силы на границе раздела фаз, а эта сила пропорциональна толщине покрытия, т. е. рост внутренних напряжений в подложке с увеличением толщины покрытия обусловлен возрастанием площади поперечного сечения покрытия [95, 105]. Построив эпюры распределения напряжений в подложке (по сечению призмы), можно найти связь между напряжениями в подложке и покрытии [95] и показать, что напряжения, найденные консольным и оптическим методами, совпадают и в определенном интервале толщин не зависят от толщины слоя покрытия [95]. Иногда при измерении внутренних напряжений оказывается, что в более толстых пленках внутренние напряжения меньше, чем в тонких [82, 94, 95], что может быть объяснено облегчением релаксации напряжений вследствие медленного пленкообразования в более толстых слоях. Вторая причина — большая вероятность растрескивания толстого слоя полимера. При появлении микротрещин происходит некоторая разгрузка пленки, и экспериментально измеряемое значение внутренних напряжений уменьшается. Наконец, различные значения внутренних напряжений в пленках покрытий разной толщины могут быть обусловлены влиянием твердой поверхности. Относительная роль этого эффекта больше для более тонких пленок, в которых значительная часть объема находится в поле действия поверхностных сил (см. гл. II).

Кроме режимов формирования полимерного покрытия на внутренние напряжения большое влияние оказывает рецептура. Эффективным способом снижения внутренних напряжений является применение пластификаторов и модификаторов [80, 106, 107]. Например, внутренние напряжения в полиэфиракрилатах можно спизить с 70 до 20 кгс/см<sup>2</sup> [94], добавляя алкидную

смолу. Эффективно уменьшают внутренние напряжения тиоколы, жидкие каучуки, поливинилбутираль [108]. Применение структурных пластификаторов [109] также весьма действенный способ снижения внутренних напряжений. Было исследовано влияние эффекта структурной пластификации на внутренние напряжения [94, 100—113]. Структурный пластификатор оказывается весьма эффективным уже при очень малых дозировках — всего несколько сотых долей процента.

Ниже показано, как влияет такой структурный пластификатор — трикрезилфосфат — на внутренние напряжения в пленках электроизоляционных эмаль-лаков [113]:

Тип лака	Количество трикрезилфосфата, %	Внутренние напряжения, кгс/см <sup>2</sup>
Раствор поливинилформальдегида в смеси этилцеллозольва с хлорбензолом (1 : 1)	—	53
	0,04	23
Раствор поливинилформальдегида в смеси этилцеллозольва с крезолом (1 : 1)	—	136
	0,04	43

Зависимость внутренних напряжений от количества наполнителя оказывается сложной [82, 94, 104, 108, 114—127], так как введение наполнителя сопровождается и ростом модуля упругости полимера и уменьшением коэффициента термического расширения (снижается  $\Delta\alpha$ ). Поэтому если даже пренебречь изменением коэффициента Пуассона, можно обнаружить [114], что увеличение количества наполнителя в одном случае будет вызывать рост термических напряжений (увеличение  $E$  превалирует над уменьшением  $\Delta\alpha$ ), а в других, наоборот, их снижение (уменьшение  $\Delta\alpha$  превалирует над ростом  $E$ ). Постоянство внутренних напряжений при введении наполнителя означает, что рост  $E$  компенсируется снижением  $\Delta\alpha$ . Поскольку термические напряжения значительно больше усадочных, ясно, что их вклад в общий баланс внутренних напряжений оказывается существенным. Было показано [114], что при введении до 50% двуокиси титана в поливинилхлорид происходит увеличение внутренних напряжений с 60 до 120 кгс/см<sup>2</sup>. Аэросил (до 2%) увеличивает внутренние напряжения в алкидных покрытиях [115] с 13 до 25 кгс/см<sup>2</sup>. Такие же результаты получены при введении окиси цинка, кварцевого песка и сажи в эпоксидную смолу; кварцевого песка, древесной муки, маршалита, гипса — в полиэфирную и диметилрезорциновую смолы [108]; двуокиси титана и сажи — в полиэфиракрилаты [94], алкидные и меламиноалкидные покрытия. Снижение внутренних напряжений наблюдали при введении окиси цинка в полиэфиракрилаты [94], окиси свинца и хрома — в полиэтилен [119]. Модификация наполнителей поверхностно-активными веществами дает возможность в ряде случаев снизить внутренние напряжения в наполненных полимерах [118, 120—123, 128].

Существенное влияние на внутренние напряжения оказывает степень кристалличности полимера [129], а также влажность окружающей среды [104, 117, 120, 130—132]. Например, в атмосфере 98—100%-ной влажности внутренние напряжения в поливинилхлориде падают до нуля. Эти изменения в данном случае необратимы, поскольку происходит отслаивание покрытия от подложки. Пластифицирующее действие воды было обнаружено также на покрытиях из поливинилового спирта, алкидных и эпоксидных смол и на эпоксидно-полиамидных покрытиях.

В пленке эпоксидного компаунда в атмосфере 98—100%-ной влажности внутренние напряжения не только снижаются, но и меняют знак на обратный, т. е. вместо напряжений растяжения появляются напряжения сжатия. Высушивание образцов над серной кислотой приводит к восстановлению исходных растягивающих напряжений. Введение наполнителя в ПВХ (окиси цинка, алюминиевой пудры) уменьшает влияние влаги на внутренние напряжения.

В процессе теплового старения полимерных покрытий, сопровождающегося снижением эластичности и ростом модуля упругости полимера, происходит увеличение внутренних напряжений [82, 133, 134]. В итоге внутренние напряжения, достигнув критического значения, могут вызвать растрескивание покрытий или их самопроизвольное отслаивание [82, 133]. Внутренние напряжения действуют против сил молекулярного сцепления (когезии), а также против адгезионных сил. Поэтому их можно приравнять длительно действующей нагрузке [108, 135]. В этих условиях растрескивание полимера может быть вызвано напряжением, составляющим 15—50% мгновенного разрывного напряжения [136, 137]; наличие внутренних напряжений — одна из основных причин разрушения полимерных покрытий [95, 101, 135—137]. Чем выше внутренние напряжения, тем меньше сопротивление старению полимерного покрытия, связующего, адгезива.

Существует достаточно четкая зависимость внутренних напряжений от адгезионной прочности [92, 99, 100, 120, 122, 125, 126, 136—145, 238, 286, 287]. Иногда наблюдают симбатное повышение внутренних напряжений с увеличением адгезионной прочности [122, 126, 140]. Такая зависимость, например, отмечается при введении наполнителя в полиэтиленовые покрытия на металлах. Однако наиболее типичная зависимость адгезионной прочности от внутренних напряжений имеет антибатный характер: нарастание внутренних напряжений сопровождается снижением адгезионной прочности, и наоборот. Было показано [113], что изменение состава растворителя в лаке на основе поливинилформальдегида приводит к немонотонному изменению внутренних напряжений и адгезии к алюминию: максимальному значению адгезионной прочности соответствует минимальное значение внутренних напряжений (рис. IV.22). Антибатная связь между адгезионной

прочностью и внутренними напряжениями обнаружена [145] для электроизоляционных лаков различной химической природы (рис. IV.23). Особенно четко зависимость внутренних напряжений от адгезии проявляется при старении. При термическом старении различных адгезионных соединений адгезионная прочность, как правило, снижается, а внутренние напряжения возрастают [134, 137], причем по абсолютным значениям изменения этих характеристик весьма существенны. Кроме того, особенно четко выявляется антибатность (рис. IV.24) изменения этих характеристик.

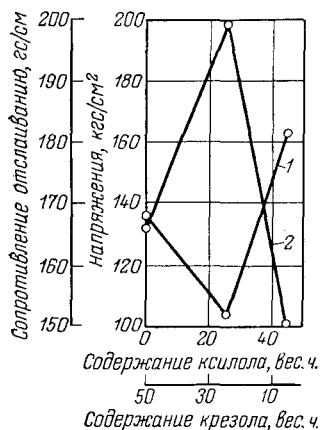


Рис. IV.22. Зависимость внутренних напряжений (1) и сопротивления расслаиванию в системе пленка — фольга (2) от состава растворителя.

Рассмотренные выше закономерности возникновения внутренних напряжений в полимерных покрытиях, факторы, влияющие на эти напряжения,

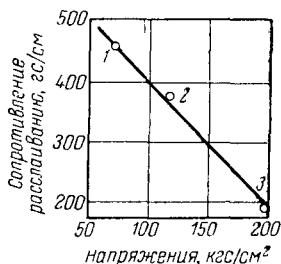


Рис. IV.23. Корреляция внутренних напряжений и сопротивления расслаиванию для полиэфирного (1), полиэфиримидного (2) и полиимидного (3) лаков.

а также зависимость внутренних напряжений от адгезионной прочности остаются справедливыми и для клеевых соединений, когда адгезив находится между двумя поверхностями. И в этом случае внутренние напряжения вызываются усадочными явлениями в слое адгезива [23, 66, 146], а также различиями в коэффициентах термического линейного расширения. Однако наличие двух твердых поверхностей усиливает влияние этих факторов и вызывает дополнительные затруднения в развитии релаксационных процессов, поэтому по абсолютному значению внутренние напряжения в клеевых слоях оказываются больше, чем в покрытиях [97, 142]. Распределение внутренних напряжений в клеевых соединениях и их абсолютное значение рассмотрено в ряде работ [147—156, 200]. В работах Бикермана [1, 2] предложено выражение, связывающее прочность клеевого соединения  $A$  с прочностью адгезива — его молекулярной когезии  $K$  и остаточными напряжениями в слое адгезива  $\sigma_0$ :

$$A = \frac{1}{\alpha} \left( \frac{K}{\beta} - \sigma_0 \right) \quad (IV.2)$$

где  $\alpha$  — коэффициент концентрации напряжений, обусловленный различием в механических свойствах адгезива и субстрата;  $\beta$  — коэффициент концентрации напряжений, обусловленный микроскопической неоднородностью.

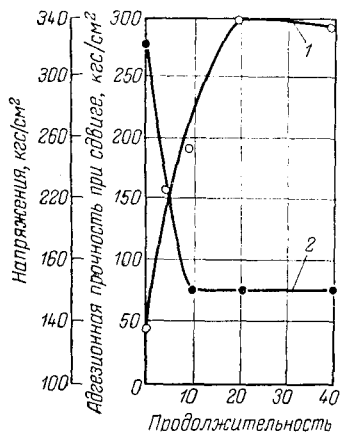
Выражение (IV.2) очень напоминает предложенное Бикерманом уравнение для когезионной прочности адгезива:

$$P = K/\beta - \sigma_0 \quad (IV.3)$$

Специфично влияние влаги на адгезионные соединения. С одной стороны, при увлажнении происходит пластификация многих полимеров, что способствует протеканию релаксационных процессов.

Снижение внутренних напряжений при увлажнении покрытий — пример проявления этого эффекта. Пластифицирующий эффект проявляется иногда при увлажнении монолитных тел. Например, набухание наружных слоев полимера, сопровождающееся релаксацией напряжений, приводит вначале к повышению прочности [62, 63]. Описано [271, 272] аномальное повышение прочности резины при их взаимодействии с водой. Объяснение этого явления авторы видят в структурных изменениях эластомера в слоях, прилегающих к микродефектам вследствие ориентации под действием распорных напряжений, вызванных поглощением влаги.

Рис. IV.24. Зависимость внутренних напряжений (1) и адгезионной прочности (2) в системе пленка полиэфирциануратного эмаль-лака—металл от продолжительности старения при 220 °С (в сутках).



Иногда при увлажнении повышается и прочность адгезионных соединений [57, 157, 158]. Авторы работы [275] наблюдали повышение прочности клеевого соединения алюминия при выдержке образцов в течение 2—8 суток в метаноле, что они объяснили снятием внутренних напряжений. Однако для большинства адгезионных соединений действие влаги приводит к отрицательным последствиям [265—269, 273, 278—282], но иногда снижение адгезионной прочности имеет обратимый характер. Причины снижения адгезионной прочности во влажной среде весьма разнообразны, но одна из основных связана с действием так называемых влажностных напряжений. Напряжения в клеевых соединениях, вызванные поглощением влаги из окружающей среды, могут по абсолютному значению превосходить собственные напряжения [57]. Ограничение деформации клеевой пленки при набухании или усушке клея или склеиваемых материалов — основная причина влажностных напряжений. Поскольку скорость увлажнения адгезива определяется коэффициентом диффузии, а это процесс

весьма длительный, наблюдается резко выраженная неоднородность распределения влажностных напряжений. В клеевом соединении могут одновременно действовать даже напряжения противоположных знаков [57, с. 55]. Особенно велика роль влажностных напряжений в клеевых соединениях древесины [23, 57, 159], поскольку в данном случае действию влаги в значительной степени подвержен и субстрат. Отрицательное влияние влаги на адгезионные соединения связано не только с влажностными напряжениями. Замораживание увлажненных соединений сопровождается значительным изменением линейных размеров и возникновением механокриолитических эффектов, приводящих к разрыву адгезионных и когезионных связей. Кроме того, вода способна к

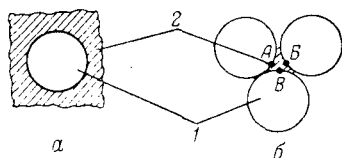


Рис. IV.25. Схема распределения волокон (1) в связующем (2):

а — одиночное волокно; б — соприкасающиеся волокна.

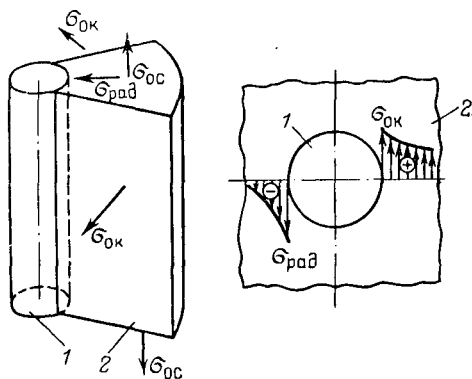


Рис. IV.26. Составляющие нормальных напряжений в системе волокон (1) — связующее (2):  $\sigma_{ос}$ ,  $\sigma_{рад}$ ,  $\sigma_{ок}$  — осевые, радиальные и тангенциальные напряжения.

взаимодействию с функциональными группами адгезива и субстрата на границе раздела фаз. Происходит адсорбция воды на межфазной поверхности и замещение связей адгезив — субстрат связями вода — субстрат [278]. Развитие этих процессов на межфазной поверхности облегчено тем, что соединение находится в напряженном состоянии. Именно в этом состоянии для твердых тел особенно опасны поверхностно-активные вещества [62, 160, 162], к которым в данном случае можно отнести и воду [57]. Иногда уменьшение адгезионной прочности под действием влаги связано с образованием на границе раздела низкомолекулярных продуктов деструкции [58, с. 267; 282].

Большое число исследований посвящено внутренним напряжениям в различных слоистых пластиках, материалах, упрочненных волокнами, главным образом в стеклопластиках [162—167; 168, с. 210; 169; 170, с. 76; 171—173; 174, с. 129; 175—184]. В материалах, упрочненных ориентированными волокнами, возможны два предельных случая расположения волокон [76, с. 126]: волокно полностью окружено материалом связующего (рис. IV.25, а) и волокна, соприкасясь, образуют замкнутый объем,

в котором расположено связующее (рис. IV.25, б). В этих системах возникают нормальные и касательные напряжения. Нормальные напряжения, в свою очередь, можно разделить на аксиальные (осевые), тангенциальные (окружные) и радиальные. Для образца первого типа (рис. IV.25, а) составляющие нормальных напряжений в полимере представлены на рис. IV.26. Радиальные напряжения вызывают сжатие обоих компонентов системы, осевые напряжения вызывают сжатие волокна. Эти же напряжения, а также окружные вызывают растяжение полимера. Радиальные напряжения сжатия, достигающие максимального значения на межфазной поверхности, являются источником контактного давления и осуществляют передачу усилий в композиционном материале по фрикционному механизму. Таким образом, эти напряжения в образцах первого типа (рис. IV.25, а) «работают в паре» с адгезионными силами. Иногда для преодоления фрикционных сил требуется нагрузка, составляющая 70—95% усилия разрушения адгезионной связи [76, с. 141]. Однако имеются данные и о другом соотношении этих характеристик [186]. Сила трения, вызванная контактным давлением, составляет, по данным других авторов, 10—30% адгезионной прочности.

В некоторых работах подробно рассматривается вопрос о влиянии контактного давления, вызванного усадкой полимера, на значение адгезионной прочности [187], а также возможность усиления композиционных материалов этими напряжениями [188]. Однако, учитывая положительную роль некоторых составляющих внутренних напряжений (например, радиальных усадочных напряжений в стеклопластиках), не следует забывать и о действии других составляющих и их отрицательной роли. Кроме нормальных напряжений в полимерном связующем развиваются и касательные напряжения. Составляющие касательных напряжений концентрируются на границах раздела фаз [97, 177] или на концах армирующих элементов — волокон [164, 167, 171, 172]. Эффект «скалывания» на границе раздела фаз, вызванный концентрацией касательных напряжений противоположного знака в компонентах системы, является одной из основных причин расслаивания композиции. Кроме того, следует помнить, что осевые растягивающие напряжения, «работающие» в итоге против адгезионных сил, по абсолютному значению много больше радиальных [177, 189]. Поэтому положительный эффект, возникающий за счет радиальной составляющей внутренних напряжений, в реальных условиях может быть перекрыт отрицательным эффектом действия сдвиговых напряжений.

В образцах, содержащих много волокон, в отличие от образца с одиночным армирующим волокном (см. рис. IV.25, а) проявляется эффект взаимного влияния близко расположенных волокон, и в результате распределение напряжений существенно изменяется [174]. В образцах, содержащих много волокон, все составляющие нормальных напряжений (осевые, радиальные и окруж-

ные) «работают» против адгезионных сил. Полимерное связующее, заключенное в объеме между соприкасающимися волокнами, находится в сложнапряженном состоянии, причем испытывает трехосное растяжение [78]. Радиальная составляющая стремится оторвать связующее от поверхности волокон, максимального значения эти напряжения отрыва достигают в точках *A*, *B* и *B* (см. рис. IV.25, б). Особенно четко этот эффект проявляется при анализе поперечного среза модельного образца в поляризованном свете (рис. IV.27, см. вклейку). Концентрация изохром выявляет наиболее напряженные участки системы.

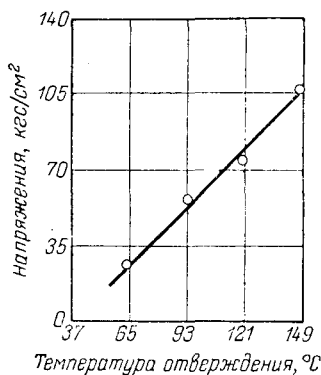


Рис. IV.28. Зависимость внутренних напряжений в эпоксидном связующем от температуры отверждения [158].

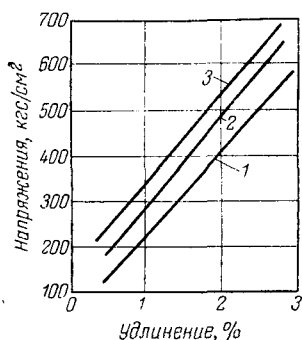


Рис. IV.29. Зависимость напряжений в пленках эмаль-лаков от удлинения провода:

1 — полиэфирный эмаль-лак; 2 — полиэфиримидный эмаль-лак; 3 — полиимидный эмаль-лак.

Многие авторы считают, что основной вклад в значение внутренних напряжений в армированных материалах, в том числе и в стеклопластиках, вносят термические напряжения [174, 180, 190]. На рис. IV.28 приведена зависимость осевых растягивающих напряжений в эпоксидном связующем от температуры отверждения [76]. Эти результаты получены на модели, представляющей собой стеклянную трубку, заполненную связующим (имитировалась система, изображенная на рис. IV.25, б). Авторы работы [191] использовали в качестве армирующего элемента проволоочный тензодатчик и нашли, что термические напряжения превосходят усадочные в 1,5—3,5 раза в случае полиэфирмалеиновой смолы и в 10—16 раз в случае эпоксидной. Собственные напряжения в стеклопластиках в отличие от термических изучены значительно меньше, хотя роль этих напряжений также несомненна. Показано [185, 191], что на значение внутренних напряжений в стеклопластиках оказывают влияния аппреты, применяемые для обработки наполнителя. В целом можно отметить, что те факторы, которые влияют на величину собственных внутренних



них напряжений в полимерных покрытиях и клеевых соединениях, проявляются и играют большую роль в стеклопластиках [101]. Характерно в этом отношении действие влаги. С одной стороны, увлажнение стеклопластиков сопровождается пластифицирующим эффектом, приводящим иногда к повышению прочности, уменьшению разброса показателей [192, 193], с другой, — увлажнение, особенно длительное, приводит к существенному снижению прочностных показателей стеклопластиков [168, 194, 268—270, 274, 275]. Повышение интенсивности взаимодействия связующего со стеклянным волокном имеет целью, в частности, достижение более высокой водостойкости стеклопластиков (см. гл. VIII).

В общем, за редким исключением, в стеклопластиках, слоистых пластиках и других подобных системах рост внутренних напряжений вызывает снижение адгезии связующего к наполнителю. Поскольку между адгезией связующего к наполнителю и прочностными свойствами этих систем имеется самая непосредственная связь (см. гл. VIII), повышение внутренних напряжений в стеклопластиках, а также в других армированных материалах снижает их прочностные характеристики, понижает их долговечность и стабильность.

При эксплуатации различных адгезионных соединений к внутренним напряжениям, возникающим в процессе их формирования, добавляются напряжения, вызванные действием внешних сил. Особенно велика роль этих напряжений в различных клеевых соединениях и конструкциях, а также в композиционных материалах (слоистых пластиках, резиноканевых изделиях, стеклопластиках и т. п.), работающих под нагрузкой. В ряде случаев и полимерные покрытия, не несущие, как правило, нагрузки, подвергаются действию внешних усилий. Деформация металлических листов, плакированных полимерами, различных двуслойных и многослойных материалов сопровождается появлением в слое полимера напряжений растяжения и сжатия, иногда весьма значительных по абсолютному значению. В качестве примера, иллюстрирующего возможность развития больших дополнительных напряжений в полимерном покрытии под действием внешней силы, служит эмаль-провод — металлическая жила, покрытая слоем полимера.

Непосредственно в процессе эмалирования, а также на последующих стадиях обработки эмаль-провода подвергаются растяжению на 10—15%. Была сделана попытка [145, 195, 196] оценить значение напряжений, возникающих в пленках эмаль-лаков при растяжении провода; был применен поляризационно-оптический метод, поскольку пленки исследуемых эмаль-лаков оптически чувствительны: под действием напряжений в них возникает эффект двойного лучепреломления. Эффект двойного лучепреломления может быть вызван и ориентацией пленки в процессе растяжения. Однако в нашем случае влияние ориентации, очевидно, невелико,

так как изучаемые полимеры обладают либо сетчатой структурой (полиэфир и полиэфиримид), либо линейной, состоящей из жестких и громоздких фрагментов (полиимид). Для установления зависимости между двойным лучепреломлением в пленке полимера на медной жиле и напряжением предварительно с помощью свободных пленок, снятых с подложек, были построены калибровочные графики в координатах напряжение — двойное лучепреломление. Пользуясь этими данными и определив экспериментально зависимость двойного лучепреломления в пленке лака на жиле от удлинения провода, нашли зависимость напряжений в пленках эмаль-лаков от растяжения провода (рис. IV.29). Значения напряжений в пленках эмаль-лаков на нерастянутых проводах, найденные экстраполяцией зависимости напряжение — удлинение к нулевому значению удлинения, по порядку величин оказались близкими к результатам, полученным консольным методом. Так, в пленке полиимидного лака на проводе при нулевом удлинении напряжения составляют  $150 \text{ кгс/см}^2$ , а консольный метод измерения внутренних напряжений дал значение около  $180 \text{ кгс/см}^2$ . При использовании полиэфирного лака получаем соответственно  $45$  и  $70 \text{ кгс/см}^2$ .

Из данных, приведенных на рис. IV.29, следует, что уже при незначительном растяжении эмаль-провода [в пленке покрытия возникают напряжения, в несколько раз превосходящие те внутренние напряжения, которые возникли в процессе пленкообразования.

Кроме растяжения наиболее типичным видом деформации эмаль-проводов является изгиб, при котором пленка полимерного покрытия испытывает сложное напряжение (рис. IV.30): в зоне *АВВГД* — растяжение, а в зоне *ДЕЖЗА* — сжатие. Эти две зоны разделяются нейтральной линией, в области которой деформация отсутствует. На рис. IV.31 (см. вклейку) приведена фотография в отраженном поляризованном свете образца изогнутого эмаль-провода (зона *ЗАВ*). Чередующиеся полосы — изохромы — расположены циклами (желтая, красная, зеленая) симметрично по обе стороны от нейтральной линии. Обычно такая картина возникает при изгибе балки из оптически активного материала [197]. Чем сильнее изгиб, тем уже изохромы и тем чаще они расположены.

Выше мы неоднократно отмечали, что внутренние напряжения в адгезионных соединениях распределяются неравномерно. Напомним, что здесь прежде всего имеется в виду краевой эффект, возникающий как в покрытиях, так и в клеевых соединениях.

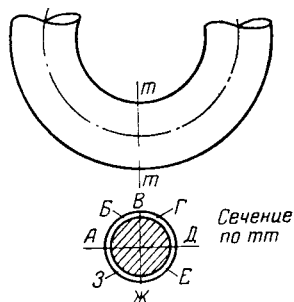


Рис. IV.30. Схема изгиба эмаль-провода.

В стеклопластике значительная концентрация напряжений наблюдается на концах волокон наполнителя. В адгезионных соединениях, находящихся под нагрузкой, а также в образцах для определения адгезионной прочности эта неоднородность в распределении напряжений усугубляется. На рис. IV.32 показаны склеенные встык образцы для измерения адгезии методом нормального отрыва (см. гл. V), и приведена микрофотография участка клеевого слоя в поляризованном свете. Видна концентрация напряжений по краям соединения, и особенно в углах. Краевой эффект, возникающий в адгезионных соединениях, существенно влияет на адгезионную прочность. Например, отсутствует пропорцио-

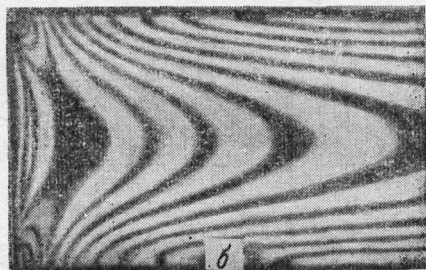
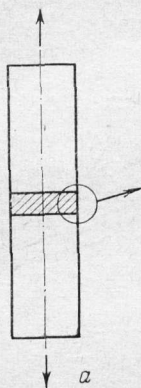


Рис. IV.32. Схема соединения встык клеевого соединения для измерения адгезионной прочности (a) и снимок в поляризованном свете участка клеевого слоя (b).

нальность между нагрузкой и площадью адгезионного соединения. На рис. IV.33 приведены данные о нормальном отрыве стальных цилиндров, склеенных встык эпоксидно-полиэфирноуретановым компаундом [198]. Экстремальный характер полученной зависимости вызван, по-видимому, одновременным действием масштабного фактора и краевого эффекта. Так как сопротивление отрыву склеенных торцами цилиндров подчиняется [199—201] статистической теории прочности, значения адгезионной прочности (в данном случае — усилие отрыва, отнесенное к единице площади) оказываются для цилиндров большего диаметра меньше, чем для цилиндров меньшего диаметра. Таким образом, вероятность появления опасных дефектов с увеличением площади контакта возрастает. Что касается краевого эффекта, то его роль, очевидно, тем значительнее, чем больше отношение периметра образца к площади контакта. Это отношение возрастает с уменьшением диаметра склеиваемых цилиндров, соответственно повышается и влияние краевого эффекта. Поскольку масштабный фактор и крайевой эффект при изменении площади клеевого соединения оказывают противоположное влияние, зависимость адгезион-

ной прочности от площади контакта описывается немонотонной кривой.

При испытании соединений внахлестку также возникают неоднородные напряжения (рис. IV.34). Результатом краевого эф-

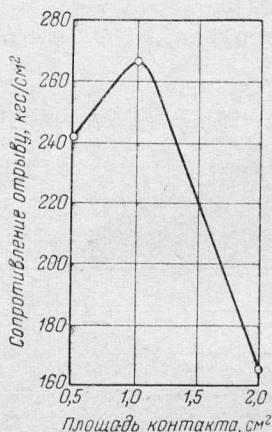


Рис. IV.33. Зависимость сопротивления отрыву стальных цилиндров, склеенных эпоксидно-полиэфируретановым компаундом, от площади контакта [198].

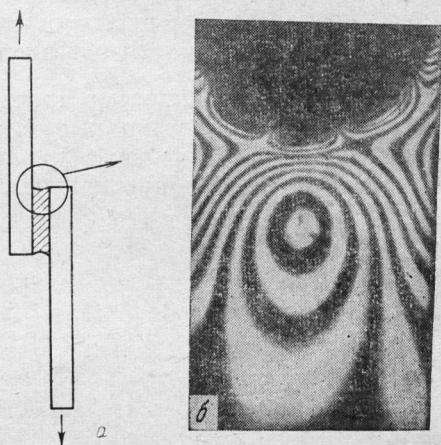


Рис. IV.34. Схема соединения внахлестку для измерения адгезионной прочности (а) и снимок в поляризованном свете участка клеевого слоя (б).

фекта в данном случае является отсутствие пропорциональности между разрушающим усилием и геометрическими размерами, в частности длиной нахлестки (рис. IV.35). Если вместо образцов

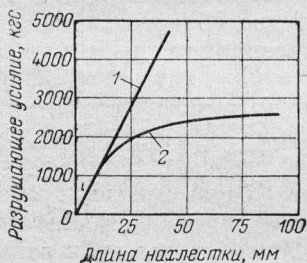


Рис. IV.35. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости разрушающего усилия при сдвиге клеевых соединений внахлестку от длины нахлеста [59].



Рис. IV.36. Зависимость предела прочности при сдвиге клеевого соединения от длины нахлестки для образцов с прямыми (1) и скошенными (2) кромками [210].

обычной формы при испытании соединения внахлестку использовать образцы со скошенными кромками, концентрация напряжений уменьшается, и это приводит к значительному повышению

прочности соединения (рис. IV.36). Распределение напряжений в различных клеевых соединениях и их влияние на адгезионную прочность рассмотрены во многих работах [57, 99, 202—210, 261, 262].

### Особенности температурно-временной зависимости прочности адгезионных соединений

Характерной особенностью прочности адгезионных соединений является достаточно четко выраженная скоростная (временная) зависимость этой величины: с увеличением скорости нагружения возрастает предел сопротивления разрушению (рис. IV.37).

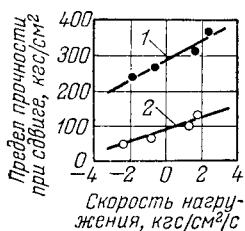


Рис. IV.37. Зависимость предела прочности при сдвиге в системах БФ-4 — стеклянное волокно (1) и БФ-6 — стеклянное волокно (2) от скорости нагружения  $\Delta$  [211].

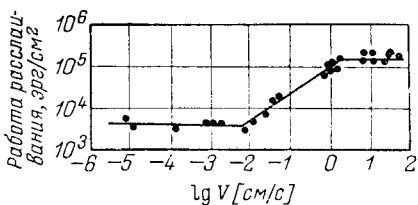


Рис. IV.38. Зависимость работы расщепления в системе гуттаперча — сталь от скорости расщепления (V) [213].

Иногда [42, 212, 213] наблюдают более сложную зависимость адгезионной прочности от скорости нагружения (рис. IV.38). Кроме области с четко выраженной пропорциональностью адгезионной прочности и скорости имеются две области (при малых и больших скоростях), в которых адгезионная прочность постоянна.

Другой особенностью адгезионной прочности является ее зависимость от температуры. С повышением температуры прочность адгезионного соединения обычно снижается, но в ряде случаев это происходит немонотонно. Характерные примеры подобных немонотонных зависимостей адгезионная прочность — температура приведены на рис. IV.39. При анализе этих закономерностей, так же как и при анализе скоростной зависимости прочности, следует исходить из представлений о температурной зависимости прочности твердых тел, и в том числе полимеров. Напомним, что кинетический подход в сочетании с термофлуктуационным механизмом разрушения, впервые сформулированный Сmealем [263] и Александровым [264] и развитый затем в работах Журкова, Бартенева, Гуля и других исследователей, позволил раскрыть многие особенности процесса разрушения твердых тел [62, с. 44; 63, с. 199; 135; 216—224; 225, с. 228, 285]. Такой

подход дает возможность объяснить зависимость прочности материалов от продолжительности действия напряжения, вызывающего разрушение [218—220], и, следовательно, от скорости деформации [63, с. 207]. Чем выше скорость деформации, тем меньше вероятность преодоления связей между элементами структуры и, следовательно, тем больше должно быть разрушающее напряжение. Прочность быстро разорванных образцов, как правило, оказывается выше прочности образцов, разорванных медленно. Эта закономерность характерна и для хрупкого, и для пластического разрушения.

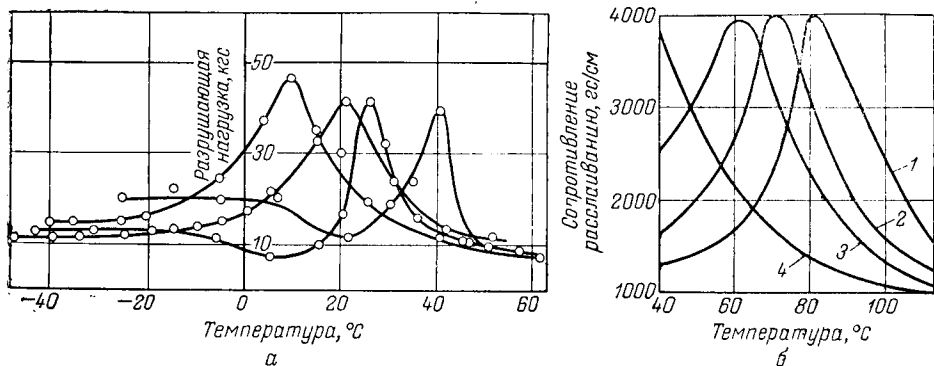


Рис. IV.39. Зависимость адгезионной прочности от температуры испытания и содержания пластификатора в адгезиве:

а — система поливинилацетат — стекло [214] (1 — чистый поливинилацетат; 2 — 9,1% дибутилфталата; 3 — 16,7% дибутилфталата; 4 — 23,1% дибутилфталата); б — система полиметилметакрилат — сталь [215] (1 — чистый полиметилметакрилат; 2 — 10% бензилбутилфталата; 3 — 20% бензилбутилфталата; 4 — 30% бензилбутилфталата).

Известны, однако, отклонения от указанной зависимости. Прежде всего это относится к испытаниям эластомеров при больших скоростях деформации: прочность с увеличением скорости деформации изменяется немонотонно [63, с. 207]. Некоторые эластомеры в процессе деформации кристаллизуются, и именно это обстоятельство объясняет причину аномальной скоростной зависимости прочности, поскольку кристаллизация изменяет степень ориентации и упрочнения материала в зоне разрыва. Снижение разрывного напряжения в области высоких скоростей деформации вызвано, как правило, тем, что материал теряет способность к вытяжке и ориентации [63].

При разрыве различных тел, в том числе полимеров, значительная доля работы затрачивается на деформацию материала. Было показано [226], что при разрыве полиметилметакрилата интерференционная окраска в напряженных участках охватывает слой, простирающийся на глубину около 7000 Å. Работа, затрачиваемая на разрыв химических связей и создание новой

поверхности, составляет в этом случае всего несколько процентов от общей энергии разрушения. Другие исследования подтвердили наличие существенной деформации в зоне разрыва при разрушении полимерных материалов [227—230]. Итак, соотношение скоростей процессов релаксации и деформации определяет характер скоростной зависимости прочности различных твердых тел.

Как известно, разрушение полимеров происходит не только под действием нагрузки, но и в значительной степени в результате теплового движения кинетических единиц, например сегментов макромолекул. Вследствие флуктуации тепловой энергии происходит разрушение связей, обеспечивающих прочность материала [225, с. 228], а деформирующее напряжение существенно уменьшает энергетический барьер и этим способствует разрушению [220]. Следовательно, в общем, с повышением температуры прочность должна монотонно снижаться.

Однако температурная зависимость прочности полимеров в некоторых случаях имеет экстремальный характер [63, с. 199], особенно для систем с явно выраженной неоднородностью напряжений. Например, аномалии наблюдаются при растяжении кристаллических полимеров [231], полимеров, способных кристаллизоваться при растяжении, полимеров с наполнителями [221, 232, 233]. Экстремальная зависимость прочности от температуры характерна и для резин с надрезом в области температур выше температуры хрупкого разрушения [234]. При изучении температурной зависимости сопротивления резин раздиру максимум сопротивления наблюдается в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние [235]. Экстремальная температурная зависимость прочности обусловлена релаксационными характеристиками материалов. В результате релаксационных процессов, развивающихся в напряженном теле, может произойти рассасывание опасных напряжений, что остановит рост трещины, и в некотором температурном интервале может наступить упрочнение материала. Однако затем при температуре выше температуры стеклования вновь наблюдается снижение прочности с повышением температуры.

Все перечисленные особенности температурно-временной зависимости прочности полимеров с полным основанием можно распространить на адгезионные системы, имеющие в качестве одного из компонентов полимер, и с этих позиций рассматривать температурно-временную зависимость адгезионной прочности [9, с. 67]. При разрушении адгезионных соединений происходит не только разрыв адгезионных связей (при адгезионном характере разрушения), но и значительная деформация адгезива (а в ряде случаев и субстрата) в зоне разрыва [72].

Уместно напомнить о так называемой электрорелаксационной теории адгезии, согласно которой работа разрушения адгезионного соединения затрачивается на разрыв молекулярных связей и на деформацию компонентов адгезионного соединения [72; 328,

с. 244]. Расчеты показывают [72, 328—330], что при расслаивании некоторых комбинированных материалов на основе каучуков 65—85% работы затрачивается на деформацию. Естественно, что чем выше скорость деформации адгезионного соединения, тем более высокий потенциальный барьер необходимо преодолеть при его разрушении, т. е. тем выше предел прочности адгезионного соединения. Температурная зависимость адгезионной прочности, так же как и температурная зависимость прочности полимеров, связана прежде всего с релаксационными процессами в полимере.

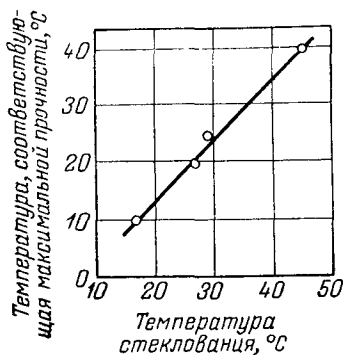


Рис. IV.40. Корреляция между температурой стеклования смесей поливинилацетат — дибутилфталат и температурой, соответствующей максимальной прочности клеевого шва в системе стекло — поливинилацетат — стекло [214].

Наблюдаемые на кривых (см. рис. IV.39) максимумы находятся в области температуры стеклования адгезива. Введение пласти-

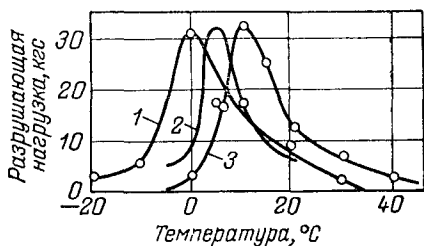


Рис. IV.41. Зависимость прочности клеевого шва от температуры испытания в системе стекло — поливинилацетат — стекло при различных скоростях нагружения [214]:

1 — 0,125 кгс/с; 2 — 0,33 кгс/с; 3 — 0,845 кгс/с.

фикатора сдвигает температуру стеклования адгезива в область более низких температур. Поэтому максимум на кривых адгезионной прочности — температура с увеличением количества пластификатора смещается (рис. IV.39). Между температурой стеклования адгезива и температурой, при которой наблюдается максимум адгезионной прочности, наблюдается прямая пропорциональность (рис. IV.40). Повышение скорости разрушения оказывает действие, противоположное эффекту введения пластификатора, и влечет за собой сдвиг максимума на кривой температурной зависимости прочности в область более высоких температур (рис. IV.41). В случае кристаллических полимеров на кривой температурной зависимости адгезии имеется два максимума: первый, так же как и для аморфных адгезивов, в области температуры стеклования, а второй — в области температуры плавления [236, 237].

Экстремальный характер температурной зависимости адгезионной прочности, так же как экстремальный характер прочности полимеров, проявляется особенно четко при повышенной концентрации



напряжений. На рис. IV.42 приведены температурные зависимости прочности клеевых соединений металла. При использовании более эластичного полиуретанового клея с повышением температуры наблюдается монотонное снижение адгезионной прочности, в то время как для более жесткого клея типа БФ кривая имеет четко выраженный максимум. Различные виды температурной зависимости адгезионной прочности могут быть получены даже в случае одного адгезива. Например, в системе полибутилметакрилат — сталь, сформированной при 150°C, наблюдается монотонное снижение адгезионной прочности с повышением температуры (рис. IV.43, кривая 1). В этой же системе, но

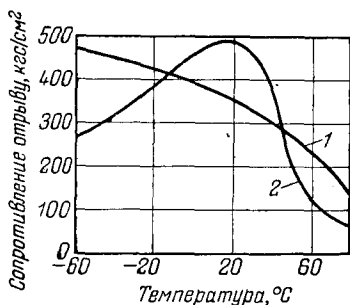


Рис. IV.42. Зависимость прочности клеевых соединений металла [206] (нормальный отрыв) от температуры на клее ПУ-2 (1) и БФ-2 (2).

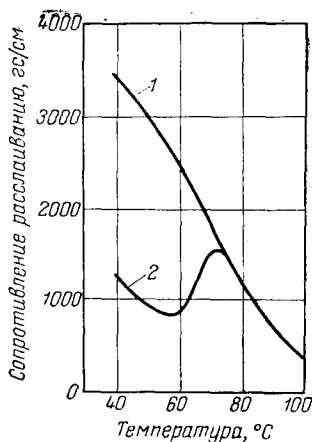


Рис. IV.43. Зависимость сопротивления отслаиванию в системе полибутилметакрилат — сталь [215] от температуры испытания для образцов, сформированных при 150 (1) и 100 °C (2).

сформированной при 100 °C, наблюдается экстремальная температурная зависимость адгезионной прочности (рис. IV.43, кривая 2), поскольку из-за недостаточно высокой температуры формирования в адгезионной системе было больше дефектов и напряжение при испытании было менее однородным. Поэтому возросла роль релаксационных процессов, что и привело к некоторому увеличению прочности в области температур 60—70 °C. При более высокой температуре обе кривые практически совпадают.

Итак, разрушение адгезионных соединений под нагрузкой сопровождается развитием деформационных процессов в слое адгезива, которые сопровождаются, в свою очередь, релаксационными явлениями. Поэтому в основе температурно-временной зависимости адгезионной прочности лежат релаксационные процессы, выраженные особенно четко вследствие полимерной природы адгезива и неоднородности поля напряжений в адгезионных соединениях.

Временная и температурно-временная зависимости адгезионной прочности были предметом многочисленных исследований [239—254]. Накопленный экспериментальный материал позволяет сделать достаточно обоснованный вывод о том, что прочность монолитных твердых тел, композиционных материалов и адгезионных соединений подчиняется общим закономерностям [9, с. 67; 57, с. 18; 63, с. 180]. Как известно, длительная прочность (долговечность) различных тел при постоянной температуре в зависимости от напряжения  $\sigma$  описывается экспоненциальным уравнением типа

$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma} \quad (IV.4)$$

где  $\tau$  — долговечность;  $A$  и  $\alpha$  — константы.

Показано [267], что в системе резина — металл скорость отслаивания  $\varepsilon$  (величина, обратная долговечности) зависит от отслаивающего напряжения  $\sigma$ , причем эта зависимость выражается уравнением, подобным экспоненциальному уравнению (IV.4):

$$\varepsilon = A'e^{\alpha'\sigma} \quad (IV.5)$$

где  $A'$  и  $\alpha'$  — константы.

Температурная зависимость прочности полимеров  $P$  упрощенно может быть представлена выражением

$$P = ke^{U/RT} \quad (IV.6)$$

где  $T$  — температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $U$  — кажущаяся энергия активации разрушения;  $k$  — константа.

По аналогии с этим выражением для адгезионной прочности  $A$  при отсутствии аномального температурного эффекта справедлива следующая зависимость [63, с. 180]:

$$A = k_1ve^{U_a/RT} \quad (IV.7)$$

где  $v$  — скорость расслаивания;  $U_a$  — кажущаяся энергия активации адгезионного разрушения;  $k_1$  — коэффициент, учитывающий природу адгезива и субстрата, а также факторы, действующие в процессе формирования адгезионного соединения.

Фундаментальная зависимость, связывающая долговечность материала под статической нагрузкой  $\tau$ , температуру испытания  $T$  и разрушающее напряжение  $\sigma$ , имеет вид [218—220]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U - \gamma\sigma}{kT} \quad (IV.8)$$

где  $\gamma$  — структурно-чувствительный параметр, отражающий изменение структуры;  $k$  — константа Больцмана;  $\tau_0$  — константа, составляющая  $10^{-12}$  с.

Имеются попытки проверить применимость подобной зависимости к адгезионным соединениям [57, с. 246; 255—257; 276; 277; 283]. В частности, было показано, что уравнение долговечности типа (IV.8) справедливо для адгезионных соединений:

зависимость адгезионной прочности в случае полиэтиленовых покрытий в координатах  $\lg \tau - \sigma$  описывается прямой (рис. IV.44). Показано [57], что сложноподвиженное состояние, характерное для большинства адгезионных соединений, влияет на их долговечность и усложняет зависимость между  $\tau$ ,  $\sigma$  и  $T$ . Поэтому уравнение температурно-временной зависимости прочности может быть представлено в виде [57, с. 248]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U - \gamma(\sigma + \sigma_0)}{kT} \quad (\text{IV.9})$$

где  $\sigma_0$  — внутренние (остаточные) напряжения в адгезиве.

Сравнение уравнений (IV.2) и (IV.3), (IV.4) и (IV.5), (IV.6) и (IV.7), (IV.8) и (IV.9) показывает, что закономерности разрушения адгезионных соединений аналогичны закономерностям когезионного разрушения. И это вполне логично, так как и адгезионная, и когезионная прочности обусловлены проявлением сил одной и той же природы — сил межмолекулярного и химического взаимодействия. Однако отсюда не следует, что проблемы адгезии вообще не существуют и что все проблемы прочности адгезионных соединений могут быть решены с позиций механики и сопротивления материалов. Прежде чем испытывать адгезионное соединение, изучать распределение напряжений, температурно-временные зависимости адгезионной прочности, необходимо создать это соединение. И вот здесь главенствующими становятся вопросы химического сродства, смачивания, адсорбции, активности функциональных групп, реологии, т. е.

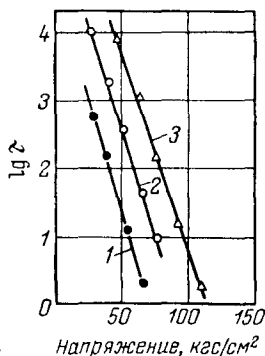


Рис. IV.44. Температурно-временная зависимость долговечности  $\tau$  полиэтиленовых покрытий [255] при 40 °C (1), 50 °C (2) и 60 °C (3).

функциональных групп, реологии, т. е. комплекс проблем химии и физики полимеров и поверхностных явлений. Не овладев искусством активного воздействия на эти процессы, нельзя рассчитывать на успешное решение проблем прочности адгезионных соединений.

### О некоторых особенностях деформации адгезионных соединений

Различные комбинированные и композиционные системы, представляющие собой адгезионное соединение двух или более различных материалов, находят широкое практическое применение, и механические характеристики этих материалов являются предметом многочисленных исследований [76, 168—170, 301—305]. При изучении свойств таких материалов часто используют так

называемое правило смесей, в соответствии с которым механические свойства комбинированных систем определяются соотношением компонентов и их характеристиками в исходном состоянии. Однако наблюдаются как отрицательные, так и положительные отклонения от этого правила. Разумеется, наибольший практический и теоретический интерес представляют исследования комбинированных материалов с необычными свойствами, например с повышенной прочностью или деформируемостью. Примерами таких необычных по свойствам комбинированных систем могут быть некоторые природные материалы: бамбук (целлюлоза, упрочненная окисью кремния), древесина (композиция целлюлозы с лигнином), кость (коллаген, армированный кристаллами апатита). Современные искусственные композиционные материалы по разнообразию и свойствам превосходят материалы, созданные природой, но они также представляют собой системы, состоящие из соединенных за счет адгезии разнородных компонентов.

Роль адгезионного взаимодействия в формировании свойств композиционного материала чрезвычайно велика и многогранна. Здесь мы коснемся только одной стороны проблемы — некоторых особенностей деформационных свойств комбинированных материалов, обусловленных адгезионным взаимодействием между компонентами. Приведем примеры аномальных свойств комбинированных материалов. Цилиндрические образцы из серебра, армированные стальной проволокой, обнаруживают способность к удлинению, в 2 раза превышающему расчетное [288, 289]. Композиция, состоящая из тонких слоев Ag и Cu или Pb и Zn, при растяжении гораздо прочнее любого из компонентов [288]. Механизм упрочнения объясняют блокировкой дислокаций у поверхности раздела [288]. Двуслойный пленочный материал из двух пленок полиэтилена, соединенных полиизобутиленом, имеет предел прочности при растяжении выше, чем одинарная пленка той же толщины [291, 292]. Эффект упрочнения в этом случае объясняют блокировкой опасных дефектов одного слоя бездефектными участками прилегающего второго слоя, приводящей к синхронной работе слоев материала и перераспределению напряжений [291—293, 390].

При изучении комбинированных материалов иногда удается не только исследовать свойства материала как единого целого, но и наблюдать за особенностями поведения отдельных компонентов. Так, стальные проволоочки, извлеченные из упоминавшихся выше серебряных цилиндров до деформации, разрушаются при растяжении с образованием шейки. В композиции они ведут себя иначе: шейка не образуется, а проволоочки только незначительно сужаются. Этот эффект стеснения деформации объясняют влиянием напряжений, развивающихся в композиции и препятствующих образованию шейки [288—290]. В дисперсионно-упрочненной системе [289] Fe—Ni—W удлинение частиц вольфрама перед разрушением композиции достигает 28%, в то время как даже

монокристаллы вольфрама имеют удлинение при разрыве всего 5—7%. Монокристаллы полиэтилена могут быть растянуты на подложке из майлара до 100%, а на подложке из витона — до нескольких сот процентов [13]. Предел текучести монокристаллов меди, покрытых тончайшим слоем цинка, в 2 раза выше, чем кристаллов без покрытия [294]. Во многих исследованиях отмечено повышение предела текучести металла в присутствии окисной пленки [295—298]. Обнаружено [299] повышение циклической прочности алюминиевого сплава, покрытого тонким слоем каучука. Характерные особенности были обнаружены при растяжении и других видах деформации эмаль-проводов [9, 196]. Этого вопроса мы уже касались выше.

Рассмотрим теперь деформацию системы более подробно. Эмаль-провод представляет собой металлическую (чаще всего медную) проволоку круглого (иногда прямоугольного) сечения, покрытую пленкой полимера, т. е. типичное адгезионное соединение пленки с подложкой. В качестве материала для пленок применяют терморезистивные полимеры или комбинации полимеров (олигомеров) [306]. Были изучены эмаль-провода круглого сечения диаметром 1—1,5 мм и толщиной пленки эмаль-лака 30—40 мкм. Пленкообразующими в исследованных эмаль-лаках являются полиэфир на основе диметилтерефталата, этиленгликоля, диэтиленгликоля и глицерина, а также композиции этих полиэфиров с олигомером на основе тримеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилметана (полиэфиримид) и с изоциануратом на основе толуилеидиизоцианата, заблокированного фенолом (полиэфирцианурат). Температура стеклования полиэфиров и полиэфирциануратов около 120 °С, а полиэфиримида около 150 °С [307]. Механические свойства пленок перечисленных лаков в исходном состоянии после их отделения от подложек (отделение проводили, обрабатывая системы разбавленными минеральными кислотами, что не приводило к изменению механических свойств пленок) приведены ниже:

	Полиэтилен- терефталат, модифициро- ванный глицерином (№ 1)	Полиэфир на основе диметилтере- фталата, этиленглико- ля и глице- рина произ- водства ФРГ (№ 2)	Полиэфир на основе диметилтере- фталата, этиленгли- коля и глице- рина оте- чественного производства (№ 3)	Поли- эфир- имид	Поли- эфир- циану- рат
Предел прочности при растя- жении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	725	675	595	890	716
Относительное удлинение при разрыве, % . . . . .	12,8	12,5	9,3	15,5	9,0
Остаточное удлинение, % . .	0	0,3	0	0,8	0

Из приведенных данных видно, что пленки исследованных лаков при растяжении деформируются незначительно. Удлинение при разрыве составляет 9—15% и имеет обратимый характер —

остаточная деформация практически отсутствует. Такое поведение типично для сшитых полимеров при температурах значительно ниже температуры стеклования.

В отличие от свободных пленок пленки на подложках деформируются совершенно иначе. Во-первых, эмаль-провода, т. е. системы пленка — подложка, могут быть растянуты на 45—50% без разрыва пленки. При удлинении более 45—50% происходит разрыв медной проволоки, поэтому истинную деформируемость пленки эмаль-лака измерить не удастся, но можно с уверенностью утверждать, что абсолютное значение деформируемости этой пленки на медной подложке больше 45—50%, т. е. в 4—5 раз превосходит разрывное удлинение свободных пленок. Во-вторых, при растяжении пленок совместно с подложкой возникает «задержанная» усадка, что легко обнаружить, отделив пленки от медного провода. После отделения от растянутой подложки пленка при комнатной температуре сокращается не полностью, и часть деформации остается «замороженной». Однако эта «замороженная» деформация при нагревании пленок до температуры стеклования исчезает, т. е. она обратима, что свидетельствует о ее высокоэластическом характере. Итак, при деформации пленки эмаль-лака совместно с подложкой возникает, как было впервые показано в работе [308], вынужденная высокоэластическая деформация (ВВЭД).

Появление ВВЭД в большинстве случаев наблюдается уже в самом начале процесса деформации системы пленка — подложка. Пленки, отделенные от растянутых подложек и имеющие «задержанную» усадку, при разрыве в свободном состоянии деформируются обратимо, причем значение разрывного удлинения деформированных пленок, как правило, мало отличается от соответствующей величины для исходных пленок. Таким образом, можно сделать вывод, что пленка, деформируемая совместно с подложкой, проявляет два различных вида деформации: обычную обратимую деформацию, характерную для сшитых полимеров в стеклообразном состоянии, и вынужденную высокоэластическую деформацию (ВВЭД), отличающуюся от деформации стеклообразных полимеров тем, что ВВЭД появляется уже на ранних стадиях растяжения системы пленка — подложка и реализуется только при наличии адгезионной связи пленки с подложкой. При отделении пленки от подложки механизм, обеспечивающий возникновение этой своеобразной ВВЭД, «выключается», и пленка, растягиваемая «в одиночку», деформируется по обычному механизму — обратимо. Следовательно, тот огромный «запас деформируемости», который обнаруживается при растяжении системы, обусловлен адгезионной связью пленки с подложкой.

Как уже было отмечено, при растяжении комбинированных систем происходит более равномерное распределение нагрузки, уменьшается вероятность разрыва по дефектам, так как дефектные зоны одного компонента блокируются бездефектными участками

другого. В результате пленка получает возможность сильнее деформироваться [9, 196, 308]. Однако обнаружение ВВЭД уже на ранних стадиях растяжения системы пленка — подложка заставляет предположить [309] наличие и другого механизма деформации этой системы. Возможно [302], прочная адгезионная связь при деформации комбинированной системы выполняет роль своеобразного «микроманипулятора», вовлекающего в область повышенной деформации чрезвычайно малые объемы. Вследствие этого возникает значительная локализация микронапряжений и как следствие этого появляются участки локальной ВВЭД (ЛВВЭД). Известно, что локализация деформации в микрообластях приводит к важным результатам. Так, высокая концентрация

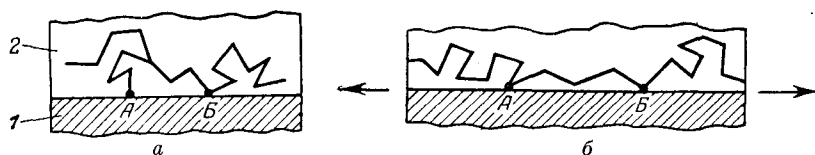


Рис. IV.45. Схема деформации системы пленка — подложка:

а — положение фрагмента макромолекулы в исходном состоянии; б — то же после деформации; 1 — подложка; 2 — пленка.

напряжений в полимерах, вызывая ориентацию, часто является источником не ослабления, а упрочнения материала [310]. Нечто подобное можно наблюдать и для других материалов. Например, если объем металла, в котором локализуется деформация, достаточно мал и может расположиться между соседними дислокациями, удастся зафиксировать чрезвычайно высокое сопротивление металла микродеформации, а воспринимаемая металлом нагрузка приближается к теоретической прочности [311].

На рис. IV.45 приведена схема, поясняющая, каким образом адгезионная связь с подложкой изменяет механизм деформации полимера. Предположим, что в точках А и В макромолекула оказалась фиксированной на поверхности субстрата достаточно прочными адгезионными силами. При незначительном общем растяжении системы участок макромолекулы между группами А и В может испытывать значительные локальные напряжения (рис. IV.45, б). В результате в микрообласти, ограниченной группами А и В, достигается предел ВВЭД и возникает ЛВВЭД. Поскольку адсорбированная макромолекула в свою очередь связана с другими макромолекулами сеткой физических и химических связей, эффект ЛВВЭД охватывает определенный объем полимерной пленки. В результате пленка после отделения от подложки обнаруживает «задержанную» усадку. Предложенная схема, разумеется, весьма условна, но она, на наш взгляд, отражает существо явления, многие детали которого можно конкретизировать. Так, учитывая особенности деформации металлов,

главным образом в области пластической деформации, можно более наглядно представить механизм возникновения участков повышенной деформируемости пленки полимера на металле. Известно, что в процессе пластической деформации на поверхности как монокристаллических, так и поликристаллических образцов появляются многочисленные искажения рельефа в виде линий скольжения, полос скольжения и сброса, следов двойникования и вторичного скольжения [312, 313]. Применяемая в нашем случае подложка подвергается волочению, вытяжке, изгибу. Поэтому очевидно, что на ее поверхности помимо текстуры, возникающей при волочении, могут присутствовать различные следы деформации в виде линий и полос, соизмеримых по длине с поперечными размерами образца и имеющих в сечении вид ступенек, валиков, канавок. Кроме характерной текстуры медной проволоки, возникшей при волочении, на поверхности металла после отделения пленки полимера можно обнаружить поперечную полосу скольжения в виде выступа (рис. IV.46, см. вклейку).

Возникновение подобных искажений рельефа под пленкой покрытия должно приводить, естественно, к появлению в пленке полимера локальных участков повышенной деформации. Схематически это явление изображено на рис. IV.47. Фрагмент макромолекулы в точках А и В закреплен на поверхности подложки адгезионными силами (рис. IV.47, а). Если линии скольжения или сброса, появление которых сопровождается развитием пластической деформации подложки, проходят между точками А и В, участок макромолекулы, заключенный между этими точками, испытывает значительную деформацию (рис. IV.47, б, в). На пути линии скольжения, имеющей значительную длину, оказывается огромное количество адгезионно прикрепленных к подложке областей макромолекул, в которых реализуется подобный механизм локальной деформации. Поэтому вслед за возникновением на поверхности подложки линии скольжения в пленке покрытия возникает полоса локальной деформации, что схематически показано на рис. IV.47, г (вид сверху). Это дает возможность

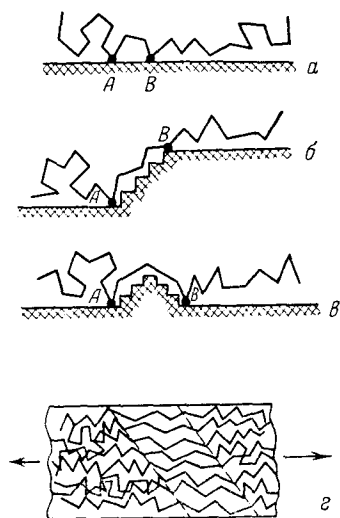


Рис. IV.47. Схема появления локальных участков повышенной деформации пленки при растяжении системы пленка — подложка:

а — фрагмент макромолекулы на подложке в исходном состоянии; б — положение фрагмента макромолекулы при появлении полосы скольжения и экструзии; в — полоса локальной деформации при растяжении системы пленка — подложка (вид сверху).



визуализировать возникновение локальных деформаций в пленке полимера при совместной деформации ее с подложкой с помощью микроанализа в поляризованном свете, поскольку изучаемые полимеры в деформированном состоянии характеризуются двойным лучепреломлением [145, 196].

Пленка, подвергнутая растяжению в свободном состоянии, имеет в проходящем поляризованном свете (за счет эффекта двойного лучепреломления) равномерную окраску — желтую, красную, зеленую (в зависимости от деформации). Пленка, деформированная на подложке, обнаруживает при анализе в отраженном поляризованном свете появление характерного узора из косых полос, имеющих

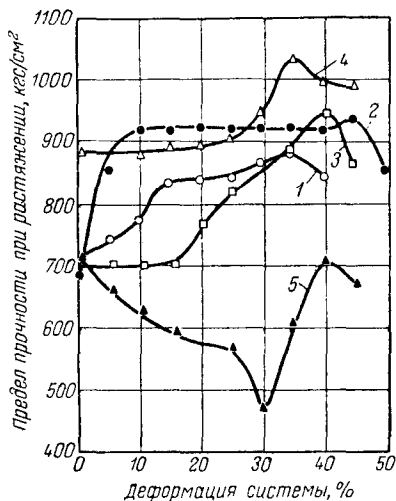


Рис. IV.49. Зависимость предела прочности при растяжении пленок полиэфира № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3), полиэфиримида (4) и полиэфирцианурата (5) от предварительной деформации системы пленка — подложка.

узор из косых полос, имеющих

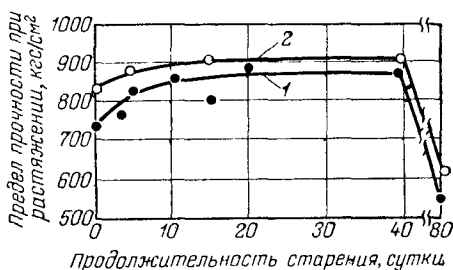


Рис. IV.50. Зависимость предела прочности при растяжении пленок полиэфира № 1 от продолжительности теплового старения при 180 °С в случае нерастянутых (1) и растянутых на 15% (2) образцов.

окраску, отличающуюся от окраски фона, и расположенных под углом по отношению к направлению действия силы (рис. IV.48, см. вклейку). Характерно, что окраска составляющих узор полос «опережает» окраску фона. Например, если цвет фона красный первого порядка [147] (разность хода 536—551 мкм), полосы имеют цвет зеленый и зеленовато-желтый второго порядка (разность хода 747 мкм). Если фон имеет зеленый цвет второго порядка, полосы окрашены в оранжево-красный цвет второго порядка (разность хода 998 мкм) (рис. IV.48). Приведенные данные свидетельствуют о том, что в зонах косых полос деформация оказывается выше, чем в остальных местах, т. е. налицо явная локализация деформации при растяжении системы пленка — подложка.

Итак, подвергаемая деформации система пленка полимера — металлическая подложка может рассматриваться как материал

с четко выраженной локализацией микронапряжений при одно-временном достаточно равномерном распределении напряжений в макромасштабе. Эти обстоятельства и приводят к отмеченным выше особенностям деформации системы пленка полимера — металлическая подложка. Следствием появления в пленке полимера при ее деформации совместно с подложкой вынужденной высокоэластической деформации являются ориентационные процессы и упрочнение пленки. Эффект ориентационного упрочнения пленки, деформированной на подложке, был впервые описан в работе [308]; дальнейшее исследование [309] показало его универсальность: пленки различных эмаль-лаков при деформации совместно с подложкой обнаруживают этот эффект (рис. IV.49).

Не следует забывать, что пленки исследованных эмаль-лаков имеют спитую структуру. Поэтому по мере растяжения системы пленка — подложка возможность ориентационного упрочнения в режиме ВВЭД сравнительно быстро исчерпывается, и прочность пленок, достигнув максимума, начинает уменьшаться (рис. IV.49). Подобное немонотонное изменение прочности при ориентационной вытяжке — явление типичное, оно неоднократно наблюдалось при ориентации волокнообразующих полимеров [314, 315]. Важной в практическом отношении особенностью пленок, деформированных совместно с подложками, является их устойчивость к тепловому старению. Оказалось, что свойства пленок, растянутых на подложках на 15%, т. е. на величину, превышающую разрывное удлинение свободных пленок, в течение всего периода старения не уступают свойствам нерастянутых пленок, а в некоторых случаях превосходят их (рис. IV.50).

В заключение отметим, что эффекты аномально высокой деформируемости пленки совместно с подложкой и повышение при этом механических характеристик выявляют, таким образом, потенциальные резервы адгезионных соединений и представляют не только теоретический, но и значительный практический интерес. Несомненно, это важно для самых различных комбинированных материалов. Можно ожидать проявления таких эффектов и в случае применения лакокрасочных и защитных покрытий на различных подложках и в системах, армированных разными материалами (например, в резинокордных конструкциях). Конечно, механизмы деформации адгезионных соединений могут различаться, но принципиально важным остается одно обстоятельство: «потенциальные возможности» работающих совместно материалов выявляются при наличии адгезионной связи между ними [308, 309].

### Электрические явления при разрушении адгезионных соединений

Представления о решающем влиянии двойного электрического слоя, возникающего на границе адгезив — субстрат, на прочность адгезионных соединений составляет основу электрической

теории адгезии [42, 316]. Следует отметить, что электрическая теория, а также возникшая на ее базе электронная [58], по существу, сближаются с молекулярной теорией в том отношении, что признают решающее значение молекулярного взаимодействия адгезива с субстратом и учитывают химизм этого взаимодействия [9]. Хотя роль двойных электрических слоев в создании прочных адгезионных соединений, несомненно, преувеличена [9], заслугой создателей электрической теории адгезии является систематическое изучение электрических явлений, сопровождающих разрушение адгезионных соединений. Именно электрическая теория адгезии в свое время привлекла внимание к электрическим явлениям, чем стимулировала развитие исследований в этой области и углубление представлений о механизме разрушения адгезионных соединений.

Вообще, электрические явления в ряде случаев возникают и при разрушении монолитных тел. Известно, например, что при разрыве однородных твердых тел могут возникнуть электрические поля [317, 318], вызывающие триболюминесценцию. Это явление объясняют свечением газа, заполняющего трещины, покрытые зарядами с большой поверхностной плотностью. При разрывах жидкости под действием ультразвука (кавитации) наблюдается люминесценция [319]. При разрушении на воздухе или в среднем вакууме диэлектриков можно наблюдать разряд поверхностных зарядов через газовый промежуток, а раскалывание в глубоком вакууме сопровождается электронной эмиссией [320, 321]. Работа разрушения зависит от скорости, а также от давления и природы газа, в котором происходит разрушение [321]. Эмиссия электронов протекает не только при разрушении, но и при деформации полимеров. Например, растяжение пленок гуттаперчи, сопровождаемое пластической деформацией, приводит к появлению сильной эмиссии электронов [322]. Вибрационно-механическое воздействие на полимеры также сопровождается эмиссией электронов [323]. Показано [324], что фотоэмиссия, возникающая при нагружении и разрушении полимеров, связана с процессами деструкции макромолекул. Образование свободных радикалов при деформации полимеров зарегистрировано с помощью метода ЭПР. Авторы этой работы предполагают, что люминесценция в момент разрыва химических связей обусловлена реакциями рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов, возникших в зоне роста главной трещины.

Учитывая успехи, достигнутые при изучении электрических явлений, сопровождающих разрушение гомогенных монолитных тел, следует признать, что именно электрическая теория адгезии привела к систематическому исследованию электрических процессов, сопровождающих разрушение адгезионных соединений. Уже давно было обнаружено [42], что при разрушении адгезионных соединений в вакууме возникают электрические разряды, сопровождающиеся характерным треском и свечением, а также

эмиссией электронов [316, 320, 322, 325]. Свечение, которое наблюдается при отрыве полимерных пленок от различных субстратов в вакууме, вызвано различными факторами [326]: коротковолновое излучение возникает вследствие газового разряда, а длинноволновое — вследствие люминесценции субстрата.

Описан [327] эффект возбуждения электромагнитного излучения — генерирование электромагнитных волн в радиодиапазоне при нарушении адгезионной связи. Это излучение и сопровождающее его свечение газового промежутка свидетельствуют, по мнению авторов, о существовании в зазоре между разделяемыми поверхностями поля высокой напряженности. Электрон под действием этого поля набирает достаточную скорость для ионизации встречающихся молекул. Так на пути электрона возникает лавина положительных и отрицательных ионов — микроплазма. Находящаяся в ускоряющем электрическом поле микроплазма генерирует радиоволны [327].

\* \* \*

Итак, мы рассмотрели некоторые проблемы адгезионной прочности и механики адгезионных соединений и убедились в их чрезвычайном многообразии. В первую очередь следует обратить внимание на температурно-временную зависимость адгезионной прочности. Не вызывает сомнений, что при анализе этой зависимости необходимо учитывать терморелаксационный характер прочности полимеров, специфику их деформации, зависимость механических свойств полимеров от температуры и продолжительности приложения нагрузки. Релаксационные процессы, развивающиеся при деформации полимеров, накладывают существенный отпечаток на прочностные свойства адгезионных соединений.

Вторая проблема, затронутая в настоящей главе, — внутренние напряжения. Эта проблема более специфична для адгезионных соединений, чем для монолитных образцов. Именно на примере соединений из разнородных материалов можно в полной мере выявить то решающее влияние внутренних напряжений, которое они оказывают на механические свойства и особенно на долговечность системы. Внутренние напряжения — это, по существу, постоянно действующая статическая нагрузка, и адгезионные соединения фактически всегда находятся в напряженном состоянии. Концентрация напряжений в адгезионном соединении, возможность их релаксации, выбор оптимальных условий формирования и эксплуатации адгезионного соединения — все это имеет важное значение для прочности адгезионного соединения. Зависимость адгезионной прочности от толщины слоя адгезива нужно рассматривать, учитывая все упомянутые факторы.

Вопрос о характере разрушения адгезионных соединений широко обсуждается в литературе. Определение слабого места в адгезионном соединении необходимо для того, чтобы выбрать правильные пути повышения его прочности. Однако применение

различных, иногда весьма сложных методов исследования не всегда дает возможность ответить на вопрос, остались ли на поверхности субстрата следы адгезива. Мы полагаем, что в ряде случаев, особенно для практических целей, вопросу о том, остаются ли на поверхности субстрата следы адгезива при разрушении адгезионного соединения, не следует придавать большого значения. Независимо от того, происходит ли разрушение соединения по чисто адгезионному механизму или мельчайшие следы адгезива все-таки остаются на субстрате, силы взаимодействия адгезива с субстратом (т. е. адгезионные силы) в основном определяют адгезионную прочность. Слой адгезива, примыкающий к субстрату, имеет структуру и свойства, отличные от свойств объемной фазы, причем различие вызвано проявлением молекулярных сил (эффект дальнего действия), что опять-таки является следствием адгезионного взаимодействия.

При истинно адгезионном разрушении и при разрушении по модифицированному слою полимера, которое тоже правильно было бы считать адгезионным, а также и в случае явно выраженного когезионного разрушения, при котором разрыв проходит по массиву одной из фаз, важную роль играют такие факторы, как размеры и форма образцов, толщина слоя адгезива, метод и условия испытания, т. е. вопросы, относящиеся к механике адгезионного соединения. Такие проблемы механики и прочности, как масштабный эффект и распределение напряжений, применимы и к адгезионному соединению.

Однако такой традиционный подход для адгезионных соединений не является исчерпывающим. Существование границы раздела в адгезионных соединениях и молекулярных сил взаимодействия между соединяемыми материалами вносит специфику в поведение адгезионных соединений. С одной стороны, это проявляется в хорошо известном факте, что даже в случае шероховатых и пористых субстратов (когда проявляется механический эффект) прочность адгезионного соединения может быть невысокой при отсутствии интенсивного молекулярного взаимодействия адгезива с субстратом, и, наоборот, адгезионная прочность может быть чрезвычайно высокой и при отсутствии механического заклинивания и зацепления адгезива в порах и неровностях поверхности субстрата, если имеется интенсивное межмолекулярное взаимодействие соединяемых материалов. С другой стороны, молекулярное взаимодействие адгезива с субстратом приводит к существенному изменению механизма деформации адгезива, выявляет скрытые потенциальные возможности полимера и таким образом воздействует на прочность адгезионного соединения. Несомненно, исчерпывающий анализ проблем механики адгезионных соединений и основ адгезионной прочности должен служить темой специального исследования.

1. B i k e r m a n J. J. J. Colloid Sci., 1947, v. 2, p. 1963; Trans. J. Plast. Inst., 1960, v. 27, № 71, p. 140; J. Appl. Phys., 1957, v. 28, p. 1484; The Science of Adhesives Joints, New York, 1968, 349 p.
2. Б и к е р м а н Я. О. Высокомоле. соед., 1968, т. 10А, с. 974; Усп. хим., 1972, т. 41, с. 1431.
3. D e V r u y n e N. A. Trans. J. Plast. Inst., 1960, v. 27, № 71, p. 140.
4. M a r p h y J. E. Adhesiv. Age, 1960, v. 3, p. 22.
5. P a t r i c k R. L., D o e d g C. M., V a u g h n W. A. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 1036.
6. W e i d n e r C. L., C r o c k e r G. J. Rubb. Chem. Technol., 1960, v. 33, № 5, p. 1323.
7. В о ю ц к и й С. С. «Каучук и резина», 1961, № 11, с. 63; «Механика полимеров», 1966, № 5, с. 728.
8. Б а с и н В. Е., Б е р л и н А. А. «Механика полимеров», 1969, № 5, с. 840; 1972, № 2, с. 295; ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, с. 19.
9. Б е р л и н А. А., Б а с и н В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.
10. S o b b o l d A. e. a. «Nature», 1953, v. 172, p. 806.
11. B u n n G., S o b b o l d A., P a l m e r K. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, p. 365.
12. К е й т Х. В кн.: Физика и химия твердого состояния органических соединений. Под ред. Д. Фокса, М. М. Дейбса, А. Вайсбергера. М., «Мир», 1967, с. 403.
13. Д ж е й л Ф. Х. Полимерные монокристаллы. М., «Химия», 1968, 552 с.
14. У з и н а Р. В., Б а с и н В. Е. «Каучук и резина», 1960, № 2, с. 28; Программа XI конференции по высокомолекулярным соединениям. М., изд-во АН СССР, 1959, с. 25.
15. Б а с и н В. Е. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
16. Б о г у с л а в с к и й Д. Б., Т и х о м и р о в Б. П., Э н ш т е й н В. Г. «Каучук и резина», 1960, № 1, с. 51.
17. I l k k a G. A., S c o t t R. L. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1962, p. 65.
18. Р а е в с к и й В. Г. и др. Изв. вузов, Химия и хим. технол., 1965, т. 8, с. 131, 394.
19. P e t e r s o n C. M. Kolloid. Z., 1968, Bd. 222, № 2, S. 148.
20. Д о с т я н М. С. Кандидатская диссертация. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1958.
21. Ш м у р а к И. Л. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1963; Прочность связи текстильных материалов с резинами и пути ее повышения. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1966. 36 с.
22. У з и н а Р. В. Докт. диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1963 г.
23. Х е к с т р а Дж., Ф р и ц и у с К. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припой). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательский центр, 1954, с. 43.
24. К р о т о в а Н. А. «Каучук и резина», 1941, № 4, с. 46.
25. Б а с и н В. Е. «Каучук и резина», 1966, № 8, с. 36.
26. М о н к р и ф ф Р. У. Химические волокна. М., «Легкая индустрия», 1964. 605 с.
27. Ф е л и к с В. Химическая технология текстильных материалов. М., «Легкая индустрия», 1965. 486 с.
28. R e e v e s L. V. Adhesiv. Age, 1963, v. 6, № 3, p. 28.
29. M e s v a i n J. W., N o r k i n s G. J. Phys. Chem., 1925, v. 29, p. 188; 1926, v. 30, p. 114.
30. V e c h h o l d H., N e u m a n n S. Angew. Chem., 1924, Bd. 37, S. 225, 534, 569.

31. Brown F. L., Triaх T. R. Ind. Eng. Chem., 1929, v. 21, p. 75; 1931, v. 23, p. 290.
32. Корнвелл И. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припой). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательский центр, 1954, с. 177.
33. Каменский Б. Э., Вострокнутов Е. Г., Резниковский М. М. «Каучук и резина», 1964, № 8, с. 35.
34. Чалых А. Е., Вишневецкая Л. П., Рогов В. М. Высокомо-  
мол. соед., 1967, т. 9, А, с. 2604.
35. Wake W. C. Rev. Gen. Caout., 1954, v. 31, p. 299; IRI Trans., 1959,  
v. 35, p. 145.
36. Borroff E. M., Wake W. C. IRI Trans., 1949, v. 25, p. 190, 195,  
210.
37. Borroff E. M., Knof R. S., Wake W. C., Ind. Eng. Chem., 1951,  
v. 43, p. 439.
38. Bright K., Malpass B. W., Packham D. E. «Nature», 1969,  
v. 223, № 5213, p. 1360.
39. McBain J. W., Lee W. B. J. Phys. Chem., 1927, v. 31, p. 1676;  
1928, p. 32, p. 1178; Proc. Roy. Soc., 1927, v. 113A, p. 606.
40. Maxwell J. W. Trans. Farad. Soc., Mech. Eng., 1945, v. 67, p. 104.
41. Meissner H. P., Merrill E. W. ASTM Bull., 1948, № 151, p. 80.
42. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Адгезия. М., изд-во АН СССР,  
1949, 244 с.
43. Turner P. S. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1946, v. 37, p. 239.
44. Kraus G., Manson J. E. J. Polymer Sci., 1951, v. 6, p. 625.
45. Lasoski S. W., Kraus G., J. Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 359.
46. Houwink R. Kolloid Z., 1957, Bd. 151, S. 143; «Verfkroniek», 1956,  
v. 29, № 9, p. 245.
47. Шаповалова А. И. и др. Коллоидн. ж., 1966, т. 18, с. 485.
48. Matting A., Ulmer K. Kaut. u. Gummi, 1963, Bd. 16, S. 334;  
1964, Bd. 17, S. 387.
49. Schonhorn H. J. Polymer Sci., 1963, v. 1, A1, p. 2343.
50. Дыльков М. С., Санжаровский А. Т., Зубов П. И.  
Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 436; Пласт. массы, 1964, № 4, с. 43; «Ла-  
кокрасочные материалы и их применение», 1964, № 6, с. 17.
51. Смилга В. П., Дерягин Б. В. В кн.: Клеи и технология склеи-  
вания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 7.
52. Хрулев В. М. «Механика полимеров», 1965, № 6, с. 103.
53. Ромапов Н. Т. Технология древесных пластиков и плит. М., «Лес-  
ная промышленность», 1965. 500 с.
54. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М., «Химия», 1965. 592 с.
55. Бердинских И. П. Склеивание древесины. Киев, Стройиздат,  
1965. 323 с.
56. Weidner C. L., Crocker G. J. Rubb. Chem. Technol., 1961,  
v. 34, p. 1190.
57. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений.  
М., «Химия», 1971, 256 с.
58. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. М.  
Адгезия полимеров к металлам. Минск, «Наука и техника», 1971. 288 с.
59. Дебройн Н. А. В кн.: Конструкционные клеи. Под ред. Н. Н. Чу-  
льцкого. М., Гослесбумиздат, 1959, с. 40.
60. Хата Т., Накао К. J. Adhesiv. Soc. Japan, 1970, v. 6, № 6, p. 430.
61. Викартман J. J. J. Soc. Chem. Ind., 1961, v. 60, p. 23.
62. Бартнев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высоко-  
эластичных материалов. М., «Химия», 1964. 388 с.
63. Гуль В. Е. Прочность полимеров. М., «Химия», 1964. 228 с.; Структура  
и прочность полимеров. М., «Химия», 1971. 344 с.
64. Бартнев Г. М., Маринина В. Т. Высокомо-  
мол. соед., 1961,  
т. 3, с. 783.
65. Чечулин Б. Б. Масштабный фактор и статистическая теория проч-  
ности металлов. М., Metallurgizdat, 1963. 120 с.

66. Майлонас К., Дебройн Н. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припои). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательский центр, 1954, с. 108.
67. Mc Bain J. W., Lee W. B., Hopkins D. G. J. Phys. Chem., 1927, v. 31, p. 1674; 1928, v. 32, p. 1178.
68. Жеребков С. К. Крепление резины к металлам. М., Госхимиздат, 1965. 348 с.
69. Green H. C., Lamatina T. P. Analyt. Chem., 1948, v. 20, p. 523.
70. Dannenberg H. J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, p. 125; Analyt. Chem., 1956, v. 28, p. 86.
71. Mc Garry F. ASTM Bull., 1959, № 235, p. 63.
72. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. М., «Лесная промышленность», 1964. 248 с.
73. Перри Г. А. Склеивание армированных пластиков. М., Судпромгиз, 1962. 256 с.
74. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
75. McLagen A. D., Seiler C. J. J. Polymer Sci., 1949, v. 4, p. 63.
76. Кортен Х. Т. Разрушение армированных пластиков. М., «Химия», 1967. 166 с.
77. Давиденков Н. Н. В кн.: Рентгенография в применении к исследованию металлов. М.—Л., ОНТИ, 1936, с. 393.
78. Каргин В. А., Штединг М. Н. ЖФХ, 1946, т. 20, с. 727.
79. Каргин В. А., Козлов П. В., Зуева Р. В. ЖФХ, 1943, т. 17, с. 318.
80. Каргин В. А., Соголова Т. И., Карякина М. И. Хим. пром., 1955, № 7, с. 8; 1957, № 5, с. 9.
81. Турусов Р. А., Бабич В. Ф. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 155.
82. Грозинская З. П., Санжаровский А. Т., Зубов П. И. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 35; «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 2, с. 33; Коллоидн. ж., 1963, т. 25, с. 299, 505.
83. Малянов В. Д. и др. «Механика полимеров», 1968, № 4, с. 73.
84. Sternes J. R. Пат. США 3451848, 31/III 1966; РЖХим, 1971, т. 14С, реф. 1229П.
85. Тимошенко С. П. Теория упругости. М., ОНТИ, 1937. 451 с.
86. Безухов Н. И. Основы теории упругости, пластичности и ползучести. М., Росвузиздат, 1961. 512 с.
87. Боли Б., Уэйнер Дж. Теория температурных напряжений. М., «Мир», 1964. 517 с.
88. Гейтвуд Б. Е. Температурные напряжения. М., Издательский центр, 1959. 349 с.
89. Мелан Э., Паркус Г. Термоупругие напряжения, вызываемые стационарными температурными полями. М., Физматгиз, 1959. 167 с.
90. Dewey G. H., Outwater J. O. Mod. Plast., 1960, v. 37, № 6, p. 142.
91. Голикова В. С., Зубов П. И., Сухарева Л. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 4, с. 38.
92. Зубов П. И. и др. Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 563.
93. Басин В. Е., Суханова И. В. Электротехн. пром., сер. Электротехн. матер., 1971, вып. 8, с. 5.
94. Раскин Я. Л. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 1, с. 43.
95. Якубович С. В., Масленникова Н. Л., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 5, с. 30; 1964, № 2, с. 37.



96. Reiter A., Name W., Schöndorf H. Gummi-Asbest-Kunststoffe, 1968, Bd. 21, № 2, S. 134.
97. Фрейдли А. С., Нурташи М. С. «Механика полимеров», 1971, № 4, с. 738.
98. Басин В. Е. Электротехн. пром., сер. Электротехн. матер., 1971, вып. 14, с. 10.
99. Зубов П. И. Вестн. АН СССР, 1963, т. 12, с. 32.
100. Шрейнер С. А., Зубов П. И. Коллоидн. ж., 1957, т. 19, с. 651; 1960, т. 22, с. 496.
101. Зубов П. И., Лепилкина Л. А., Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 418; «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 5, с. 19.
103. Зубов П. И., Сухарева Л. А., Смирнова Д. П. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 83.
103. Шрейнер С. А., Зубов П. И., Арван А. С. Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 334.
104. Шрейнер С. А., Зубов П. И., Волкова Т. А. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 28; Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1714.
105. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И., Ломакин А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 3, с. 21.
106. Галушко А. И., Васильева М. Н. «Электронная техника», сер. «Материалы», 1968, № 6, с. 178.
107. Умаров А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 2, с. 48.
108. Фрейдли А. С., Шолохова А. Б. «Механика полимеров», 1966, № 2, с. 240.
109. Козлов П. В. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, с. 660.
110. Грибкова Н. Я., Козлов П. В., Якубович С. В. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 751; «Механика полимеров», 1968, № 5, с. 945.
111. Кислов А. И. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 6, с. 32.
112. Кислов А. И. Кандидатская диссертация. МЭИ, 1968.
113. Трезвов В. В., Басин В. Е. Высокомол. соед., 1972, т. 14Б, с. 777.
114. Крус Г. И., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 4, с. 22; 1970, № 3, с. 27; 1970, № 4, с. 44.
115. Крылова Л. М. и др. «Механика полимеров», 1967, № 1, с. 19.
116. Шрейнер С. А. и др. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 629.
117. Шрейнер С. А., Волкова Т. А., Арван А. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 5, с. 32; 1968, № 6, с. 34.
118. Meuer G. Plast. u. Kaut., 1968, Bd. 15, № 3, S. 193.
119. Августов Ю. А., Санжаровский А. Т., Зубов П. И. Хим. и нефтян. машиностр., 1966, № 1, с. 31.
120. Зубов П. И. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 6, с. 28; 1964, № 5, с. 29.
121. Сухарева Л. А., Патуроев В. В., Жиделева В. К. Строит. матер., 1965, № 3, с. 23.
122. Сухарева Л. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 46.
123. Сухарева Л. А. и др. «Механика полимеров», 1968, № 6, с. 1127.
124. Сухарева Л. А., Воронков В. А., Зубов П. П. Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 1857; Коллоидн. ж., 1966, т. 28, с. 645.
125. Зубов П. И. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 3, с. 28.
126. Сухарева Л. А., Патуроев В. В., Зубов П. И. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 454.
127. Зубов П. И., Киселев М. Р., Сухарева Л. А. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, с. 375.

128. Сухарева Л. А. и др. В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 157.
129. Мулин Ю. А., Яковлев А. Д. «Механика полимеров», 1968, № 6, с. 992.
130. Артамонова Р. В. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 336.
131. Остриков М. С., Дибров Г. Д. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 205.
132. Dappenberg H. SPE J., 1965, v. 21, p. 669.
133. Зубов П. И. и др. «Механика полимеров», 1966, № 6, с. 808.
134. Якубович С. В., Масленникова Н. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 5, с. 27; 1962, № 4, с. 20.
135. Гринюте Г. А., Зубов П. И., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 4, с. 34; в кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 165.
136. Дыльков М. С., Зубов П. И., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 1, с. 35; Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 436.
137. Санжаровский А. Т. ДАН СССР, 1964, т. 157, с. 1345; Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1698.
138. Якубович С. В., Санжаровский А. Т., Зубов П. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 5, с. 30.
139. Tugner P. S. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1946, v. 37, p. 239.
140. Калнинь М. М., Карливан В. П., Миклашевич И. М. Ученые записки Рижск. политехн. ин-та, 1967, т. 27, № 10, с. 149.
141. Зубов П. И. и др. Высокомол. соед., 1964, т. 5, с. 803.
142. Чистяков А. М. и др. Пласт. массы, 1964, № 1, с. 57.
143. Косугэ Н. J. Adhes. Soc. Japan, 1971, v. 7, № 3, p. 170.
144. Нага К. е. а. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 2127.
145. Басин В. Е. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 5, с. 37.
146. Гоббард Д. А. В кн.: Конструкционные клеи. Под ред. Н. Н. Чулицкого. М., Гослесбумиздат, 1959, с. 59.
147. Ковальчук Л. М., Санчило Ю. Я. Деревообработ. пром., 1968, № 4, с. 7.
148. Малянов В. Д. и др. «Механика полимеров», 1968, № 4, с. 734.
149. Скорый И. А., Кузьменко В. А. «Механика полимеров», 1970, № 3, с. 564; в кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, № 1, с. 86.
150. Куковякин В. М., Скорый И. А. В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, № 1, с. 91.
151. Иволгин В. Я. «Механика полимеров», 1970, № 1, с. 179.
152. Лепарский Л. О., Ковальчук Л. М., Сенчило Ю. Я. «Механика полимеров», № 2183—70.
153. Сергеев Л. В. и др. Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 1776.
154. Сенчило Ю. Я. Кандидатская диссертация, Центр. научно-исслед.-ин-т строит. конструкций, 1969.
155. Ковальчук Л. М., Сенчило Ю. Я. В кн.: Клеи и соединения на их основе, МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, № 1, с. 76.
156. Норкин С. П., Сахаров В. Н., МТТ, 1967, № 5, с. 170.
157. Javorosky J., Brown I. Forest Prod. J., 1959, v. 9, № 4, p. 135.
158. Магга А. Forest Prod. J., 1962, v. 12, № 2, p. 81.
159. Майлонас К., Дебройн Н. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припои). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательлит, 1954, с. 108.
160. Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Р. В. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М., изд-во АН СССР, 1954. 208 с.

161. Чувствительность механических свойств к действию среды. Под ред. Е. Д. Щукина. М., «Мир», 1969. 352 с.
162. Dewey G. H., Outwater J. O. Mod. Plast., 1960, v. 37, № 6, p. 142.
163. Matting A., Haferkamp G. «Kunststoffe», 1962, Bd. 52, S. 312, 722.
164. Outwater J. O. ASME Papers, 1956, v. 56, p. 201.
165. Voening H., Walker N. Mod. Plast., 1961, v. 38, № 6, p. 123.
166. Broutman L. J., McGarry F. J. Mod. Plast., 1962, v. 40, № 1, p. 161.
167. Малинский Ю. М., Трифель Б. Ю., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1964, т. 4, с. 1708.
168. Андреевская Г. Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М., «Наука», 1966. 368 с.
169. Рабинович А. Л. Докторская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1965; в кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 101.
170. Огибалов П. М., Суворова Ю. В. Механика армированных пластиков. М., изд-во МГУ, 1965. 479 с.
171. Broutman L. J. Polymer Eng. a. Sci., 1966, v. 6, № 3, p. 263.
172. Allison I. M., Hollaway L. C. Brit. J. Appl. Phys., 1967, v. 18, p. 979; Plast. a. Polymers. 1969, v. 37, № 127, p. 57.
173. Гильман Т. П., Бухтияров Н. Т., Зацепин К. С. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 194.
174. Немец Я., Серенсен С. В., Стреляев В. С. Прочность пластмасс. М., «Машиностроение», 1970. 336 с.
175. Бидерман В. Л. и др. «Механика полимеров», 1969, № 5, с. 892.
176. McGarry F. J., Fujiwara M. Mod. Plast., 1968, v. 45, № 11, p. 143.
177. Обищенко Л. Н., Борисенко Л. А., Рыбаков В. Н. Труды Моск. ин-та нефтехим. и газовой пром., 1968, вып. 81, с. 131.
178. Wagner G. Plast. u. Kaut., 1969, № 8, S. 598.
179. Заборовская Е. Э. и др. «Механика полимеров», 1971, № 2, с. 372.
180. Абибов А. Л., Молодцов Г. А. «Механика полимеров», 1965, № 4, с. 78; в кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 182.
181. Молодцов Г. А. «Механика полимеров», 1969, № 3, с. 475.
182. Абибов А. Л., Титаренко Г. С., Кориндясова М. Ю. «Механика полимеров», 1970, № 1, с. 176.
183. Тростянская Е. Б., Гунаев Г. М., Ярцев В. А. «Механика полимеров», 1969, № 3, с. 481.
184. Киселев М. Р. и др. «Механика полимеров», 1965, № 1, с. 82.
185. Киселев М. Р., Сухарева Л. А., Зубов П. И. Коллоидн. ж., 1966, т. 28, с. 840.
186. Поляков В. Л., Горбаткина Ю. А. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 2, с. 88.
187. Виноградова Л. М. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 348.
188. Волков С. Д. «Механика полимеров», 1970, № 5, с. 870.
189. Haslet W. H., McGarry F. J. Mod. Plast., 1962, v. 40, № 4, p. 135.
190. Поляков В. Л., Горбаткина Ю. А. «Физико-химическая механика материалов», 1969, № 1, с. 94.
191. Зубов П. И., Лепилкина Л. А., Гильман Т. П. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, с. 174.
192. Голосова Л. В. Пласт. массы, 1963, № 3, с. 68.
193. Иванов Ю. М., Ленарский Л. О., Романенков И. Г. Пласт. массы, 1967, № 4, с. 29.

194. W y a t R. C., A s h b e c K. H. G. *Fibre Sci. a. Technol.*, 1969, v. 2, № 1, p. 29.
195. Г о л у б к о в Г. Е., Б а с и н В. Е. «Кабельная техника», 1968, вып. 50, с. 13.
196. Б а с и н В. Е. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 1, с. 117.
197. Ф р о х т М. М. Фотоупругость. М., ГИТЛ, 1950. 432 с.
198. Б а с и н В. Е., А р т е м о в а Г. И., Ч е к а л о в а О. В. *Электротехн. пром., сер. Электротехн. матер.*, 1971, № 6, с. 5.
199. Б а р т е н е в Г. М., М а р и н и н а В. Т. *Высокомол. соед.*, 1961, т. 3, с. 783.
200. К р и в о п а л Б. А., Б е р е з н и к о в В. В. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 2, с. 28.
201. Ф р е й д и н А. С. и др. *Пласт. массы*, 1968, № 3, с. 62.
202. Б у р м и с т р о в В. П. «Механика полимеров», 1971, № 2, с. 373.
203. Л ю к а й т и с И. И. «Механика полимеров», 1971, № 2, с. 353.
204. S c h l e g e l H. *Plast. u. Kaut.*, 1970, Bd. 18, № 7, S. 524.
205. Ш н у р о в З. Е. В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 56.
206. П а н ш и н Б. И. В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 245.
207. Б ы к о в с к и й В. Н., С о к о л о в с к и й Г. С. *Деревянные клееные конструкции*. М., Стройиздат, 1949. 151 с.
208. Г у б е н к о А. Б. Докторская диссертация. Центр. научно-исслед. ин-т строит. конструкций, 1949.
209. G o l a n d M., R e i s s n e r E. *J. Appl. Mech.*, 1944, v. 11, p. 417.
210. К е й г л Ч. *Клеевые соединения*. М., «Мир», 1971. 296 с.
211. Г о р б а т к и н а Ю. А. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 213.
212. К р о т о в а Н. А., Т о п о р о в Ю. П. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1964, с. 338.
213. К р о т о в а Н. А., М о р о з о в а Л. П. В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 16.
214. М а л и н с к и й Ю. М., П р о к о п е н к о В. В., К а р г л и н В. А. *Высокомол. соед.*, 1962, т. 4, с. 299; 1964, т. 6, с. 1832.
215. H u n t s b e r g e r J. R. In: *Contact Angle, Wettability and Adhesion. Adv. in Chem., Ser. № 43, Am. Chem. Soc., Washington*, 1964, p. 18; *J. Polymer Sci.*, 1963, v. 1, A1, p. 1339, 2241.
216. А л е к с а н д р о в А. П., Ж у р к о в С. Н. *Явления хрупкого разрыва*. М., Гостехиздат, 1933. 52 с.
217. К о р н ф е л ь д М. О., Р ы в к и н М. М. *ЖЭТФ*, 1939, т. 9, с. 525.
218. Ж у р к о в С. Н., Н а р з у л а е в Б. Н. *ЖТФ*, 1953, т. 23, с. 1647.
219. Ж у р к о в С. Н., Т о м а ш е в с к и й Э. Е., С а п ф и р о в а Г. П. *ЖТФ*, 1953, т. 23, с. 933; *Высокомол. соед.*, 1962, т. 4, с. 196.
220. Ж у р к о в С. Н., А б а с о в С. А. *Высокомол. соед.*, 1961, т. 3, с. 441, 450.
221. Б е с с о н о в М. И. *Усп. физ. наук*, 1964, т. 83, с. 107.
222. А л ф р е й Т. *Механические свойства высокополимеров*. М., Издательский центр, 1952. 620 с.
223. Б а р т е н е в Г. М. *Усп. хим.*, 1955, т. 24, с. 815; *Изв. АН СССР, ОТН*, 1955, № 9, с. 53.
224. Г у л ь В. Е. *Усп. хим. и технол. полимеров*. Под ред. З. А. Роговина. 1957, вып. 2, с. 202.
225. Г у л ь В. Е., К у л е з н е в В. Н. *Структура и механические свойства полимеров*. М., «Высшая школа», 1972. 320 с.
226. K a m b o u r R. P. *J. Polymer Sci.*, 1965, v. 3, A1, p. 1713.

227. Берги J. P. J. *Polymer Sci.*, 1961, v. 50, № 3, p. 107.
228. Бутягин Ю. П. Докторская диссертация. ИХФ АН СССР, 1966.
229. Ребиндер П. А., Шрейнер Л. А., Жягач К. Ф. *Понижители твердости в бурении*. М., изд-во АН СССР, 1944. 220 с.
230. Джапаридзе П. Н. Физико-химическая сущность прочностных свойств конденсированных веществ и способы их количественного выражения. Тбилиси, изд-во АН Груз. ССР, 1961. 246 с.
231. Гуль В. Е., Коврига В. В., Вассерман А. М. *ДАН СССР*, 1962, т. 146, с. 656.
232. Мулиш Л. *Химия и технол. полимеров*, 1960, № 4, с. 41.
233. Greensmith H. W. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1960, v. 3, p. 175.
234. Патрикеев Г. А., Гусаров Д. Г., Коноплев В. И. *Высокомолекуляр. соед.*, 1960, т. 2, с. 1438.
235. Раевский В. Г., Толмачева М. Н. «*Механика полимеров*», 1965, № 4, с. 100.
236. Малинский Ю. М., Прокопенко В. В. *Материалы конференции «Адгезия и прочность адгезионных соединений»*, М., МДНТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 1, с. 82.
237. Малинский Ю. М., Прокопенко В. В., Каргин В. А. «*Механика полимеров*», 1965, № 3, с. 63.
238. Капатаги К. *Kolloid Z.*, 1963, Bd. 192, S. 7.
239. Scholberg H. M., Hatfield M. R. In: *Adhesion and Adhesives, Fund. and Practice*. Ed. by J. Clark, J. Rutzler, R. Savage. London, 1954, p. 34.
240. Kaelble D. H. *Adhesiv. Age*, 1960, v. 3, № 5, p. 37; *J. Colloid Sci.*, 1964, v. 19, p. 413; in: *Adhesion and Cohesion*. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1961, p. 74.
241. Волюцкий С. С. *п др. ЖФХ*, 1963, т. 27, с. 2027.
242. Гуль В. Е., Дворецкая Н. М., Иотова Н. Х. *ДАН СССР*, 1965, т. 162, с. 1109.
243. Bright W. M. In: *Adhesion and Adhesives, Fund. and Practice*. Ed. by J. Clark, J. Rutzler, R. Savage. London, 1954, p. 160.
244. Иванова Л. В., Крус Г. И. «*Лакокрасочные материалы и их применение*», 1964, № 2, с. 30.
245. Busse W. F., Lambert G. F., Verdery R. B. *J. Appl. Phys.*, 1946, v. 17, p. 376.
246. Wegman R. F., Tanner W. C. *Adhesiv. Age*, 1965, v. 8, № 9, p. 32.
247. Wegman R. F., O'Brien E. L. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1960, v. 10, p. 291.
248. Weidner C. L. *Adhesiv. Age*, 1963, v. 6, № 7, p. 30.
249. Brunt N. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1962, v. 6, p. 548.
250. Pascuzzi B., Hill J. R. *Adhesiv. Age*, 1965, v. 8, № 3, p. 9.
251. Hatfield M. R., Rathman G. B. *J. Phys. Chem.*, 1956, v. 60, p. 957.
252. Wetzell F. H. In: *Handbook of Adhesives*. Ed. by J. Skeist. New York, 1962, p. 188.
253. Salomon G. In: *Adhesion and Adhesives*. Ed. by R. Houwink, G. Salomon. Amsterdam — London — New York, 1965, p. 1.
254. Knauss W. G. *J. Compos. Mater.*, 1971, v. 5, № 4, p. 176.
255. Санжаровский А. Т., Дыльков М. С., Зубов П. И. *ДАН СССР*, 1964, т. 155, с. 380.
256. Санжаровский А. Т., Дыльков М. С., Евминов Г. Г. *ДАН СССР*, 1966, т. 170, с. 629.
257. Ву Ба Кяем. *Кандидатская диссертация. Центр. научно-исследовательск. конструкторск. бюро*, 1968.
258. Aleck V. J. *J. Appl. Mech.*, 1949, v. 16, p. 118.
259. Brener A., Senderoff S. *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1949, v. 42, № 3, p. 105.

260. Dietz A. G. H., Grinsfelder H., Reissner E. Trans. ASME, 1946, v. 68, p. 329.
261. Koch G. W. In: Adhesion and Adhesives, Fund. and Practice. Ed. by J. Clark, J. Rutzler, R. Savage. London, 1954, p. 120.
262. Cornell R. W. J. Appl. Mech., 1953, v. 20, p. 355.
263. Smeal A. J. Soc. Glass Technol., 1936, v. 20, p. 432.
264. Александров А. П. Вестн. АН СССР, 1944, № 7/8, с. 51.
265. Фрейдли А. С., Орлова Л. Б. Пласт. массы, 1966, № 3, с. 73.
266. Вирлич Э. Э., Кротова Н. А. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, с. 204.
267. Драчева Л. В. и др. «Физико-химическая механика материалов», 1970, № 5, с. 82.
268. Панферов К. В., Романенков И. Г. Пласт. массы, 1960, № 4, с. 36; 1960, № 11, с. 31.
269. Романенков И. Г. Пласт. массы, 1966, № 2, с. 70.
270. Королев Л. Я. и др. «Физико-химическая механика материалов», 1970, № 5, с. 89.
271. Раевский В. Г. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 12А, с. 73.
272. Раевский В. Г., Живова Э. А. «Механика полимеров», 1970, № 1, с. 136.
273. Kerr C., McDonald N. C., Orman S. Brit. Polymer J., 1970, v. 2, p. 67, 71.
274. Vascom W. D. J. Adhes., 1970, v. 2, № 7, p. 161.
275. James D. I., Norman R. H., Stone M. H. Plast. a. Polymers, 1968, v. 36, № 121, p. 21.
276. Евминов С. С. Кандидатская диссертация. ИФХ АН СССР, 1967.
277. Кривская Б. А. В кн.: Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1969, с. 159.
278. Лобанов Ю. Е. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 79.
279. Лобанов Ю. Е., Воюцкий С. С. «Механика полимеров», 1968, № 2, с. 309.
280. Вирлич Э. Э. Пласт. массы, 1970, № 6, с. 58.
281. Villet T. R. Oil a. Colloid. Chem. Assoc., 1963, v. 46, p. 6.
282. Горенков Н. И., Белый В. А. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 194.
283. Вайкуле К. В. Кандидатская диссертация. Воронежск. технол. ин-т, 1971.
284. Санжаровский А. Т. и др. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 65.
285. Аскадский А. А. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., «Химия», 1970, с. 139.
286. Шапошник С. Ш. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1972, № 3, с. 38.
287. Зубов П. И., Сухарева Л. А., Киселев М. Р. Высокомол. соед., 1972, т. 14Б, с. 103.
288. Эберт Л., Тэдд Дж. В кн.: Волокнистые композиционные материалы. Под ред. С. З. Бокштейна. М., «Мир», 1967, с. 110.
289. Саттон У. В кн.: Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. М., «Мир», 1970, с. 506.
290. Крок Р. В кн.: Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. М., «Мир», 1970, 555 с.
291. Гуль В. Е., Дворецкая М. Н., Раевский В. Г. «Механика полимеров», 1966, № 4, с. 625; 1967, № 1, с. 89.
292. Гуль В. Е. и др. ДАН СССР, 1967, т. 172, с. 637.
293. Котрелл А. В кн.: Механические свойства новых материалов. Под ред. Г. И. Баренблата, М., «Мир», 1966, с. 7.

294. Маклинтон Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. М., «Мир», 1970, 444 с.
295. Павлов В. А. Физические основы пластической деформации металлов. М., изд-во АН СССР, 1962. 199 с.
296. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика материалов. М., изд-во АН СССР, 1962, 303 с.
297. Вествуд А. В кн.: Чувствительность механических свойств к действию среды. Под ред. Е. Д. Щукина. М., «Мир», 1970, с. 32.
298. Крамер И., Демер Л. Влияние среды на механические свойства металлов. М., «Металлургия», 1964. 88 с.
299. Иванова В. С., Вейцман М. Г. «Физико-химическая механика материалов», 1970, № 2, с. 65.
300. Бернал Дж. В кн.: Механические свойства новых материалов. Под ред. Г. И. Баренблата и В. И. Саррака. М., «Мир», 1966, с. 241.
301. Современные материалы. М., «Мир», 1970. 224 с.
302. Механические свойства новых материалов. Под ред. Г. И. Баренблата. М., «Мир», 1966. 254 с.
303. Волокнистые композиционные материалы. Под ред. С. З. Бокштейна. М., «Мир», 1967. 284 с.
304. Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крока. М., «Мир», 1970. 672 с.
305. Холлистер Г. С., Томас К. Материалы, упроченные волокнами. М., «Металлургия», 1969. 150 с.
306. Майофис И. М. Химия диэлектриков. М., «Высшая школа», 1970. 331 с.
307. Талыков В. А. Кандидатская диссертация. ВЭИ им. В. И. Ленина, 1969.
308. Басин В. Е. «Механика полимеров», 1971, № 4, с. 731.
309. Басин В. Е., Артемова Г. И., Андреева Т. Н. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Композиционные материалы и их применение», Гомель, 1972, № 1, с. 80.
310. Роузен Б. В кн.: Разрушение твердых полимеров. Под ред. Б. Роузена. М., «Химия», 1971, с. 235.
311. Боуден Ф. П., Тейбор Д. В кн.: Контактное взаимодействие твердых тел и расчет сил трения и износа. Под ред. А. Ю. Ишлинского и Н. Б. Демкина. М., изд-во АН СССР, 1971, с. 5.
312. Хопкомб Р. Пластическая деформация металлов. М., «Мир», 1972. 374 с.
313. Физическое металловедение. Т. 3. Под ред. Р. Кана. М., «Мир», 1968. 484 с.
314. Лейус Л. А., Кувшинский Е. В. Высокомолекулярное соединение, 1961, т. 3, с. 215.
315. Берестнев В. А., Горнер Р. В., Каргин В. А. «Механика полимеров», 1970, № 5, с. 848.
316. Кротова Н. А., Морозова Л. П. В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 16; Коллоидн. ж., 1958, т. 20, с. 59; в кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1961, с. 83; 1964, с. 322.
317. Дроздов Н. Г. Статическое электричество в промышленности. М., Госэнергоиздат, 1949. 176 с.
318. Леб Д. Статическая электризация. М., Госэнергоиздат, 1963. 408 с.
319. Френкель Я. И. ЖФХ, 1940, т. 14, с. 305.
320. Карасев В. В., Кротова Н. А. ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 715; 1953, т. 92, с. 607.
321. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Карасев В. В. ДАН СССР, 1956, т. 109, с. 728.
322. Поляков А. М., Кротова Н. А. ДАН СССР, 1963, т. 151, с. 130. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1964, с. 312.

323. Поляков А. М. и др. ДАН СССР, 1967, т. 175, с. 72.
324. Tomaszewski J., Misrow S. Plast. u. Kaut., 1972, Bd. 19, № 1, S. 11.
325. Карасев В. В. ЖЭТФ, 1958, т. 34, с. 1330.
326. Ohara K., Nath T. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 2079.
327. Тюрникова Л. А., Кротова Н. А., Москвитин Н. И. Труды коллоквиума «Поверхностные явления в полимерах». Под ред. П. П. Пугачевича. Киев, 1971, с. 119.
328. Москвитин Н. И. Склеивание полимеров. М., «Лесная промышленность», 1968. 304 с.
329. Москвитин Н. И. Докторская диссертация. ИФХ АН СССР, 1951; Сб. работ Московск. лесотехн. ин-та, 1957, № 5, с. 3, 18.
330. Москвитин Н. И., Алферова Н. М., Никитина В. Н. Изв. вузов. Лесной журн., 1960, № 11, с. 34.

## Глава V

### МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ И ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

В зависимости от метода испытания за меру прочности адгезионного соединения могут быть приняты сила, энергия или время. Для динамических методов показателем прочности адгезионного соединения служит число циклов нагружения до разрушения.

Сопротивление, которое приходится преодолевать при равномерном отрыве или сдвиге, выражается в дин/см<sup>2</sup> или гс/см<sup>2</sup>. Сила, которую затрачивают при отслаивании или расслаивании (неравномерный отрыв), называется усилением отслаивания (расслаивания) и выражается в дин/см или гс/см. Часто при отслаивании (расслаивании) определяют работу, затраченную на отслаивание и отнесенную к единицу площади, которую называют удельной работой отслаивания или работой адгезии и выражают в эрг/см<sup>2</sup>. Иногда адгезионную прочность характеризуют временем, необходимым для нарушения связи между субстратом и адгезивом под действием определенной нагрузки.

Наиболее распространены методы неравномерного отрыва (отслаивания, расслаивания). Они позволяют выявить колебания в значениях адгезионной прочности на отдельных участках испытуемого образца. Кроме того, эти методы дают достаточно хорошую воспроизводимость результатов и довольно просты. Предположение об одновременном нарушении связи между адгезивом и субстратом по всей площади контакта (методы равномерного отрыва и сдвига) не всегда правильно, так что усилие отрыва или сдвига, отнесенное к площади отрыва, можно рассматривать только как приближенную характеристику адгезионной прочности. Наряду с количественной характеристикой прочности адгезионного соединения необходимо знать характер разрушения — является ли он когезионным, адгезионным или смешанным.



Долговечность адгезионных соединений определяется сложным комплексом факторов, среди которых важная роль принадлежит внутренним напряжениям, возникающим в адгезиве. Описано множество различных способов и методов измерения внутренних напряжений в самых различных материалах — металлах, стеклах, органических полимерах. Некоторые из этих методов могут быть применены для измерения напряжений в клеевых слоях, покрытиях, связующих.

### Методы неравномерного отрыва

Разделение двух гибких материалов называют расслаиванием, а отделение гибкого материала от жесткого — отслаиванием. Если пленка адгезива (покрытия) недостаточно прочна, при отделении от субстрата она может разрушиться. Чтобы этого не

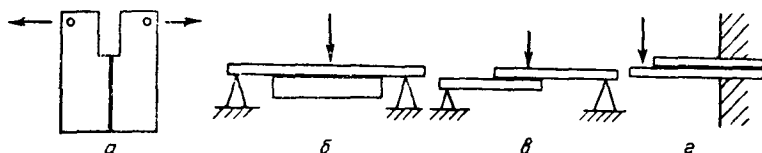


Рис. V.1. Схемы испытаний на отслаивание жестких материалов:

*a* — внутреннее растяжение для блочных материалов; *б* — изгиб для плиточного и листового материала; *в* — изгиб для листового материала; *z* — консольный изгиб.

произошло, пленку укрепляют подходящим армирующим материалом. Пользоваться армирующим материалом приходится и тогда, когда адгезив или субстрат под действием расслаивающего усилия способен сильно деформироваться — растягиваться. Если путем постепенного нарушения связи разделяются два монолитных негибких материала, такое испытание называют раскалыванием или отдиrom. Все эти виды испытаний могут быть объединены одним общим термином — неравномерный отрыв. Многие из методов испытаний описаны в стандартах [2—9]. Различные схемы испытаний на неравномерный отрыв приведены на рис. V.1 и V.2.

Достаточно обоснованный анализ явлений, протекающих при отслаивании, затруднителен из-за сложности процесса, хотя первая попытка такого анализа была сделана уже давно [10—15]. Распределение напряжений в системе зависит от угла приложения силы. Изменяя угол приложения силы, можно получить чистый сдвиг, чистое расслаивание, а также их сочетание [15].

Напряжения, возникающие под действием приложенной внешней силы, распределяются равномерно по толщине и ширине образца и являются функцией расстояния от передвигающейся границы разрушения. Анализ напряжений растяжения, сжатия и сдвига, возникающих в образце [12, 15], позволил установить

связь между силой, необходимой для установления стационарного процесса отслаивания, углом отслаивания и геометрическими параметрами образца. По мере изменения угла отслаивания меняется характер процесса разрушения; минимальное сопротивление отслаиванию наблюдается при угле  $180^\circ$ . С уменьшением угла отслаивания сопротивление отслаиванию постепенно возрастает и при некотором малом значении угла наблюдается переход от разрушения вследствие отслаивания к разрушению под действием сдвига, а при угле отслаивания, равном  $0^\circ$ , разрушение осуществляется только путем сдвига.

При вычерчивании кривой зависимости расслаивающего усилия от длины образца часто наблюдаются [10, 16, 17] колебания значений усилия. Было установлено, что эти колебания могут

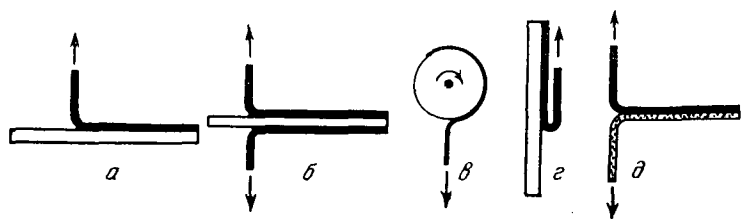


Рис. V.2. Схемы испытаний на отслаивание гибких материалов от жесткой подложки под углом  $90^\circ$  (а, б, в) и  $180^\circ$  (г) и на расслаивание гибких материалов (д).

быть случайными и неслучайными [13]. В первом случае изменение отслаивающего усилия в стационарном состоянии в процессе испытания подчиняется нормальному гауссовскому распределению, а среднее сопротивление отслаиванию является вполне определенной величиной. Во втором случае колебания имеют неслучайный характер и не являются следствием неоднородности образца, а определяются индивидуальными особенностями системы адгезив — субстрат.

Когда адгезионная прочность измеряется на маятниковой разрывной машине, колебания показаний прибора обусловлены также и инерционностью силоизмерителя [18, 19]. Специальные исследования показали [20], что собственные колебания системы должны быть в 2 раза меньше периода колебаний измеряемого усилия. Поэтому для проведения испытаний на отслаивание более пригодны безынерционные или малоинерционные машины.

Не рассматривая тривиальный вопрос о недопустимости значительных собственных колебаний силоизмерительного механизма, остановимся более подробно на причинах неслучайного характера колебаний отслаивающего усилия. Некоторые исследователи объясняют зигзагообразный характер кривой отслаивания периодическим разрядом двойного электрического слоя [10]. Однако это объяснение должно быть пересмотрено [16], поскольку зигзаго-

образный характер кривой отслаивания характерен не только для адгезионного отслаивания, но и для когезионного [21]. Одним из возможных объяснений скачкообразного характера изменений усилия отслаивания следует считать периодическое накапливание потенциальной энергии в результате упругого растяжения адгезива и последующий переход ее в кинетическую энергию [16]. Это проявляется в одновременном отслаивании целого участка адгезива под влиянием возникших в вершине трещины перенапряжений. Характерно, что скорость распространения трещины

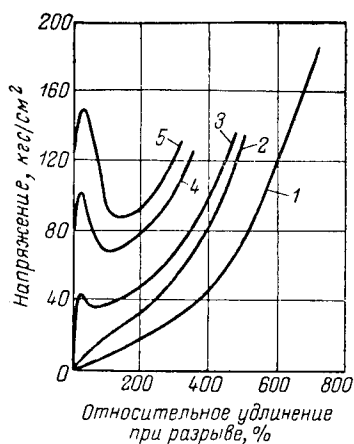


Рис. V.3. Диаграмма растяжения системы натуральный каучук — полистирол при различном содержании полистирола [19]:

1 — 0%; 2 — 20%; 3 — 40%; 4 — 60%; 5 — 80%.

напряжения снизились бы. И действительно, в некоторых случаях удается наблюдать такое снижение напряжения при растяжении гетерогенной системы (рис. V.3).

Было сделано предположение о том, что колебания усилия при расслаивании полосок кирзы, бязи и диагонали, склеенных нитроцеллюлозным и паириновым клеями, связаны с податливостью подложки [22]. Чем более податлива подложка, тем выше нагрузка при расслаивании таких образцов. По мере расслаивания подложка вытягивается и уменьшается ее податливость, поэтому колебания усилия имеют затухающий характер. При этом наблюдалось когезионное разрушение системы по клеевому слою. Таким образом еще раз подтверждается вывод о том, что колебания усилий не могут быть объяснены периодическим разрядом двойного электрического слоя.

Рассмотренные методы определения адгезии отслаиванием или расслаиванием применимы не всегда. Для того чтобы было

больше заданной скорости отслаивания, поэтому напряжение в адгезиве постепенно уменьшается, а когда достигает минимума, распространение трещины прекращается и весь цикл начинается снова [19].

В работе [19] явления, наблюдаемые при отслаивании, сравниваются с процессами, происходящими при растяжении полимеров и в особенности гетерогенных систем. При растяжении таких систем контакты между фазами постепенно разрушаются. Однако из-за недостаточной разрешающей способности испытательного устройства зафиксировать снижение нагрузки при разрушении каждого контакта не удается, кривая нагрузка — удлинение продолжает подниматься вверх. Но если бы по достижении определенной критической нагрузки почти все контакты разрушились одновременно,

возможно отделить адгезив от субстрата или разделить два склеенных субстрата способами, показанными на рис. V.2, адгезив должен быть гибким и не растрескиваться при отслаивании под различными углами. Однако имеется много систем, в которых полимерное покрытие (адгезив) не обладает достаточной гибкостью (особенно лакокрасочные и электроизоляционные покрытия). Для измерения адгезии в таких системах применяются специфические методы, часть которых также основана на принципе постепенного разделения подложки и покрытия.

В работе [23] был описан такой метод, основанный на отделении подложки от покрытия. Для этого лак (покрытие) наносили на тонкую металлическую фольгу, затем образовавшуюся на фольге пленку приклеивали раствором бакелита к стальной поверхности, являющейся своеобразным армирующим элементом. Адгезию определяли путем отслаивания фольги от пленки лака. Этот метод положен в основу применяемого в лакокрасочной и электроизоляционной промышленности метода измерения адгезии [24—28]. Армирующим элементом служит стеклянная ткань или стеклянная сетка. Фольга (подложка) отслаивается от покрытия под углом  $180^\circ$ , а специальная направляющая планка поддерживает свободный конец образца в нужном положении. Таким образом можно измерить адгезию к металлам, выпускаемым в виде достаточно тонкой (до 50 мкм) и гибкой фольги, — к алюминию, олову, меди и некоторым другим. Можно использовать медную фольгу, электролитически покрытую тонким слоем (3—5 мкм) железа [26]. Сцепление электролитического осадка железа с медной поверхностью достаточно прочно и превосходит адгезию полимеров к железу.

Рассмотренные методы измерения адгезии применимы только тогда, когда адгезив или субстрат оказываются гибкими. Однако имеется много систем, в которых эти условия не соблюдаются, но принцип постепенного отслаивания все же положен в основу метода измерения адгезии. Таков, например, метод определения адгезии покрытий при помощи ножа-клина [25, 31—35]. В приборах, применяемых для измерения адгезии этим методом, образец передвигается навстречу неподвижному ножу-резу или нож перемещается навстречу неподвижному образцу. Этот метод применим при невысокой адгезии и в основном для сравнительных испытаний. В этих случаях, подобрав соответствующие условия испытаний (угол резания, материал ножа, толщину покрытия), можно получить удовлетворительные результаты измерения адгезии одного и того же покрытия к различным поверхностям.

Имеется еще несколько методов, также основанных на принципе постепенного отслаивания пленки адгезива от поверхности субстрата [32, 36]. Нашел применение метод [127], основанный на определении скорости отслаивания пленки полимера от подложки под действием постоянного отслаивающего усилия [166—168]. Предложено [179] оценивать прочность адгезионного соединения

в квазиравновесных условиях. Принцип метода заключается в том, что с помощью роликового адгезиометра производят отслаивание пленки; одновременно плавно увеличивается фиксируемое усилие (рис. V.4). Затем усилие отрыва становится постоянным. Если остановить перемещение зажима, то напряжения, возникшие в пленке при отслаивании, будут отрывать пленку от испытательного ролика, так как деформированная пленка стремится к восстановлению своих первоначальных размеров. Отслаивание продолжается до тех пор, пока напряжения в пленке не уравниваются силами взаимодействия покрытия с поверхностью ролика, после чего отслаивание прекращается (рис. V.4). Остаточное

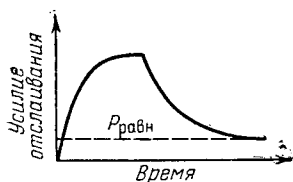


Рис. V.4. Изменение усилия отслаивания во времени при задаваемой скорости отслаивания [179];  $P_{\text{равн}}$  — квазиравновесное усилие отслаивания.

напряжения, отнесенные к единице ширины образца, авторы работы [179] назвали квазиравновесной работой адгезии. Они предполагают, что при измерении квазиравновесной работы адгезии снимаются эффекты, связанные с толщиной пленки, скоростью отслаивания, уменьшаются электростатические эффекты и, следовательно, можно более точно оценить взаимодействие на границе раздела.

Показано [180, 181], что «отдых» образца в процессе расслаивания в условиях, способствующих заживлению трещин, приводит к повышению усилия расслаивания. Проведено подробное исследование механизма отслаивания липких лент [182].

### Методы равномерного отрыва

Методом равномерного отрыва измеряют значение усилия, необходимого для отделения адгезива от субстрата одновременно по всей площади контакта. Усилие при этом прикладывается перпендикулярно плоскости клевого шва, а адгезия характеризуется силой, отнесенной к единице площади контакта (в  $\text{гс}/\text{см}^2$  или  $\text{кгс}/\text{см}^2$ ). Некоторые из этих методов стандартизованы [37, 38].

Чаще всего для измерения адгезионной прочности пользуются образцами грибового типа, между торцовыми поверхностями которых находится адгезив. Так измеряют, например, прочность связи резины с металлом [39—47]. Образцы грибового типа или просто склеенные торцами цилиндры также используются для определения прочности склеивания металлов [1]; клеевая прослойка имеет толщину в несколько сот микронов (рис. V.5).

В случае лакокрасочных покрытий [34, 48—50] два грибка или цилиндра, имеющие на торцовой части уже сформированное покрытие, склеивают специально подобранным клеем, адгезия которого к покрытию должна быть больше, чем адгезия покрытия к подложке. К поверхности покрытия, нанесенного на подложку

Иногда приклеивают отрывающее приспособление, а затем прикладывают усилие, направленное перпендикулярно к поверхности покрытия. Применение этого метода ограничено из-за трудности подбора соответствующего клея [34].

Этим методом измеряют также прочность связи резины с тканью [51—54], крепление заливочных компаундов к металлам [55], полимеров к стеклу [56], определяют прочность связи между слоями в стеклопластиках [57] и т. д. На рис. V.6 показаны некоторые схемы испытаний этими методами. Иногда вместо склеенных встык цилиндров применяют образцы в виде крестовины (рис. V.7). Используя такие образцы, измеряют прочность склеивания металла, дерева и стекла [1, 37].

В образцах типа грибков и крестовин под действием нагрузки возникают сложные и неоднородные напряжения, в том числе сдвиговые, так как адгезив растягивается сильнее, чем субстрат,

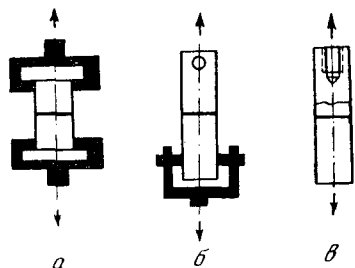


Рис. V.5. Образцы для измерения прочности склеивания металлов: а — цилиндрические образцы — грибки; б — цилиндрические или призматические образцы с осевым креплением; в — то же с резьбовым креплением.

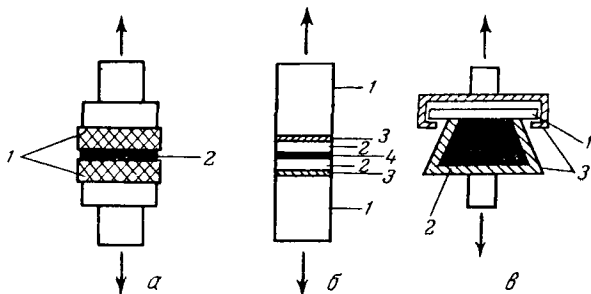


Рис. V.6. Образцы для измерения адгезионной прочности методом отрыва в различных системах:

а — резина — ткань [51] (1 — ткань, укрепленная на грибке; 2 — резина); б — смола — стекло [56] (1 — металлические цилиндры; 2 — стеклянные пластинки; 3 — клей; 4 — слой смолы); в — заливочные компаунды — металлы [55] (1 — металлическая подложка; 2 — компаунд; 3 — держатель).

и в большей степени подвергается поперечному сжатию. Результирующие напряжения в слое адгезива оказываются неодинаковыми в различных участках площади контакта. Кроме того, растягивающее усилие не всегда прикладывается точно по оси образца. Все это вызывает наряду с отрывом появление расслаивания. Ускоренная киносъемка показала отсутствие параллельности поверхностей склейки непосредственно в момент отрыва [58].

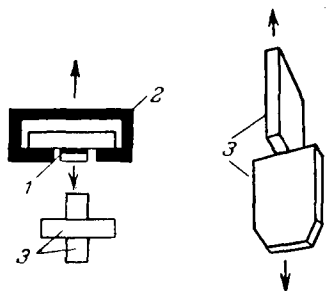
Более равномерного распределения напряжений можно добиться, увеличив длину цилиндрического образца и уменьшив площадь склеивания, что снижает влияние расслаивания при отрыве [59, 60]. В образцах типа крестовин особенно велика неоднородность напряжений. Так как нагрузка прикладывается к концам брусков, они стремятся изогнуться, поэтому приходится пользоваться массивными образцами. При переходе к более толстым блокам сопротивление отрыву возрастает, что объясняется снижением гибкости блоков и соответственно более равномерным распределением напряжений.

Метод скрещенных нитей [11, 61—63], согласно которому две кварцевые нити, покрытые пленками полимеров, приводятся в контакт, а затем отрываются друг от друга, дает возможность измерить работу отрыва.

Несколько методов отрыва адгезива от субстрата (или наоборот) основано на сообщении адгезиву или субстрату ускорения [34, 36, 74—80].

Рис. V.7. Определение адгезионной прочности на образцах в форме крестовины:

1 — клеевой шов; 2 — захват для крепления образца при испытании; 3 — бруски.



Проблемы, возникающие при измерении адгезионной прочности методом нормального отрыва, в последние годы неоднократно подробно рассматривались в литературе [172—178, 187].

### Методы сдвига

Касательные напряжения создают в клеевых конструкциях различными путями, например растяжением соединенных внахлестку материалов. Этим методом измеряют прочность склеивания металлов, древесины, пластмасс [1, 17, 19, 81, 82, 101, 102], а также резины с резиной и металлом [40, 47]. Различные схемы испытаний на сдвиг при растяжении образцов показаны на рис. V.8.

Установлено, что разрушающее напряжение не зависит от ширины образца, но линейно зависит от его длины до некоторого предела. При дальнейшем увеличении длины образца разрушающая нагрузка стремится к постоянному значению вследствие концентрации напряжений у концов образца, обусловленной разн остью деформаций склеенных элементов и их изгибом [83].

Испытание клеевых соединений на сдвиг (срез) под действием сжимающих нагрузок (рис. V.9) применяется для соединений материалов значительной толщины. Иногда этим методом испытывают и образцы из тонких слоев металла, но в таких случаях к ним подклеивают для устойчивости толстые деревянные бобышки [84].

Испытание на сдвиг при кручении образцов имеет перед рассмотренными методами растяжения и сжатия важное преимущество: при кручении возникает чистый сдвиг без отрывающего усилия; в наиболее чистом виде сдвиг реализуется при скручивании двух тонкостенных цилиндров, склеенных торцами [59, 83, 85]. На рис. V.10 приведены схемы испытаний клеевых соединений скручиванием. Известен также способ измерения адгезионной

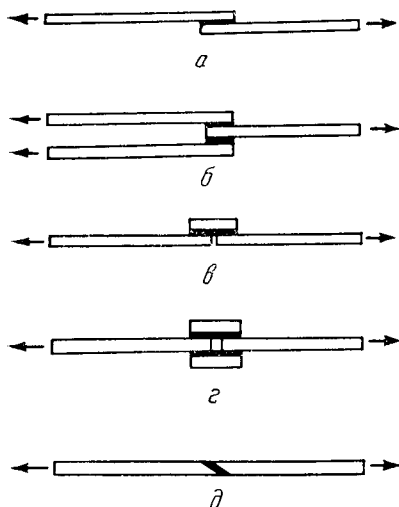


Рис. V.8. Схема испытаний клеевых соединений на сдвиг при растягивающей нагрузке:

*а* — шов односторонний внахлестку; *б* — двусторонний внахлестку; *в* — односторонний внахлестку с накладкой; *г* — двусторонний внахлестку с накладкой; *д* — скошенный.

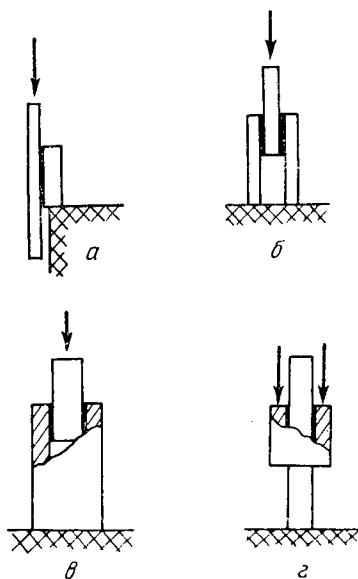


Рис. V.9. Схемы испытаний клеевых соединений на сдвиг при сжимающей нагрузке:

*а* — одностороннее соединение плиточных материалов; *б* — двустороннее соединение плиточных материалов; *в, г* — соединение цилиндра со стержнем.

прочности покрытий путем скручивания приклеенных торцами к поверхности покрытия полых или сплошных цилиндрических стержней [86].

Широкое распространение получили методы измерения адгезионной прочности путем выдергивания из блока полимера введенной туда заранее нити корда, металлической проволоки или стеклянной нити. Часто так определяют прочность связи кордной нити и металлокорда с резиной [40, 41, 87—94]; однако наиболее распространен Н-метод (Аш-метод), названный так из-за формы образца, напоминающей букву Н (рис. V.11). Подобный метод используют и для определения прочности связи стеклянного волокна со связующим [81—83, 124, 126—169] (рис. V.12), а также для



измерения адгезионной прочности в системе полимер — металл [95] (рис. V.13).

Сдвиговые усилия возникают на границе между адгезивом и субстратом при деформации полимерного блока, внутри которого

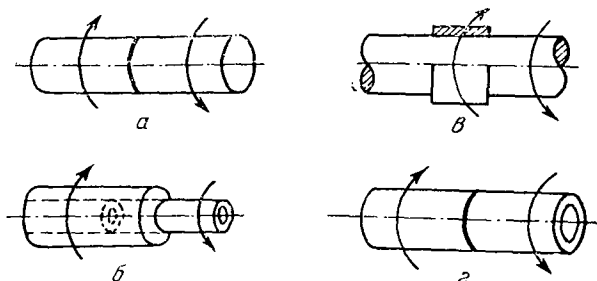


Рис. V.10. Схемы испытаний клеевых соединений на сдвиг при кручении:

а — соединение прутков встык; б — соединение труб внахлестку; в — соединение прутка с трубой внахлестку; г — соединение труб встык.

находится субстрат. На этом принципе основан метод измерения прочности связи резин с текстильными материалами [40, 90, 96, 97]. При испытании по методу отслоения при статическом сжатии [90, 96] нить корда располагают внутри образца по диаметру среднего сечения. Испытание заключается в

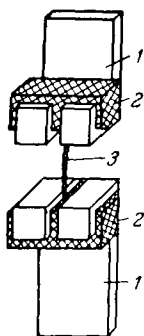


Рис. V.11. Схема измерения прочности связи корда (текстильного или металлического) с резиной:

1 — держатели образца; 2 — резиновые блоки; 3 — нить.

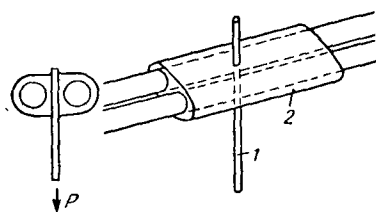


Рис. V.12. Схема измерения прочности связи стеклянного волокна со связующим [98]:

1 — волокно; 2 — слой смолы, нанесенный на волокно.

определении усилия сжатия, при котором сдвиговые напряжения между резиной и кордом достигают значения, равного прочности связи между материалами. В тот момент, когда воронкообразное углубление, возникшее на поверхности образца при его сжатии, исчезает (рис. V.14), измеряют нагрузку. Момент отслоения нити определяют визуально [90, 96] или с помощью тензодатчиков, контролируя значение внутренних напряжений [99].

Для определения прочности связи стеклянных нитей со смолой иногда применяют цилиндрические образцы, изготовленные из ориентированных стеклянных нитей, пропитанных полиэфирной

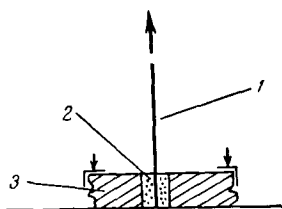


Рис. V.13. Схема измерения прочности связи клея с металлом:

1 — металлическая нить; 2 — слой клея; 3 — планка с отверстием.

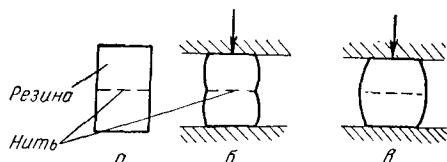


Рис. V.14. Схема измерения прочности связи резины с кордом при статическом сжатии:

а — образец до испытания; б — сжатый образец; в — сжатый образец после отслоения нити.

или эпоксидной смолой. Об адгезии судят по сопротивлению сжатию вдоль оси этих цилиндров [100].

Предложен [160] метод измерения прочности связи электроизоляционных покрытий с металлическими подложками — медными проволоками; он заключается в определении усилия вырыва подложки из «чехла» покрытия. Пленка покрытия для придания ей необходимой жесткости заключается в блок из полимера, причем материал блока должен обладать достаточно высокой адгезией к пленке покрытия, с тем чтобы разрушение происходило по границе пленка — подложка. Кроме того, материал блока должен иметь определенную жесткость и прочность, чтобы обеспечить возможность приложения достаточно больших нагрузок. Наконец, материал блока должен отверждаться в условиях, не приводящих к изменению адгезионной прочности на границе пленка — подложка. Было установлено, что этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют эпоксидные компаунды холодного отверждения. На рис. V.15 показан образец для проведения испытаний по описанному методу. Предполагалось, что усадка, происходящая при отверждении эпоксидной смолы, приводит к появлению в радиальном направлении так называемого контактного давления, что обусловит завышенные результаты по усилию вырыва. Представлялось интересным провести холостой опыт для экспериментального обнаружения этого эффекта. В качестве

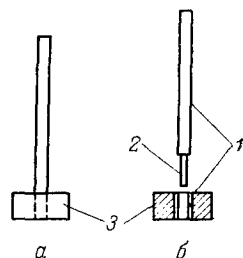


Рис. V.15. Образец для измерения адгезии электроизоляционных лаков к проводам методом вырыва из блока [160]:

а — образец перед испытанием; б — образец после испытания; 1 — подложка (проволока); 2 — пленка покрытия; 3 — блок из эпоксидной смолы.

объекта был выбран образец с нулевой адгезионной прочностью: подложка без особого усилия вынималась из чехла покрытия. Для этого эксперимента были изготовлены специальные формы, имеющие дно с отверстием, что позволило сформировать блок из эпоксидной смолы не на конце образца, где эпоксидная смола могла бы затечь в зазор между пленкой и проволокой, а в его средней части.

Испытание таких образцов показало [161], что усилие вырыва подложки в этом случае близко к нулю и не могло быть измерено с помощью применявшегося силоизмерительного прибора, имеющего точность измерения 10 гс. Таким образом контактное давление материала блока практически не оказывает влияния на результаты испытаний, поскольку обычно усилие вырыва при наличии адгезионной связи составляет 5—50 кгс. Предложенный метод [160] благодаря достаточно хорошей воспроизводимости и чувствительности нашел широкое применение для измерения прочности связи пленок электроизоляционных лаков с металлическим проводом [161—163].

Методы сдвига и их различные модификации рассмотрены в работах [176, 177, 183—186].

### Динамические методы

Все рассмотренные методы измерения адгезионной прочности характеризуются кратковременным приложением нагрузки. Это так называемые статические методы. Но помимо обычных статических испытаний иногда проводят измерения путем приложения знакопеременных циклически изменяющихся нагрузок, ударных и длительных статических нагрузок [1].

Практически многие методы, применяющиеся при статических кратковременных испытаниях, могут быть использованы и для испытаний на длительную статическую прочность. В первую очередь это относится к испытаниям клеевых соединений металлов и других материалов [1, 103, 185, 191, 194—196, 198].

Особую ценность представляют динамические испытания, с помощью которых устанавливается способность соединения адгезив — субстрат противостоять действию переменных нагрузок. Работоспособность изделия или модельного образца характеризуют числом циклов деформации до разрушения. Однако не всегда удается разрушить образец по стыку. В таких случаях после некоторого числа циклов деформации определяют адгезионную прочность одним из принятых статических методов и сравнивают прочность связи до и после утомления, определяя таким образом ее уменьшение в результате действия циклической нагрузки.

Динамические методы измерения адгезионной прочности получили широкое распространение для некоторых клеевых соединений металлов, резин, резин с металлами и кордом [1, 40, 41, 104, 105]. Динамические испытания клеевых соединений металлов проводят при сдвиге, неравномерном и равномерном отрыве.

При измерении усталостной прочности клеевых соединений с помощью неравномерного отрыва рекомендуются образцы, показанные на рис. V.2, а. Усталостные испытания соединений металлов при сдвиге проводят на образцах, соединенных внахлестку (см. рис. V.8, а), или на образцах, имеющих форму параллелепипеда, образованного двумя параллельными металлическими пластинками, промежутки между которыми заполнены резиной [41]. Для усталостных испытаний соединений металлов при равномерном отрыве используют образцы, склеенные встык (см. рис. V.6). Машины, применяемые для усталостных испытаний, должны обеспечивать нагружение с частотой 500—3000 циклов в 1 мин.

Определение динамической прочности связи двух резин, а также резин со слоями корда может быть проведено на образцах различной формы [106—109]. Можно осуществить при многократном сжатии и сдвиге различные синусоидальные динамические режимы: постоянные динамическая нагрузка, деформация или произведение амплитуд силы и смещения. Всегда на границе между резинами возникают касательные напряжения, достигающие максимума при расположении плоскости стыка под углом  $45^\circ$ . Применение цилиндрических образцов благоприятствует более равномерному распределению напряжений [1, 106, 110]. Условия испытаний варьируются в зависимости от типов резин, размеров и формы образцов. Частота нагружений колеблется от 250 до 850 циклов в 1 мин.

Известны методы определения прочности связи единичной нити корда с резиной в динамических условиях. В этих случаях удается нагружать не только образец в целом, но и отдельную нить и точно задавать основные параметры режима [1]. Описан, например, метод многократных деформаций изгиба на роликах резиновой пластины с завулканизованными в нее нитями корда [111]. После утомления измеряли прочность связи выдергиванием нити (по типу Н-метода). Широкое распространение получил метод многократного изгиба цилиндрического образца, по оси которого проходит кордная нить, выдергиваемая после утомления. Согласно другим методикам [1, 90] цилиндрические образцы с кордной нитью, расположенной по диаметру среднего сечения, подвергаются многократному сжатию до отслоения и выдергивания нити (рис. V.16). Динамическое изнашивание резины не наблюдается в гантелевидных образцах, укрепляемых в специальных держателях [1, 112], так как образцы подвергаются знакопеременным деформациям растяжения-сжатия.

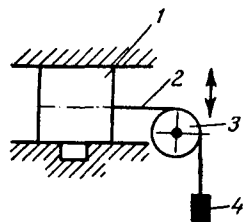


Рис. V.16. Схема измерения динамической прочности связи единичной нити корда с резиной при многократном сжатии образца:

1 — резина; 2 — кордная нить; 3 — направляющий ролик; 4 — груз (1—2 кгс).

Описан [164] новый метод определения прочности связи резины с кордом в динамических условиях. Для проведения этих испытаний может быть использована машина МРС-2, снабженная специальными приспособлениями. Испытание проводится на образцах, применяемых для Н-метода (см. рис. V.11). Метод основан на определении числа циклов многократной деформации, выдерживаемых резинокордным образцом до выдергивания нити корда из резины при заданной амплитуде гармонической нагрузки, действующей непосредственно на нить корда. Принцип задания гармонической нагрузки на образец описан в работе [165]; полученные данные показывают применимость степенного закона усталости резин [40] к работе граничного слоя резина — корд.

### Прочие методы

Имеется несколько методов измерения адгезионной прочности, классификация которых по традиционной схеме (неравномерный отрыв, равномерный отрыв и сдвиг) затруднительна. Рассмотрим эти методы отдельно.

Ориентировочно адгезионную прочность покрытия можно определить методом решетчатого надреза [25, 32, 75, 113]. Испытание сводится к тому, что каким-нибудь режущим инструментом делают ряд параллельных проникающих до подложки надрезов в пленке покрытия. Надрезы второго ряда проводят перпендикулярно первым так, чтобы образовалась решетка. Для проведения надрезов может быть использована специальная колодка с лезвиями или другое приспособление [113]. При хорошей адгезии квадратики покрытия после нанесения надрезов не отслаиваются. Иногда число отслоившихся квадратиков подсчитывают после дополнительных воздействий (изгиба, удара и др.) на подложку [113]. Можно сделать сетку надрезов неравномерной [75] и отмечать минимальное расстояние между теми надрезами, где пленка отслаивается.

Предложен способ изучения адгезионной прочности, основанный на измерении коэффициента трения качения [114]. Осуществляя принудительное качение покрытого пленкой полимера ролика по поверхности другого ролика, получают возможность судить об адгезии, так как при качении одного тела по поверхности другого непрерывно образуются и разрушаются адгезионные связи.

Как известно, в формирующейся на подложке пленке полимера возникают внутренние напряжения. При определенной толщине пленки величина сдвигового усилия, вызванного напряжениями, может стать достаточной для самопроизвольного отделения покрытия от подложки. Напряжения, возникшие в этот момент, называют критическими и принимают за меру адгезии [31, 115—118].

Рассмотренные выше методы измерения адгезионной прочности имеют одно общее свойство — все они разрушающие. Однако во многих случаях желательно оценить адгезию без нарушения адгезионной связи, и поэтому исследуется возможность создания неразрушающих методов измерения адгезии. Широко известны методы дефектоскопии, позволяющие отыскивать слабые, дефектные места в образцах [1, 119]. Но измерение адгезионной прочности — более сложная задача, чем простое отыскание дефектов. Тем не менее за последние годы в этой области достигнуты значительные успехи. Удалось обнаружить определенную корреляцию между адгезионной прочностью и некоторыми свойствами соединяемых материалов. Например, был предложен метод измерения адгезионной прочности, основанный на определении динамического модуля адгезива с помощью ультразвука. Первоначально устанавливают корреляцию между динамическим модулем адгезива и адгезионной прочностью по какому-либо разрушающему методу [120—122]. Затем в клеевом слое возбуждаются продольные или поперечные волны, соответствующие тем упругим напряжениям, которые возникают в изделии при работе, но значительно меньше их по значению. Так определяют модуль адгезива. Зная соотношение между модулем и адгезионной прочностью, определяют ее значение.

Несмотря на ряд критических отзывов о неразрушающих методах измерения прочности адгезионных соединений [123, 124], эти методы, несомненно, весьма перспективны и заслуживают внимания [192, с. 232; 193, с. 265]. Появляются новые методы неdestructивного изучения качества адгезионных соединений. Среди новейших может быть назван голографический метод, и, в частности, ультразвуковая голография [292]. Описаны и другие методы неразрушающего контроля адгезионных соединений [293, 294].

Для сравнительного определения силы сцепления связующего со смолой в стеклопластиках образец обрабатывают водой при повышенной температуре и за показатель силы сцепления принимают продолжительность его пребывания в воде до отслаивания [170, 171]. Предложен [197] фотокolorиметрический метод характеристики адгезионной связи в системе полимер — минеральное волокно. Иногда о качестве полимерного покрытия, в том числе и об адгезии, можно судить по значению сопротивления истиранию, поскольку между адгезионной прочностью и этим показателем имеется пропорциональная зависимость [188, 189].

### Приборы для измерения адгезии

До последнего времени наиболее распространенным прибором для измерения адгезионной прочности были обычные силоизмерители типа разрывных машин (динамометры). Конструкции динамометров весьма разнообразны. Подробное описание этих приборов

можно найти в монографиях [39, 40]. Наиболее часто применяются маятниковые динамометры. Они очень просты в работе, однако им присущи некоторые недостатки: громоздкость, пониженная точность из-за трения в оси маятника, инерционность. Поэтому в некоторых случаях, например при измерении адгезионной прочности методом отслаивания или расслаивания [19, 20], инерционность силоизмерителя может вносить ошибку в показания прибора. Применяются безынерционные силоизмерители. Деформация упругого элемента в этих приборах измеряется с помощью электронной аппаратуры. Наибольшее распространение в разрывных машинах с электронными силоизмерителями получили индуктивные, емкостные и проволочные (активного сопротивления) датчики.

Преимущества электронных силоизмерителей заключаются в следующем: они практически безынерционны при обычно применяемых скоростях деформации (до 50 мм/с) и имеют малые потери на трение; диапазон измеряемых нагрузок расширяется в 5 и более раз по сравнению с маятниковыми силоизмерителями [125, 126]. Но им свойственны и некоторые недостатки [40]: ограниченность срока службы и малая стабильность многих элементов схемы; подверженность влиянию внешних факторов (температуры, влажности, посторонних электрических полей и т. д.); линейность характеристик упругих элементов сохраняется в пределах небольших деформаций.

Наряду с универсальными разрывными машинами, которые могут быть использованы для измерений адгезионной прочности, существует несколько конструкций приборов, предназначенных специально для проведения испытаний по адгезии. К ним относятся угловой адгезиометр, или адгезиометр с вращающейся пластинкой [10], роликовый адгезиометр [10, 127] и другие разновидности адгезиометров [9, 24, 128, 169, 190], многие из которых безынерционны.

Для измерения адгезионной прочности в динамических условиях могут быть использованы различные приборы. Широкое применение имеют машины типа Де-Маттия [40, 129—131], обладающие такой же универсальностью при динамических испытаниях, как и разрывные машины типа маятникового динамометра при статических испытаниях. Иногда прочность связи между слоями резины может быть определена на флексометре Гудрича [40, 132]. Измерение прочности связи единичной нити корда с резиной можно проводить на машине Генлея [40, 133] и на машине «Роллер-флекс» [40, 134].

### Изучение характера разрушения

Изучение характера разрушения адгезионных соединений основано на оценке изменения состояния их поверхности после разрушения. Разработано несколько методов, позволяющих про-

водить эти исследования. Наиболее простым является микроскопический метод. Для увеличения чувствительности метода можно воспользоваться красителями, выявляющими присутствующие на поверхности субстрата следы адгезива или, наоборот, способствующими обнаружению чистых областей субстрата. Например, целлофан после отслоения адгезива обрабатывают 1%-ным раствором фуксина и по равномерности окраски поверхности судят о ее чистоте [135]. Для изучения характера разрушения системы полимер — металл можно воспользоваться аналогичным приемом: поверхности алюминия обрабатывают 20%-ным раствором едкого натра, свободная от следов адгезива поверхность металла взаимодействует со щелочью, что легко можно обнаружить [135]. Эффективным методом визуализации характера разрушения адгезионных соединений металлов является электрохимический метод [136]. Сущность его заключается в осаждении ионов более электроположительного металла на участках субстрата (металла) с адгезионным типом разрушения. Если цвет образующейся пленки отличается от цвета исследуемой поверхности, участки с адгезионным характером разрушения легко различаются. Электролитическое покрытие металлического субстрата металлом также дает возможность выявить участки с адгезионным характером разрушения [137, с. 105].

Одним из наиболее простых и эффективных методов установления характера разрушения является люминесцентный анализ. Применение люминесцентного анализа основано на различной люминесценции поверхностей адгезива и субстрата под действием ультрафиолетового света. Когда различие в люминесценции достаточно велико, удастся визуально определить место разрушения. Например, латексные адгезивы, применяемые для крепления различных видов корда к резинам, интенсивно люминесцируют под действием ультрафиолетовых лучей с длиной волны 300—400 мкм. Пленка латекса толщиной 5 мкм, которая совершенно не видна на поверхности резины при дневном свете, хорошо различима в ультрафиолетовом свете (рис. V.17, см. вклейку). Это дает возможность анализировать характер разрушения некоторых резинокордных систем, например шин. Выше было отмечено (гл. IV), что разрушение каркаса шины иногда затрагивает слой адгезива на корде. Но простым визуальным осмотром этого обнаружить не удастся. Только осветив расслоившийся участок ультрафиолетовым светом, можно обнаружить присутствие следов адгезива на субстрате (рис. V.18, см. вклейку). Следовательно, чисто адгезионное на первый взгляд расслоение в действительности сопровождается разрушением адгезива.

Люминесцентный анализ не исчерпывается только визуальным осмотром расслоившихся образцов. Еще большие возможности для изучения характера разрушения адгезионных систем дает использование количественного люминесцентного анализа. Для измерения интенсивности люминесценции нами была применена



специальная фотоэлектрическая установка [171]; анализируемый образец облучается профильтрованным ультрафиолетовым светом (длина волны 360 мкм), источником которого является ртутная лампа ПРК-2. Световой поток, излучаемый люминесцирующей поверхностью, попадает в фотоумножитель и возбуждает электрический ток, который через усилитель попадает на микроамперметр. Интенсивность люминесценции измеряется в амперах. Этот метод в последнее время используется и при изучении других адгезионных соединений [142—144].

Среди оптических методов изучения характера разрушения адгезионных соединений важное место принадлежит электронно-микроскопическому. Изучение реплик с поверхности субстрата дает возможность обнаружить присутствие следов адгезива [143, 145, 149, 155]. Так удалось показать, что при ударных испытаниях склеенных адгезивами на основе различных смол (эпоксидной, фенольной) стальных поверхностей разрыв имеет в основном адгезионный характер. Большая часть поверхности стали оказывается чистой, лишь кое-где разбросаны обрывки адгезива [148].

Изучались системы, состоящие из различных сочетаний полихлоропрена, полиизобутилена и натурального каучука с полиамидной пленкой [10]. Показано, что в большинстве случаев, когда в зоне контакта отсутствует мономер (капролактан), внешний вид поверхности пленки после отслаивания не отличается (под электронным микроскопом) от поверхности ее до контакта с адгезивом. В отдельных случаях (при комбинации полиамидной пленки с натуральным каучуком) на поверхности после разрушения удается обнаружить некоторые следы адгезива, которые могут быть низкомолекулярными фракциями адгезива или примесями, содержащимися в каучуке [147]. Методом реплик изучен [154, 197] характер разрушения наполненных полимеров и показано, что при низкой адгезии полимера к частицам наполнителя происходит адгезионное разрушение в зоне контакта полимер — частица наполнителя.

Значительный интерес для изучения характера разрушения адгезионных соединений представляет метод сканирующей электронной микроскопии [157]. Большая глубина резкости и объемность изображений делает этот метод очень удобным для визуализации следов адгезива на поверхности самых различных субстратов.

Весьма эффективным оказался метод меченых атомов [145—147, 156]. Одна из первых работ по его практической реализации относится к изучению системы корд — адгезив — резина [146]. Затем в качестве субстратов были использованы силикатное стекло, медная фольга и атактический полипропилен [147]. Адгезивом служил полипропилен с меченым третичным атомом углерода  $^{14}\text{C}$ . После расслаивания склеек измерялась активность поверхности субстрата. Было обнаружено, что после разрушения адгезионной связи на субстрате всегда остается некоторое количество радио-

активного адгезива. Было сделано предположение, что субстрат покрыт не сплошной равномерной пленкой адгезива, а отдельными «островками» ее, и разрушение, таким образом, имеет микро-мозаичный характер.

В числе других методов изучения характера разрушения адгезионных соединений можно отметить трибометрический, основанный на измерении коэффициента трения по исходной поверхности субстрата и по поверхности после отделения от нее адгезива. Таким способом в некоторых случаях удавалось определить чистоту поверхности субстрата, отделенного от адгезива [150]. Контролировать чистоту поверхности субстрата после отслоения от него адгезива можно, сравнивая углы смачивания [150, 151]. Определенный интерес представляет поляризационно-оптический, или эллипсометрический метод, основанный на изучении характера поляризации света, отраженного от поверхности субстрата [127, 152]. При наличии на поверхности субстрата следов адгезива в виде тончайшей пленки направленный на поверхность плоскополяризованный луч становится эллиптически поляризованным. Удалось обнаружить, что пленки эфиров целлюлозы не оставляют на металле никаких следов, а гуттаперча оставляет на нем тончайшую пленку. Эллипсометрические исследования получили широкое распространение [153] в связи с развитием технологии нанесения тонких полупроводниковых пленок. Созданы специальные приборы — эллипсометры — значительно расширяющие возможности этого метода [159]. Несомненна перспективность применения эллипсометрии для изучения механизма разрушения адгезионных соединений [158].

### **Механические методы измерения внутренних напряжений**

Методы измерения внутренних напряжений можно разделить на два больших класса: физические и механические. Механические методы основаны на измерении деформации образца, вызванной внутренними напряжениями. Деформация образца происходит вследствие нарушения равновесия сил и перехода к новому положению равновесия. По значению деформации образца, пользуясь теорией упругости, можно рассчитать значение внутренних напряжений. Нарушение равновесия и изменение формы тела может происходить самопроизвольно или целенаправленно. Первый случай реализуется в нескольких методах, из которых самым распространенным является метод гибкого катода (консольный). На преднамеренном нарушении равновесия основаны методы Калакутского, Давиденкова, Закса. Так, по изменению расстояния между концами распиленного кольца, отрезанного от тонкостенной трубы, можно рассчитать окружные напряжения. Последовательно снимая наружные слои трубы и измеряя диаметр распиленного кольца, можно рассчитать изменение окружных напряжений по толщине. По прогибу полоски, вырезанной вдоль

оси трубы, можно рассчитать осевые напряжения. В толстостенных трубах и стержнях окружные и осевые напряжения измеряют при последовательном растачивании образца изнутри. Эти методы подробно описаны [191—202]. Их иногда применяют для измерения напряжений в полимерных материалах [203—205]. Измерить напряжения в пленках покрытия можно также по значению усадки пленки после ее отделения от подложки, а также по значению усилия, необходимого для сохранения постоянной длины пленки [206, 207].

Широкое распространение благодаря своей универсальности получил метод гибкого катода, предложенный еще в 1909 г. Стонеем для измерения напряжений в гальванических покрытиях. Сущность метода заключается в измерении прогиба гибкой подложки под действием нанесенного на нее слоя электролитического осадка. Рассматривая это явление как случай чистого изгиба, Стоней предложил формулу

$$\sigma = Et^2/6\Delta tr \quad (V.1)$$

где  $\sigma$  — внутренние напряжения;  $E$  — модуль упругости подложки;  $t$  — толщина подложки.

Радиус кривизны и стрела прогиба подложки  $f$  связаны зависимостью

$$r = l^2/8f \quad (V.2)$$

С учетом выражения (V.2) формула (V.1) приобретает вид:

$$\sigma = \frac{4E^2t^2f}{3l^2 \Delta t} \quad (V.3)$$

Стрелу прогиба измерять значительно легче, чем радиус кривизны, поэтому формула (V.3) удобней для расчета  $\sigma$ .

Если один из концов подложки закрепить неподвижно, как в консольной балке, то в формулу для расчета  $\sigma$  можно ввести величину отклонения свободного конца консоли  $h$ , исходя из зависимости

$$f = h/4 \quad (V.4)$$

Тогда формула для расчета напряжений приобретает вид

$$\sigma = \frac{Et^3h}{3l^2 \Delta t (t + \Delta t)} \quad (V.5)$$

Было предложено [208—221] несколько уточнений формулы (V.5).

При изгибе подложки происходит некоторое уменьшение напряжений в слое покрытия. Величина этих напряжений  $\sigma'$  определяется равенством

$$\sigma' = \frac{E_2 (t + \Delta t) h}{l^2} \quad (V.6)$$

где  $E_2$  — модуль упругости покрытия.

На рис. V.19 приведена схема образца для измерения напряжений консольным методом.

Строгий вывод формул, связывающих стрелу прогиба с внутренним напряжением в слое покрытия, дан в работах [213, 220], но они довольно сложны и поэтому неудобны для практических расчетов. Однако эти формулы легко упрощаются при некоторых допущениях и приобретают вид, аналогичный уравнению (V.5).

Стрела прогиба  $f$  или отклонение консоли  $h$  могут быть измерены различными механическими, электрическими и оптическими методами. Механические методы основаны на измерении  $t$  или  $h$  контактным способом при помощи микрометрических устройств, оптиметров и т. д. [219, 222—236].

Консольный метод может быть применен для измерения напряжений не только в лакокрасочных покрытиях, но и в полимерных электроизоляционных материалах [206, 262, 267], клеях различного назначения и других материалах. Размеры и конструкция образцов (консолей) подробно описаны [272, 273]. Отклонения консолей удобно измерять с помощью микроскопа, снабженного механизмом измерения перемещений, например МИР-12 [272], а также микрокомпаратора (ИЗА-2), катетометра (КМ-6, КМ-7), инструментального микроскопа (МИ-1).

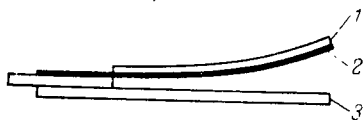


Рис. V.19. Образец для измерения напряжений консольным методом:

1 — пленки полимера; 2 — металлическая подложка (консоль); 3 — основание для отсчета отклонения консоли

Оптические методы дают возможность осуществить бесконтактное измерение стрелы прогиба или отклонения, например путем измерения положения проекции подложки на экране [229], по отклонению светового зайчика от зеркала, соединенного с подложкой [230—232]. Точные измерения отклонений удобно производить с помощью микроскопов [232—234]. Очень чувствителен интерференционный метод измерения деформации. В этом случае прогиб подложки измеряется по интерференционной картине, возникающей в зазоре между подложкой и плоским оптическим стеклом [218, 235]. Электрические методы основаны на измерении электрических параметров, например емкости или индуктивности, изменяющихся при перемещении консоли [218, 236]. Описан способ измерения напряжений консольным методом по значению собственных колебаний консоли с покрытием [237]. В некоторых случаях характеристикой внутренних напряжений может служить отклонение консоли [208, 232, 234, 238] или значение прогиба свободной подложки [239].

Тензометрические методы измерения внутренних напряжений часто выделяют в самостоятельную группу, но, по существу, эти методы относятся к механическим, поскольку основаны на фиксации относительной деформации (усадки) материала, вызванной действием внутренних напряжений. Датчики, применяемые для измерения деформации, весьма разнообразны. Так, в качестве датчика, фиксирующего усадку в слое электролитического покрытия,

был применен ртутный термометр [208]. На шарик термометра наносили слой исследуемого электролитического покрытия. Вследствие усадки слой покрытия, вызванной внутренними напряжениями, развивалось давление на шарик, и ртуть перемещалась в капилляре. Из разнообразных тензометров, применяемых в настоящее время (механических, оптических, пневматических, электрических), наиболее распространены электрические [220, 240, 242, 269], действие которых основано на преобразовании деформации образца в электрический импульс. Используются различные принципы преобразования: по изменениям сопротивления, емкости и т. д. В последнее время находят применение тензорезисторы. Описан тензометрический метод измерения напряжений в связующем, когда тензодатчик является одновременно и армирующим элементом [241].

### **Физические методы измерения внутренних напряжений**

Физические методы измерения напряжений основаны на зависимости физических свойств материала от внутренних напряжений. Поскольку к наличию внутренних напряжений чувствительны многие свойства тел (оптические, электрические, магнитные, размеры кристаллической решетки, внутреннее трение, твердость), эта группа методов весьма обширна. Широко применяется оптический метод, основанный на эффекте искусственного двойного лучепреломления, возникающего под действием напряжений. При освещении таких оптически активных материалов поляризованным светом появляется окраска или картина чередующихся полос интерференции, по которым рассчитывают внутренние напряжения [243—253]. Метод оказывается весьма удобным для материалов, обладающих оптической активностью (кристаллов, неорганических стекол, некоторых полимеров). Метод широко применяется для измерения напряжений в различных (стеклянных) деталях электровакуумных приборов [254—260]. В случае слоистых пластиков и стеклопластиков напряжения в связующем также могут быть измерены по двойному лучепреломлению света [261, 263—266]. Поляризационно-оптический метод может быть применен для тонких оптически чувствительных покрытий на непрозрачной подложке, например для электроизоляционных пленок на металлах [206, 262, 267, 270], для которых обнаружено хорошее совпадение значений напряжений с результатами, полученными консольными методами [206]. Иногда, применяя поляризационно-оптический [221, 271] метод, удается измерять внутренние напряжения в реальных клеевых системах, например в конструкциях из оргстекла, оптического стекла.

Внутренние напряжения в кристаллических материалах могут быть измерены по изменению параметров кристаллической решетки рентгенографическим и электронографическим методами [274—276]. Описаны и другие физические методы измерения внутренних напряжений [218].

Иногда о напряжениях в исследуемом теле судят по косвенным данным, например по напряжению в подложке. На этом принципе основано несколько методов измерения напряжений. Наиболее распространен метод оптически активных покрытий [278—286]. Идея метода оптически активных покрытий была предложена еще в 1930 г. Менаже; она заключается в том, что слой оптически чувствительного материала, нанесенный на изучаемый объект, копирует его деформацию, которая, таким образом, может быть визуализирована и измерена. Метод оказался достаточно точным, наглядным и удобным; значения напряжений хорошо совпадают с результатами других измерений, например тензометрических [277].

Предложен [205, 288—290] косвенный метод, основанный на том, что исследуемый материал наносят на оптически чувствительную подложку (например, стеклянную призму) и по значению двойного лучепреломления в подложке судят о напряжении в слое покрытия. Для измерения двойного лучепреломления в стеклянной призме-подложке применяют прибор с автоматической записью разности хода. Оптический метод с применением оптически чувствительной подложки широко применяется для исследования внутренних напряжений в полимерных материалах. Значения внутренних напряжений, измеренные этим методом, были сопоставлены со значениями, полученными консольным методом, и обнаружено принципиальное совпадение результатов [291].

К группе косвенных методов измерения напряжений следует отнести гальваническое меднение [287], а также метод хрупких лаковых покрытий [269]. Эти методы основаны на том, что под действием напряжений, передающихся от исследуемого материала на покрытие (лаковую пленку или слой гальванического покрытия), происходят легко обнаруживаемые изменения. Так, на слое гальванической меди в участках концентрации напряжений появляются характерные пятна, а в слое лакового покрытия — трещины.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.
2. Book of ASTM Standards, 1955, № 7, D 1062—51, D 903—49, D 429—56T, D 413—39, D 429—39; ГОСТ 411—41, Определение прочности связи резины с металлом при отслаивании.
3. ГОСТ 6768—53. Определение прочности связи между слоями резины с резиной, прорезиненных тканей между собой и резины с другими материалами при расслоении на разрывной машине.
4. ГОСТ 264—53. Определение прочности связи между слоями резины с резиной, прорезиненных тканей между собой и резины с другими материалами при расслоении на гистерезисной машине.
5. ГОСТ 8976—59. Кожа искусственная на тканевой основе. Методы определения прочности склейки сдвоенных тканей.
6. ГОСТ 8783—59. Картон. Метод определения сопротивления расслаиванию.

7. ТУ МХП 402—54. Определение крепости приклейки ткани.
8. ГОСТ 9956—62. Картон. Метод определения сопротивления отрыву покровного (лицевого) слоя.
9. ГОСТ 13526—68. Лаки и эмали электроизоляционные. Общие методы испытаний.
10. Дерягин Б. В., Кротова Н. А. Адгезия. М., изд-во АН СССР, 1949. 244 с.
11. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. М., «Лесная промышленность», 1964. 248 с.
12. Kaelble D. H. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1961, p. 74; J. Colloid Sci., 1964, v. 19, p. 413.
13. Gardon J. L. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 625, 643.
14. Engel J. H., Fitzwater R. N. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1961, p. 89.
15. Kaelble D. H. Adhesiv. Age, 1960, v. 3, № 5, p. 37.
16. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
17. Дебройн Н. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припой). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательский центр, 1954. 528 с.
18. Кучерский А. М., Сокольская В. Д., Сучак Л. А. «Каучук и резина», 1960, № 1, с. 50.
19. Sprath W. Gummi u. Asbest, 1950, Bd. 3, S. 59; 1956, Bd. 9, S. 322.
20. Pickur B. Proceeding of the Third Rubb. Conf. Cambridge, 1955, p. 439.
21. Шаповалова А. И., Воюцкий С. С., Писаренко А. П. Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 485.
22. Гвоздев Ю. М., Линева Ю. А. Труды Московск. технол. ин-та легкой пром., 1961, вып. 23, с. 75.
23. Courtney R. P., Wakefield H. F. Ind. Eng. Chem., 1934, v. 6, p. 470.
24. Клетченков Н. И. Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 1376; кандидатская диссертация, Киевский политехн. ин-т, 1959.
25. Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении. Под ред. М. М. Гольдберга. М., «Машиностроение», 1964.
26. Басин В. Е., Авакян Н. П., Чернобыльская И. М. Зав. лаб., 1967, т. 33, с. 205.
27. Басин В. Е., Авакян Н. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 2, с. 46; Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 2. М., ИДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 10.
28. Якубович С. В., Масленникова Н. Л. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 4, с. 20.
29. Маркин Ю. И., Воюцкий С. С. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 23.
30. Luttorf H. Plaste u. Kaut., 1956, № 8, S. 173; 1956, № 9, S. 206.
31. Зубов П. И., Санжаровский А. Т., Дыльков М. С. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 2, с. 48.
32. Якубович С. В., Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М., Госхимиздат, 1952. 480 с.
33. Дринберг А. Я., Снедзе А. А., Тихомиров А. В. Технология лакокрасочных покрытий. М., Госхимиздат, 1951. 528 с.
34. Пэйн Г. Ф. Технология органических покрытий. М., Издательский центр, 1959. 758 с.
35. Asbek W. K. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1961, p. 101.
36. May W. D., Smith N. D., Snow C. I. Trans Inst. Metal. Finish., 1957, v. 34, p. 869.
37. ASTM Standards, D 1344—57, D 897—49.
38. ГОСТ 209—62. Определение прочности связи резины с металлом методом отрыва.

39. Израелит Г. И. Механические испытания каучука и резины. М., Госхимиздат, 1956. 456 с.
40. Резниковский М. М., Лукомская А. И. Механические испытания каучука и резины. М., «Химия», 1968. 525 с.
41. Жеребков С. К. Крепление резины к металлам. М., Госхимиздат, 1965. 348 с.
42. Irvin H. H. *Rubb. World*, 1956, v. 134, p. 86.
43. Larsen P. J. *Rubb. Age*, 1957, v. 89, p. 455.
44. Painter G. W. *Rubb. Age*, 1959, v. 86, p. 262.
45. Brauns S. L. *Rubb. World*, 1960, v. 142, p. 67.
46. Buist J. M., Meyrick T. J., Staffory R. L. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1956, v. 32, p. 146.
47. Flower A., Wening H., *Rubb. Age*, 1934, v. 35, p. 282.
48. Hoffman E. J. *Oil Colour Chem. Assoc.*, 1960, v. 43, p. 583.
49. Bullet T. R. J. *Oil Colour Chem. Assoc.*, 1963, v. 46, p. 441.
50. Phillips G. *Paint Techn.*, 1960, v. 24, № 271, p. 14.
51. Meardon J. I. *Rubb. Plast Weekly*, 1962, v. 142, p. 107.
52. Meyrick T. J., Watts T. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1949, v. 25, p. 150.
53. Borroff E. M., Wake W. C. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1949, v. 25, p. 190.
54. Borroff E. M., Knot R. S., Wake W. C. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1949, v. 25, p. 222.
55. Поляков Ю. Н. *Зав. лаб.*, 1965, т. 31, с. 1249.
56. Trivinsanno N. M., Lee L. H., Skinner S. M. *Ind. Eng. Chem.*, 1958, v. 50, p. 912.
57. Niederstadt G. «*Kunststoffe*», 1963, № 6, S. 355.
58. Koehn G. W. In: *Adhesion and Adhesives, Fundamentals and Practice*. Ed. by J. Clark, J. Rutzler, R. Savage. London, 1954, p. 120.
59. Weidner C. L., Grocker G. J. *J. Rubb. Chem. Technol.*, 1960, v. 33, № 5, p. 1323.
60. Перри Г. А. Склеивание армированных пластиков. М., Судпромгиз, 1962. 256 с.
61. Малкина А. Д., Дерягин Б. В. *Коллоидн. ж.*, 1950, т. 12, с. 431.
62. Москвитин Н. И., Футран М. Ф., Дерягин Б. В. *ДАН СССР*, 1955, т. 105, с. 758.
63. Москвитин Н. И. Докторская диссертация. ИФХ АН СССР, 1952.
64. Ширяева Г. В., Горбаткина Ю. А., Андреевская Г. Д., *ЖФХ*, 1963, т. 37, с. 237.
65. Миньков Н. К. Кандидатская диссертация. Московск. ин-т механизации и электрификации сельск. хозяйства. 1950.
66. Смелов А. П. Кандидатская диссертация. Московск. ин-т механизации и электрификации сельск. хозяйства. 1955.
67. Гугунишвили Г. Г. *Зав. лаб.*, 1958, т. 24, с. 333.
68. Ключкин И. Е., Панктаров М. П. *Зав. лаб.*, 1965, т. 31, с. 1202.
69. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. *Методы исследования электроосаждения металлов*. М., изд-во АН СССР, 1960. 448 с.
70. Красниченко Л. В., Тихонов А. А. *Зав. лаб.*, 1955, т. 21, с. 229.
71. Игнатьева Л. А., Лавров И. С., Меркушев О. М. *Коллоидн. ж.*, 1967, т. 29, с. 866.
72. Середин А. И., Щиржицкий М. Н. *Зав. лаб.*, 1968, т. 34, с. 354.
73. Санжаровский А. Т. и др. В кн.: *Адгезия полимеров*. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 65.
74. Moses S., Witt R. *Ind. Ang. Chem.*, 1949, v. 41, p. 2334.



75. Patrick R. L., Millar R. L. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 601.
76. Malloy A., Soller W., Roberts A. Paint, Oil. Chem. Rev., 1953, v. 116, № 18, p. 14.
77. Alter H., Soller W. Ind. Eng. Chem., 1959, v. 50, p. 922.
78. Дерягин Б. В. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 4, с. 62.
79. Ulbricht K. Plaste u. Kaut., 1957, Bd. 4, S. 7.
80. Яхнин Е. Д., Авербах Э. И. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 58; Коллоидн. ж., 1968, т. 30.
81. Шляпина В. Н., Винницкий Л. Е., Попов Г. Г. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 872.
82. Фрейдли А. С., Панферов К. В. Пласт. массы, 1962, № 10, с. 57.
83. Майлонас К., Дебройн Н. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припои). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательский центр, 1954, с. 108.
84. Эпштейн Г. Склеивание металлов. М., Оборонгиз, 1959. 212 с.
85. Ву Ба Кзем, Фрейдли А. С. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 110.
86. Hooley M. W., Walker P. A. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1964, v. 47, p. 812.
87. Lyons W., Nelson M., Conrad C. Rubb. World, 1946, v. 114, p. 213.
88. Lyons W. Text. Res. J., 1950, v. 20, p. 654; Rubb. Age, 1951, v. 68, p. 567.
89. Wood J. O. IRI Trans. a. Proceed., 1956, v. 32, p. 1.
90. Узына Р. В., Громова Л. С., Васильева С. А. В кн.: Прочность связи между элементами резиноканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. М., Госхимиздат, 1956, с. 184.
91. Басин В. Е. «Каучук и резина», 1957, № 6, с. 36.
92. Moulr R., Martin W. Mat. Res. Standards, 1962, v. 10, p. 813.
93. Kenyon D. IRI Trans. a. Proceed., 1962, v. 38, p. 165.
94. Fournier R., Thirion P. Rev. gen. caoutch., 1956, v. 26, p. 1006.
95. Рупп Э. Процессы склеивания и прилипания. М., «Искусство», 1958. 60 с.
96. Lessig E. T., Compton J. Rubb. Chem. Technol., 1946, v. 19, p. 223.
97. Miller A. L., Robinson S. B. Rubb. World, 1957, v. 137, p. 397.
98. Ширяева Г. В., Андреевская Г. Д., Иванова-Мумжиева В. Г. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 99.
99. Guyot R. Rev. gén. caoutch., 1958, v. 35, p. 1349.
100. Landsman P., Klunder J. «Kunststoffe», 1964, B. 54, S. 719.
101. ГОСТ 410—41. Определение прочности связи резины с металлом при сдвиге.
102. ASTM Standards, D 1002—53T, D 1184—55, D 816—55.
103. Шнуров З. Е. В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 56.
104. Цыдзик М. А., Раппопорт А. А. «Каучук и резина», 1940, № 12, с. 20.
105. ГОСТ 9981—62. Резина. Метод испытания модельных образцов и образцов из шин на многократный сдвиг.
106. Цыдзик М. А., Лукомская А. И., Слонимский Г. Л. В кн.: Прочность связи между элементами резиноканевых многослой-

ных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 201.

107. Левитин И. А. и др. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 173.
108. Резниковский М. М. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 166.
109. Буйко Г. Н., Зинченко Н. П. «Каучук и резина», 1960, № 4, с. 27.
110. Лукомская А. И., Слонимский Г. Л., Цыдзик М. А. Труды НИИШП. Сб. 4. Методы испытания каучуков, резины и саж. М., Госхимиздат, 1957, с. 62.
111. Gardner E. R., Williams P. L. IRI Trans. a. Proceed., 1949, v. 24, p. 284.
112. Хромов М. К., Резниковский М. М., Лазарева К. Н. «Каучук и резина», 1962, № 6, с. 27.
113. Киттель Г. Целлюлозные лаки. М., Госхимиздат, 1957. 327 с.
114. Дерягин Б. В., Топоров Ю. П. «Механика полимеров», 1965, № 4, с. 117.
115. Шрейнер С. А. Труды Ленинградск. технол. ин-та пищев. пром., 1958, т. 14, с. 205.
116. Зубов П. И., Лепилкина Л. А. Вестн. АН СССР, 1962, № 3, с. 49.
117. Санжаровский А. Т., Масленникова Н. Л., Якубович С. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962. № 5, с. 30.
118. Шрейнер С. А., Зубов П. И. Коллоидн. ж., 1960, т. 22, с. 494.
119. Ланге Ю. В. В кн.: Клей и технология склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 268.
120. Dietz A. G., Boekstruck H. N., Epstein G. ASTM Spec. Techn. Publ., 1952, № 138, p. 40.
121. Dietz A. G. In: Adhesion and Adhesives. Fundamentals and Practice. Ed. by J. Clark, J. Rutzler, R. Savage. New York, 1954, p. 218.
122. Dietz A. G. e. a. ASTM Proceed., 1950, v. 50, p. 1414.
123. Тарр Р. Ф. e. a. Aircraft Eng., 1957, v. 29, p. 350.
124. Маркин Ю. И., Воюцкий С. С. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 808.
125. Турпчин А. М. Электрические измерения неэлектрических величин. М., Госэнергоиздат, 1954. 690 с.
126. Майоров Ф. В. Электронные регуляторы. М., Гостехтеоретиздат. 1956. 492 с.
127. Кротова Н. А. О склеивании и прилипании. М., изд-во АН СССР, 1960. 168 с.
- 5 128. Хархардин С. И. Пласт. массы, 1965, № 11, с. 66.
129. Соорег L. V. Ind. Eng. Chem., 1930, v. 2, p. 391.
130. Rainer E. T., Gerke R. H. Ind. Eng. Chem., 1935, v. 7, p. 368.
131. ГОСТ 261—41. Испытание резины на многократное растяжение на машине ле Маттиа.
132. Lessig E. T. Ind. Eng. Chem., 1937, v. 9, p. 582.
133. Pitman G. A., Thornley E. R. IRI Trans. a. Proceed., 1949, v. 25, p. 116.
134. Lyons W. J. Anal. Chem., 1951, v. 23, p. 1255.
135. McLagen A. D., Seiler C. J. J. Polymer Sci., 1949, v. 4, p. 63, 463.
136. Егоренков Н. И., Белый В. А., Плескачевский Ю. М. Зав. лаб., 1969, т. 35, с. 479.
137. Белый В. А., Егоренков Н. И., Плескачевский Ю. М. Адгезия полимеров к металлам. Минск, «Наука и техника», 1971, 288 с.

138. Уитби Г. Синтетический каучук. М., Госхимиздат, 1953. 998 с.
139. Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М., Гостехиздат, 1951. 456 с.
140. Узина Р. В., Басин В. Е. «Каучук и резина», 1960, № 2, с. 28.
141. Файдыш А. Н. и др. «Каучук и резина», 1961, № 5, с. 50.
142. Воюцкий С. С., Маркин Ю. И. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 1203.
143. Воюцкий С. С. и др. ЖФХ, 1963, т. 27, с. 2027.
144. Раевский В. Г. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1965, т. 8, с. 131, 304.
145. De Вгунне N. A. Trans. J. Plast. Inst., 1960, v. 27, № 71, p. 140.
146. Богуславский Д. Б., Тихомиров Б. П., Эпштейн В. Г. «Каучук и резина», 1960, № 1, с. 51.
147. Громов В. К. и др. ЖФХ, 1963, т. 37, с. 20, 77.
148. Ilkka G. A., Scott R. L. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1962, p. 65.
149. Гуль В. Е. и др. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 294.
150. Hardy W. B., Nottage M. Proc. Roy. Soc., 1926, v. 112A, p. 62; 1928, v. 118A, p. 209.
151. Райсин И. Б. и др. «Механика полимеров», 1971, № 5, с. 955 (3393—71).
152. Кротова Н. А., Карасев В. В., Кириллова Ю. М. В кн.: Новые методы физико-химических исследований. Под ред. Б. В. Дерягина. М., изд-во АН СССР, 1958, с. 202.
153. Урывский Ю. И. Эллипсометрия. Воронеж, изд-во Воронеж. ун-та, 1971. 132 с.
154. Каменский А. Н. и др. «Механика полимеров», 1967, № 2, с. 291.
155. Zorll U., Klink E. Farbe u. Lack, 1971, Bd. 77, № 2, S. 125.
156. Peterson C. M. Kolloid Z., 1968, Bd. 222, № 2, S. 148.
157. Patrick R. L. e. a. J. Polymer Sci., 1971, C, № 16, p. 87.
158. Горшков М. М. В кн.: Клеи и соединения на их основе. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, № 2, с. 55.
159. Takasaki H. J. Appl. Optics, 1966, v. 5, p. 759.
160. Басин В. Е., Артемова Г. И. Авт. свид. 312189; Бюлл. изобр., 1971, № 25.
161. Басин В. Е., Андреева Т. Н., Артемова Г. И. Электротехн. пром., сер. Электротехн. матер., 1973, № 7, с. 11.
162. Басин В. Е., Артемова Г. И., Андреева Т. Н. В кн.: Композиционные полимерные материалы и их применение. Гомель, 1972, № 1, с. 80.
163. Басин В. Е., Артемова Г. И., Андреева Т. Н. «Механика полимеров», 1973, № 3, с. 526.
164. Лукомская А. И., Грановский М. Б., Майзель В. Л. «Каучук и резина», 1969, № 6, с. 43; Зав. лаб., 1969, т. 35, с. 505.
165. Лукомская А. И., Резниковский М. М., Уполовникова Е. М. «Механика полимеров», 1965, № 5, с. 66.
166. Лобанов Ю. Е. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 79.
167. Ботвинник О. Г., Клименик Г. С. «Каучук и резина», 1968, № 2, с. 28.
168. Драчева Л. В. и др. ФХММ, 1970, т. 6, № 5, с. 82.
169. Ченик Н. В., Кудрявцев Г. Ф., Гершкович Б. М. Пласт. массы, 1969, № 6, с. 67.
170. Mazzo G. Bull. Soc. chim. France, 1970, p. 3245.
171. Wyatt T. C., Ashbee K. H. G. Fibre Sci. a. Technol., 1969, v. 2, № 1, p. 29.
172. Белый В. А., Егоренков Н. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 6, с. 49.

173. Berger W., Farbe u. Lack., 1968, v. 74, p. 967; Chim. peintures, 1969, v. 32, № 3, p. 105.
174. Березников В. В., Кривопап Б. А. «Механика полимеров», 1968, № 5, с. 839; в кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, № 2, с. 28.
175. Басин В. Е., Артемова Г. И., Чекалова О. В. Электротехн. пром., сер. Электротехн. матер., 1970, № 6, с. 5.
176. Gerbert D. Plast u. Kaut., 1970, Bd. 17, S. 753.
177. Калнинь М. М., Карливан В. П., Метничеце Е. О. «Механика полимеров», 1967, № 2, с. 360.
178. Фрейдин А. С. и др. Пласт. массы, 1968, № 3, с. 62.
179. Липатов Ю. С., Куксин А. Н., Сергеева Л. М. «Физико-химическая механика материалов», 1969, т. 5, с. 688.
180. Малинский Ю. М., Прокопенко В. В., Каргин В. А. ДАН СССР, 1969, т. 189, с. 568.
181. Малинский Ю. М. Докторская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1970.
182. Aubrey D. W., Welding G. N., Wong T. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, p. 2193.
183. Рубенчик С. А., Попов Г. Г. Труды ВНИИ железнодорожного транспорта, 1966, вып. № 322, с. 77.
184. Михин Н. М., Ляпин К. С. «Механика полимеров», 1970, № 5, с. 854.
185. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., «Химия», 1971, 256 с.
186. Ершов В. А., Михарева Г. Д., Шилкин О. Д. Производство и переработка пластмасс, синт. смол и стекл. волокон, 1970, № 9, с. 23.
187. Глаголев В. А., Ильин Н. С., Шпетный О. А. «Каучук и резина», 1968, № 10, с. 52.
188. Капельман В. Н. и др. Пласт. массы, 1965, № 8, с. 59.
189. Эпельбаум И. В., Иванова Н. А., Митюхин Б. Н. В кн.: Нанесение металлопокрытий на неметаллические материалы химическим и электрохимическим методами. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, № 2, с. 93.
190. Хархардин С. И. Зав. лаб., 1970, т. 36, с. 1285.
191. Kerr S., Ogman S. Brit. Polymer J., 1970, v. 2, № 3, p. 97.
192. Кейгл И. Клеевые соединения. М., «Мир», 1971, 296 с.
193. Михалев И. И., Колобова З. Н., Батизат В. П. Технология склеивания металлов. М., «Машиностроение», 1965, 280 с.
194. Waagotz V. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, p. 1965.
195. Вайкуле К. В. Кандидатская диссертация. Воронежский технол. ин-т, 1971.
196. Рыбалов Н. Е., Дубов О. Е., Гуль В. Е. В кн.: Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. М., 1969, с. 58.
197. Безверхая Л. М. Изв. вузов. Строительство и архитект., 1968, № 8, с. 160.
198. Драчева Л. В., Гинзбург Л. В. «Каучук и резина», 1970, № 11, с. 39.
199. Бабичев М. А. Методы определения внутренних напряжений в деталях машин. М., изд-во АН СССР, 1955. 132 с.
200. Кобрин М. М., Дехтярь Л. И. Определение внутренних напряжений в цилиндрических деталях. М., «Машиностроение», 1965. 175 с.
201. Давиденков Н. Н. ЖТФ, 1931, т. 5, с. 17.
202. Давиденков Н. Н., Шевандин Е. М. ЖТФ, 1939, т. 19, с. 12.
203. Огибалов П. М. и др. Конструкционные полимеры. Книга вторая. М., изд-во МГУ, 1972. 307 с.

204. Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов. Т. 3. Под ред. А. Т. Туманова. М., «Машиностроение», 1973. 284 с.
205. Зубов П. И., Лепилкина Л. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 5, с. 19; Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 418.
206. Басин В. Е. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 5, с. 37.
207. Червинский В. А. Кандидатская диссертация. МЛТИ, 1971.
208. Иоффе В. С. Усп. хим., 1944, т. 13, с. 48.
209. Веннер А., Senderoff S. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1948, v. 42, № 2, p. 89.
210. Перцовский М. Л. Пористое хромирование. М., Машгиз, 1949. 147 с.
211. Кузнецов И. В., Саверин М. И., Рябченко А. В. Методы поверхностного упрочнения деталей машин. М., Машгиз, 1949, 222 с.
212. Орлова С. И., Абрамсон Д. С. Контроль электролитов и качества гальванопокрытий. М., Машгиз, 1950. 240 с.
213. Давиденков Н. Н. ФТТ, 1960, т. 2, с. 2919; Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 1529.
214. Саверин М. М. Дробеструйный наклеп. М., Машгиз, 1955. 312 с.
215. Санжаровский А. Т. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1698.
216. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1703, 1709.
217. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И., Ломакин А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 3, с. 21.
218. Гоффман Р. У. В кн.: Физика тонких пленок. Т. 3. Под ред. Г. Хасса и Р. Туна. М., «Мир», 1968, с. 225.
219. Петросов В. И., Петряев А. И. Зав. лаб., 1969, т. 35, с. 353.
220. Биргер И. А. Остаточные напряжения. М., Машгиз, 1963. 232 с.
221. Сергеев Л. В. и др. Высокомол. соед., 1967, т. 9, А, с. 1776.
222. Гликман Л. А., Федотьев Н. П., Чернова А. П. Зав. лаб., 1951, т. 17, с. 1126.
223. Masnaughtan D. J., Hotherhall A. W. Trans. Farad. Soc., 1928, v. 24, p. 387; 1935, v. 31, p. 1168.
224. Soderberg H. G., Graham A. K. Proc. Am. Electroplaters Soc., 1946, v. 34, p. 74.
225. Рыкова А. В. В кн.: Исследование коррозии металла под напряжением. М., Машгиз, 1953, с. 47.
226. Ваграмян А. Т., Соловьева З. А. Методы исследования электроосажденных металлов. М., изд-во АН СССР, 1960. 448 с.
227. Blackburn H., Campbell D. S. Phil. Mag., 1963, v. 8, p. 823.
228. Шипилевский Б. А., Индурский Д. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 2, с. 39.
229. Шлугер М. А. В кн.: Теория и практика электролитического хромирования. Под ред. А. Т. Ваграмяна. М., изд-во АН СССР, 1957, с. 147; Зав. лаб., 1953, т. 19, с. 1097.
230. Ваграмян А. Т., Петрова Ю. С. Физико-механические свойства электролитических осадков. М., изд-во АН СССР, 1960, 206 с.
231. Царева Ю. С. и др. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 166.
232. Ваграмян А. Т., Царева Ю. С. ДАН СССР, 1954, т. 98, с. 807; ЖФХ, 1955, т. 29, с. 185.
233. Marie C., Thon N. J. Chem. Phys., 1932, v. 29, p. 11.
234. Самарцев А. Г., Лызлов Ю. В. ЖФХ, 1955, т. 29, с. 374.
235. Finegan J. D., Hoffman R. W. J. Appl. Phys., 1959, v. 30, p. 597.

236. Д о р о ш е в В. Д., М а р ч е н к о Н. А., Х а р ч е н к о Э. П. Зав. лаб., 1967, т. 33, с. 244.
237. Л а з а р е в А. Д., О г н е в В. У., П у ч к о в А. А. «Механика полимеров», 1970, № 3, с. 541.
238. R e i t e r A., H a m e W., S c h ö n d o r f H. «Gummi-Asbest-Kunststoffe», 1968, Bd. 21, № 2, S. 134, 136, 140.
239. К а р г и н В. А., С о г о л о в а Т. И., К а р я к и н а М. И. Хим. пром., 1955, № 7, с. 8; 1957, № 45, с. 265.
240. И н ю т и н И. С. Электротензометрические измерения напряжений в пластмассовых деталях. Ташкент, Госиздат Узб.ССР, 1961. 58 с.
241. П о л я к о в В. Л., Г о р б а т к и н а Ю. А. «Физико-химическая механика материалов», 1969, № 1, с. 94.
242. Г а л у ш к о А. И. Кандидатская диссертация. ВЭИ им. Ленна, 1968.
243. З а й ц е в А. К. Оптический метод изучения напряжений. Л., изд-во Сев.-Зап. обл. промбюро ВСНХ, 1927. 318 с.
244. Ч е н ц о в Н. Г., О з е р о в Г. А. Основные положения оптического метода исследования напряжений. Труды ЦАГИ им. Н. Е. Жуковского. М., 1936. 131 с.
245. К о к е р Э., Ф а й л о н Л. Оптический метод исследования напряжений. М., ОНТИ, 1936. 634 с.
246. П р о к о ф ъ е в а - М и х а й л о в с к а я Л. Э. УФН, 1940, т. 23, с. 13.
247. М и н д л и н Р. УФН, 1940, т. 23, с. 16.
248. Ф р о х т М. Фотоупругость. М., Гостехиздат, 1948. 432 с.
249. Измерение напряжений и деформаций. Под ред. К. Флика и Х. Рорбиха. М., Машгиз, 1961. 535 с.
250. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. Под ред. Н. И. Пригоровского. М., «Наука», 1965. 127 с.
251. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. Под ред. С. П. Шихобалова. Труды конференции. Л., изд-во ЛГУ, 1966. 776 с.
252. С а в и н Г. Н. Распределение напряжений около отверстий. Киев, «Наукова думка», 1968. 887 с.
253. Д ю р е л л и А., Р а й л и У. Введение в фотомеханику. М., «Мир», 1970. 488 с.
254. И н д е н б о м В. Л. ЖТФ, 1955, т. 25, с. 256; 1956, т. 26, с. 370; Кандидатская диссертация. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1955.
255. S u t t o n P. J. Am. Ceram. Soc., 1958, v. 21, p. 103.
256. P r e s t o n F. W. J. Soc. Glass Technol., 1951, v. 35, p. 497.
257. П и щ и к Г. Ф. Оптический метод исследования напряжений. Л., Ленинградск. ин-т точной механики и оптики, 1963. 83 с.
258. Р я з а н о в Г. В. «Вопросы радиоэлектроники», 1961, сер. IV, вып. 1, с. 55.
259. Л ю б и м о в М. Л. Спаи стекла с металлом. М., «Энергия», 1968. 280 с.
260. П и щ и к Г. Ф. Напряжения и деформация в деталях оптических приборов. М., «Машиностроение», 1968. 247 с.
261. О б и щ е н к о Л. Н., Б о р и с е н к о Л. А., Р ы б а к о в Н. В. Труды Моск. ин-та нефтехим. и газов. пром., 1968, вып. 81, с. 131.
262. Б а с и н В. Е. В кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, вып. 1, с. 117.
263. Г и л ь м а н Т. П., Б у х т и а р о в Н. Т., З а ц е п и н К. С. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 194.
264. А б и б о в А. А., М о л о д ц о в Г. А. «Механика полимеров», 1965, № 4, с. 76.
265. H a s l e t W. H., M c G a r r y F. I. Mod. Plast., 1962, v. 40, № 4, p. 135.
266. M c G a r r y F. J., F u j u w a r a M. Mod. Plast., 1968, v. 45, № 11, p. 143.

267. Басин В. Е. Электротехн. пром., сер. Электротехн. матер., 1971, № 14, с. 10.
268. Кислов А. И. Кандидатская диссертация. МЭИ, 1968.
269. Гончаров Н. Р. Определение напряжений в деталях машин посредством тензометров и лаков. М., Машгиз, 1946. 138 с.
270. Голубков Г. Е., Басин В. Е. «Кабельная техника», 1968, вып. 509, с. 13.
271. Миланов В. Д. и др. «Механика полимеров», 1968, № 4, с. 734.
272. ГОСТ 13036—67. Измерение внутренних напряжений в лакокрасочных покрытиях.
273. Справочник по лакокрасочным покрытиям в машиностроении. Под ред. М. М. Гольдберга. М., «Машиностроение», 1964.
274. Давиденков Н. Н. В кн.: Рентгенография в применении к исследованию материалов. М., ОНТИ, 1936, с. 393.
275. Аксенов Г. И. ЖТФ, 1934, т. 4, с. 1332.
276. Halliday J. S., Rumer T. B., Wright K. H. R. Proc. Roy. Soc., 1954, v. A225, p. 548.
277. Норкин С. П., Сахаров В. Н. Инж. Журн. Механ. твердого тела, 1967, № 5, с. 170.
278. Вишневицкий З. Д. Зав. лаб., 1955, т. 21, с. 480.
279. Александров А. Я., Ахметзянов Х. А. Журн. прикл. мех. и техн. физ., 1961, № 6, с. 35.
280. Пригоровский Н. И., Богдыль П. Т. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 721; 1963, т. 29, с. 1492.
281. Щеголевская Н. А. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1962, № 4, с. 647.
282. Матвеев Ю. М., Ситников Л. Л., Зайончик Л. И. Зав. лаб., 1968, т. 34, с. 1411.
283. Сосновский Л. А., Бяков Л. И., Зав. лаб., 1968, т. 34, с. 1363.
284. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений. Под ред. С. П. Шихобалова. Л., изд-во ЛГУ, 1966. 776 с.
285. Губин Ф. Ф., Хесин Г. Л., Сахаров В. Н. «Гидротехническое строительство», 1963, № 11, с. 25.
286. Воронцов В. К., Полухин П. И. Фотопластичность. М., «Металлургия», 1969. 400 с.
287. Окубо Х. Определение напряжений гальваническим меднением. М., «Машиностроение», 1969. 152 с.
288. Зубов П. И. Вестн. АН СССР, 1963, № 12, с. 32.
289. Шрейнер С. А., Зубов П. И. ДАН СССР, 1959, т. 124, с. 1102.
290. Шрейнер С. А., Зубов П. И., Волкова Т. А. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1714.
291. Санжаровский А. Г., Масленникова Н. Л., Якубович С. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1962, № 5, с. 30.
292. Nesley V. I. J. Polymer Sci., 1972, C, № 19, p. 451.
293. Brown P. S. J. Polymer Sci., 1972, C, № 19, p. 463.
294. Phelan Ch. S. J. Polymer Sci., 1972, C, № 19, p. 423.

# АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

## Глава VI

### АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К СУБСТРАТАМ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

#### Адгезия к пластмассам

Проблема соединения двух пластмасс может быть решена различными путями, выбор которых определяется химической природой материалов, конструкционными особенностями изделия и другими факторами. Одним из простейших способов соединения пластмасс является сваривание. В основе этого технологического процесса — частного случая адгезии — лежат явления взаимной диффузии макромолекул [1—11]. Однако вопросы аутогезии и сваривания мы не будем рассматривать. Заметим только, что в ряде случаев даже при аутогезии основное значение имеет не взаимная диффузия, а молекулярное взаимодействие на границе раздела фаз. Примером может служить так называемая химическая сварка.

Как известно, функциональные группы, не вступившие в реакцию при отверждении терморезактивных пластмасс, распределены по всему объему материала, в том числе и в поверхностном слое. При последующей термообработке происходит более глубокое отверждение [12, с. 22; 13—15]. Нагревание двух приведенных в контакт полимеров до появления у материала в зоне контакта остаточной пластичности обеспечивает достижение лучшего контакта и одновременно приводит к химическому соединению этих материалов за счет участия в реакции доотверждения свободных функциональных групп. Этот процесс был назван химической сваркой [12, 13]. Таким путем можно соединять стеклопластики на основе фенолофурфурольноформальдегидных, эпоксиднофенолоформальдегидных и других связующих. У фенолоформальдегидных смол наволачного типа реакционноспособные метилольные группы отсутствуют, поэтому на их поверхность наносят тонкий слой порошка гексаметилентетрамина. В результате возникают диметилениминные и метиленовые группы [13]. Прочность соединяемых методом химической сварки терморезактивных пластмасс возрастает с увеличением выдержки, сначала в результате улучшения контакта поверхностей, а затем за счет более полного отверждения [13]. Решающее значение при химической сварке имеет степень предварительного отверждения пластмасс. Чем она выше,



тем меньше в поверхностных слоях свободных реакционноспособных групп и тем труднее сварить такие пластмассы. Прочность сварных швов пластмасс, соединенных методом химической сварки, при комнатной температуре не уступает прочности клеевых соединений, а при повышенной температуре превосходит ее, причем не снижается при выдержке образцов в растворителе в течение двух лет [13]. Соединить описанным выше способом два разнородных полимера или полимер с другими материалами, как правило, не удается. В этих случаях приходится пользоваться различными клеями.

Решающим критерием при выборе адгезива для полимеров является в первую очередь химическая природа субстрата. Рассмотрим в качестве иллюстрации этого положения несколько примеров. Начнем с наиболее «простого» субстрата — полиэтилена. Большинство исследователей отмечают инертность полиэтилена [14, 15], трудность крепления к нему многих адгезивов. Измеряя адгезию к полиэтилену различных полимеров, можно проследить достаточно четко выраженную закономерность: с увеличением полярности адгезива адгезия к полиэтилену снижается. Например, сопротивление расслаиванию в системе полиэтилен — каучук [16] максимально (в изученном ряду) для натрийбутадиенового каучука и минимально для бутадиен-акрилонитрильного:

	Сопротивле- ние рас- слаиванию, гс/см
Натрийбутадиеновый каучук СКБ . . . . .	119
Полиизобутилен П-118 . . . . .	97
Полиизопреновый каучук СКИ . . . . .	45
Бутадиен-стирольный каучук СКС-30А	40
Бутадиен-стирольный карбоксилсодержа- щий каучук СКС-30-1 . . . . .	23
Бутадиен-акрилонитрильный каучук СКН-40 . . . . .	18

Такая же тенденция — уменьшение адгезии к неполярному субстрату с повышением содержания полярных групп в адгезиве — наблюдается и в случае — полиизобутилена [17]:

	Сопротивле- ние рас- слаиванию, гс/см
НК . . . . .	293
Бутадиен-стирольный каучук СКС-30А	208
Бутадиен-акрилонитрильный каучук	
СКН-18 . . . . .	80
СКН-26 . . . . .	65
СКН-40 . . . . .	47

Создается впечатление, что основной путь повышения адгезии к таким инертным полимерам, как полиэтилен и полиизобутилен, — применение неполярных адгезивов. Однако необходимо

иметь в виду, что максимальные значения прочности связи с полиизобутиленом, и особенно с полиэтиленом, в рассмотренных примерах все же низки (50—150 гс/см). Такая прочность связи во многих случаях оказывается недостаточной, но она может быть повышена модификацией поверхности инертного субстрата, приводящей к появлению активных функциональных групп.

В отличие от полиэтилена, полиизобутилена и других полиолефинов полиамид, будучи полярным материалом, в сочетании с полярными адгезивами характеризуется более высокой адгезионной прочностью [16]. Адгезия к полиамиду неполярных и слабополярных каучуков (например, натурального и бутадиен-стирольного) невысока:

	Сопротивле- ние рас- слаиванию, гс/см
Хлоропеновый каучук наирит . . . . .	757
Бутадиен-акрилонитрильный каучук СКН-40 . . . . .	101
Бутадиен-стирольный каучук СКС-30А	65
НК . . . . .	30

Введение в полимер небольшого количества активных функциональных групп (карбоксильных) резко увеличивает прочность его связи с полиамидом (рис. VI.1).

Пленка из регенерированной целлюлозы (целлофан) часто используется в качестве субстрата. Адгезию к целлофану важно учитывать, например, когда стремятся повысить его водостойкость. Для этого на поверхность целлофана наносят тонкий слой (0,0010—0,0015 мм) лака на основе эфиров, целлюлозы, поливинилацетата, кремнийорганических полимеров или сополимеров винилхлорида (винил-иденхлорида) с полярными мономерами. В настоящее время 80% всего выпускаемого целлофана лакируют [19]. Водостойкость целлофана может быть повышена также путем обработки его латексами или водными эмульсиями карбоцепных полимеров либо путем дублирования с тонкими пленками гидрофобных полимеров, например полиэтилена.

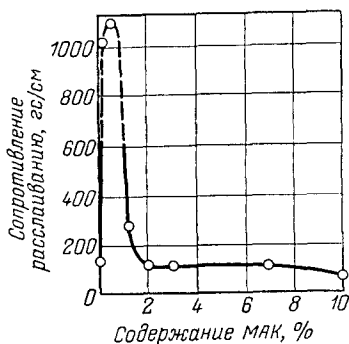


Рис. VI.1. Зависимость сопротивления расслаиванию от содержания метакриловой кислоты (МАК) в каучуке в системе полиамид — карбоксилатный каучук [18].

Первые обстоятельные работы в области адгезии полимеров к целлофану были начаты более 30 лет назад [20—23]. Эти работы легли в основу рассмотренной в гл. I адсорбционной теории адгезии. Адгезия к целлофану различных полимеров подробно

изучалась и другими авторами [6, 24—27]. Сопоставление данных по сопротивлению расслаиванию в системе целлофан — полимер [25] для тех образцов, в которых наблюдается адгезионный характер расслаивания, позволяет сделать вывод о том, что повышение полярности адгезива приводит к повышению его адгезии к полярному субстрату — целлофану:

	Сопротивле- ние рас- слаиванию, гс/см
НК . . . . .	18
Бутадиен-стирольный каучук СКС-30А	50
Полиизобутилен . . . . .	67
Наприт . . . . .	861
Бутадиен-акрилонитрильный каучук СКН-40 . . . . .	248

Было показано [52, 53], что нагревание двух каучуков, способных к химическому взаимодействию, приводит к значительному повышению прочности связи в системе. В качестве способных к взаимодействию пар были взяты сополимер бутадиена со стиролом и амидом метакриловой кислоты (СКС-15 АМК-15) и хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), сополимер бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином (СКМ ВП-15) и ХСПЭ, сополимер бутадиена со стиролом и хлористым винилиденом (БСХВ-20) и бутадиенитрильный каучук (СКН-26). При отсутствии химического взаимодействия, как, например, между СКС-15 АМК-15 и БСХВ-20 или СКН-20 и ХСПЭ, прочность связи при нагревании существенно не изменяется. Данные о зависимости сопротивления расслаиванию в перечисленных системах (в кгс/2,5 см) от условий дублирования каучуков приведены ниже [53]:

	Условия дублирования	
	24 ч при 20 °С	24 ч при 20 °С+15 мин при 130 °С
СКС-15 АМК-15 + ХСПЭ	1,4—3,7	5,8—8,1
СКМВП-15 + ХСПЭ	1,6—3,0	4,0—8,5
БСХВ-20 + СКН-20	1,0—3,0	3,0—5,0
СКС-15 АМК-15 + БСХВ-20	2,0—4,0	2,0—5,5
СКН-26 + ХСПА	0,6—1,5	1,2—1,6

Приведенные примеры свидетельствуют о решающем влиянии химической природы соединяемых материалов на адгезионную прочность.

Сродство двух полимеров, наличие способных к взаимодействию функциональных групп определяют в итоге прочность зоны контакта.

### Адгезия к каучукам и резинам

Адгезия к резинам из полярных каучуков обычно выше адгезивов на основе полярных полимеров [29]. Для склеивания резин из слабополярных или неполярных каучуков эти клеи

непригодны. Например, для обувных резин на основе каучука СКН-40 лучшими клеями являются нитроцеллюлозный и перхлорвиниловый [30], а при склеивании резин на основе слабополярного каучука СКС-30 более высокую прочность соединения обеспечивают менее полярные наирит, наирит НТ [31—33] и НК (табл. VI.1). В системе резина — ткань [33] (клей на основе наирита НТ с добавкой 13% *n*-аллилфенолоформальдегидной смолы 101) наиболее высокое сопротивление расслаиванию наблюдается в случае резин на основе полярных каучуков:

	Сопротивле- ние рас- слаиванию, гс/см
Наирит А . . . . .	595
НК . . . . .	1180
Бутадиен-стирольный каучук СКС-30 . .	1940
Бутадиен-акрилонитрильный каучук	
СКН-18 . . . . .	1150
СКН-26 . . . . .	1210
СКН-40 . . . . .	4150

Таблица VI.1. Сопротивление расслаиванию в системе резина — пленка адгезива — резина [30]

Полимер в адгезиве	Резина на основе СКН-40		Резина на основе СКС-30	
	сопротив- ление рас- слаива- нию, гс/см	характер расслаивания	сопротив- ление рас- слаива- нию, гс/см	характер расслаивания
НК	1400	Адгезионный	2000	Адгезионный
Гуттаперча	1830	»	4650	»
Наирит	4800	Когезионный (по клеевой пленке)	2550	Когезионный (по клеевой пленке)
Наирит НТ	5650	Когезионный (по резине)	3350	Адгезионный
Перхлорвинил	7050	Смешанный	200	»
Нитрат целлюлозы	10 160	Когезионный (по резине)	230	»

Иногда введение в клей некоторых добавок позволяет повысить адгезию и к резинам из неполярных или слабополярных каучуков. Этого можно достичь при помощи перекисей, гидроперекисей [34] иода, хлорного железа [35]. Ниже показано, что небольшие добавки белков (мездрового клея) и смол повышают прочность

связи в системе резина (на основе СКС-30) — клей (наирит НТ) — кожа [3]:

	Сопротивле- ние рас- слаиванию, гс/см
Без добавок . . . . .	2880
Мездровый клей (0,5%) . . . . .	3360
Карбоксилатный латекс (4%) . . . . .	3760
Мездровый клей + фенолоформальдегид- ная смола	
1% + 0,4% . . . . .	3840
1% + 0,8% . . . . .	4240

Наиболее эффективным способом повышение адгезии к резинам на основе неполярных или слабополярных каучуков является метод, основанный на химической модификации поверхности субстрата (см. гл. XI).

В работе [36] предложен новый метод повышения адгезии между двумя вулканизатами, аналогичный химической сварке пластмасс [12, 13]. Принцип этого метода заключается в вовлечении в реакцию неиспользованных в процессе вулканизации двойных связей атомов водорода  $\alpha$ -метиленовых групп, а также функциональных групп, находящихся на поверхности частиц наполнителя. Химическая сварка вулканизатов может быть проведена при помощи раствора инициатора, наносимого на соединяемые поверхности, и интенсивного обогрева материала в поле токов высокой частоты.

Растворителями для инициатора могут служить как неполимеризирующиеся жидкости (толуол, хлороформ), так и мономеры (стирол, винилтолуол). Во втором случае мономеры вступают в реакцию привитой сополимеризации, соединяя обе поверхности вулканизатов. Сопоставление результатов испытаний показывает, что прочность химического соединения в 2—4 раза превышает прочность клеевой связи (рис. VI.2).

Итак, во всех рассмотренных системах адгезив — вулканизованная резина химическая природа субстрата и адгезива оказывает определяющее влияние на прочность связи. Один и тот же адгезив, эффективный при склеивании одних субстратов, оказывается непригодным для склеивания других.

Вулканизация приведенных в контакт резин с клеевой прослойкой или без нее — специфический случай адгезии к каучукам и резинам, с которыми наиболее часто приходится сталкиваться в шинной и резиновой промышленности. Процесс этот весьма сложен, поэтому попытки выявить только один фактор, непосредственно влияющий на прочность связи, безуспешны [37]. Следует рассмотреть совокупность нескольких проблем. Во-первых, клейкость сырых резиновых смесей. Поскольку в процессе изготовления изделий приходится соединять вместе отдельные элементы изделия, эта характеристика весьма важна [38; 39].

Кроме клейкости большую роль играют условия дублирования. От условий дублирования зависит прочность связи, достигаемая после вулканизации [40]. Давление, применяемое при дублировании и вулканизации, обеспечивает принудительное растекание материала в неровностях микрорельефа дублируемых поверхностей и обеспечивает достижение молекулярного контакта [38, 41].

Важно, чтобы материалы обладали достаточной текучестью. От продолжительности контакта материалов существенно зависит полнота достигаемого контакта и, следовательно, прочность связи после вулканизации [40, 41].

К сказанному следует добавить, что на прочность связи большое влияние оказывает рецептура резиновых смесей (наполнители, мягчители и т. д.) [47]. В процессе вулканизации резиновая смесь постепенно переходит из пластического состояния в эластичное. Скорость этого процесса зависит от количества вулканизирующего агента, вида и количества ускорителя и т. д. В целом в системах, вулканизирующихся медленно, условия для достижения контакта, более благоприятные [41, 48].

Высокая прочность связи между дублируемыми слоями достигается, очевидно, только в случае возникновения в зоне контакта химических связей. Не всякая вулканизирующая система способна обеспечить такую совулканизацию. Например, если два слоя резины из каучука СКС-30, склеенные клеем из НК, поместить после вулканизации в бензол, то вследствие набухания разрушится связь на границе клеевая пленка — резина [41]. Это обстоятельство указывает на отсутствие непрерывной вулканизационной сетки на границе раздела, т. е. на отсутствии эффекта совулканизации.

Наконец, необходимо иметь в виду, что в условиях эксплуатации многослойные резиновые изделия испытывают динамические нагрузки, в результате которых в зоне стыка и в граничных слоях интенсивно развиваются процессы утомления полимеров [37, 41, 43, 45, 46, 49—51].

Существенного увеличения адгезионной прочности можно добиться путем введения в состав одного из дублируемых материалов некоторых смол [55]. Введение в латекс 10 вес. ч. водорастворимой резорциноформальдегидной смолы повышает прочность связи в 3—5 раз, а для системы наирит — СКД-1 — наирит — почти в 10 раз (табл. VI.2). Причина резкого повышения адгезионной прочности, очевидно, связана с процессами

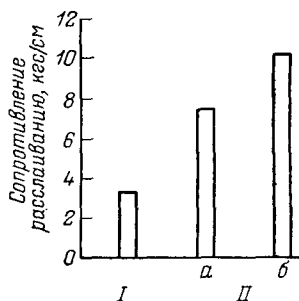


Рис. VI.2. Зависимость адгезии [36] от способа соединения резины на основе бутадиен-стирольного каучука СКС-30:

I — клеевой метод; II — химическое соединение; а — перекись бензоила в инертном растворителе; б — перекись бензоила в стироле.

Таблица VI.2. Сопротивление расслаиванию \* (в гс/см) в системе резина — пленка адгезива — резина [52]

Каучук в резине	Пленка из чистого латекса		Пленка из латекса в сочетании с резорциноформальдегидной смолой (10 вес. ч.)	
	СКС-30ШХП	СКД-1	СКС-30ШХП	СКД-1
НК	930	400	5350	1100
СКС-30АМ	1060	980	4120	2260
СК-30-1	1380	1170	5840	5020
Наирит	570	260	2000	1995

\* Расслаивание адгезионное.

межмолекулярного и химического взаимодействия, происходящими при введении смолы в латексную пленку.

Широкие возможности для повышения прочности многослойных резиновых изделий открываются при использовании полимеров с активными функциональными группами. Например, можно значительно повысить прочность связи между пленкой на основе дивинил-2-метил-5-винилпиридинового каучука и практически любой резиной, если в ее состав ввести вещества, химически взаимодействующие с азотом пиридинового кольца. Для этого можно применять как низкомолекулярные, так и полимерные добавки. В качестве низкомолекулярных добавок [52] можно использовать бензальхлорид, бензотрихлорид и т. д. (табл. VI.3).

Таблица VI.3. Сопротивление расслаиванию в системе резина — пленка адгезива — резина [52]

Содержание бензотрихлорида в резине на основе каучука СКС-30АМ, вес. ч.	Пленка из латекса ДМВП-5		Пленка из латекса ДМВП-5 и резорциноформальдегидной смолы (10 : 1)	
	сопротивление расслаиванию, гс/см	характер расслаивания	сопротивление расслаиванию, гс/см	характер расслаивания
0	860	Адгезионный	1720	Адгезионный
0,1	1245	»	3000	Когезионный (по резине)
0,3	1955	»	3000	Когезионный
0,5	2120	»	3000	»

### Адгезия к древесине и бумаге

Древесина представляет собой материал, состоящий из большого числа различных веществ, главным образом высокомолекулярной природы. Около 90—95% любой древесины составляет

целлюлоза, гемицеллюлоза (20—45 вес. %), лигнин (18—30 вес. %), остальные 5—10% — экстрактивные вещества: масла, минеральные соли, таниды и др. [56—60]. В состав целлюлозы входят различные функциональные группы [59]:

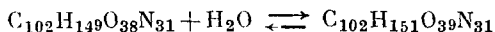
	Содержание групп, %		
	гидроксильных	альдегидных	карб-окисильных
Древесная целлюлоза . . .	1,99	0,950	0,151
Фильтровальная бумага . .	1,79	0,853	0,008
Хлопковая целлюлоза . . .	0,34	0,410	0,0114

Итак, древесина является субстратом исключительно сложного химического состава с большим количеством разнообразных функциональных полярных групп. Кроме того, древесина — высокопористый гигроскопичный субстрат, пронизанный капиллярами, каналами, порами и ячейками субмикроскопических, микроскопических и весьма крупных размеров.

Ниже приведен состав древесины различных пород (в объ-емн. %) [61]:

	Твердое вещество (древесина)	Вода	Воздух
Твердые лиственные породы . .	44,1	31,2	24,7
Мягкие лиственные породы . . .	27,9	40,4	31,7
Хвойные породы . . . . .	27,0	39,5	33,5

Адгезивами для древесины издавна служили высокомолекулярные органические соединения животного и растительного происхождения с активными полярными функциональными группами. В последнее время с этими адгезивами успешно конкурируют синтетические высокомолекулярные соединения. Однако клеи растительного и животного происхождения все еще находят широкое применение. Из этой группы адгезивов следует упомянуть прежде всего белковые клеи [62—74]. В группу белковых клеев животного происхождения входят костный, мездровый, рыбный, казеиновый, альбуминовый клеи. Костный и мездровый клеи называют также глютиновыми. Основой этих клеев является коллаген — белковое вещество группы склеропротеинов [61]. Коллаген состоит из проколлагена, колластромина, мукополисахаридов и некоторых сопутствующих белков — кератина, эластина и других [67]. Набухая в воде, коллаген гидролизуеться, превращаясь в глютин:



Растворы глютинового клея наносят на субстрат горячими. При остывании клеевой раствор желатинизируется, а при



высыхании студень превращается в твердое вещество — клеевую пленку.

Казеиновые клеи применяют в виде щелочных растворов, причем свойства получаемого клеевого соединения в большой степени зависят от типа щелочи. При действии на набухший казеин растворов аммиака, едкого натра, соды, буры и последующем испарении воды образуется твердая клеевая пленка. Но такие клеевые соединения имеют низкую влагостойкость — при увлажнении клеевая пленка набухает, а затем «распускается» [64]. При действии на набухший казеин окислов щелочноземельных металлов образуются нерастворимые в воде продукты. В результате повышается влагостойкость клеевой пленки. Наиболее широко применяется казеиновый клей, содержащий гидрат окиси кальция; он называется казеиново-известковым [72, 73].

Основным компонентом альбуминовых клеев является белок альбумин [65]. Склеивание при помощи альбумина основано на способности его при нагревании выше 63 °С свертываться, а при 75 °С затвердевать и терять растворимость в воде. Кроме белков животного происхождения находят применение и растительные белки. Клеи на основе белков растительного происхождения по свойствам и способам применения почти не отличаются от казеиновых. Из клеев растительного происхождения небелковой природы следует упомянуть крахмальные и декстриновые [70, 74—76].

Адгезионные свойства клеев растительного и животного происхождения неразрывно связаны с их химической природой. Однако выявить непосредственную связь между химической природой адгезива и субстрата при склеивании древесины в ряде случаев затруднительно не только из-за сложности химической природы древесины, но и оттого, что она подвержена более значительным изменениям, чем слой адгезива. Например, в условиях повышенной влажности и высоких температур древесина вследствие разбухания и усушки деформируется. Жесткий клеевой слой не претерпевает подобных изменений, и в результате в клеевом соединении создаются большие напряжения, которые снижают его прочность [77]. Кроме того, деревянные конструкции и изделия, освещенные солнечным светом, поглощают лучистую энергию и нагреваются до температуры, значительно превышающей температуру окружающего воздуха. Температура в фанерной обшивке самолета, например, может достигать 90 °С.

Большое значение имеют такие факторы, как анатомическое строение древесины, содержание летней древесины, смолистость, пористость, влажность. Так, прочность сцепления клея с летней древесиной дугласовой пихты почти в два раза выше, чем с весенней [78, с. 58]. Вероятно, объяснить это явление можно периодичностью изменения числа открытых и закрытых пор в стенках трахеид. Уже давно замечено, что в поздних трахеидах сосны закрытых пор значительно меньше, чем в ранних (по неко-

торым данным, в 8 раз). Благодаря этому, поздняя зона годичных слоев древесины пропитывается клеем легче, чем ранняя [79].

Широкое использование клеевых соединений древесины в промышленности и строительстве и повышение требований к прочности и долговечности таких соединений привели к созданию новых типов адгезивов.

В качестве адгезивов для склеивания древесины, производства фанеры, различных древесных пластиков и плит применяют синтетические полимеры: феноло- и резорциноформальдегидные, меламино- и карбаминоформальдегидные смолы, поливинилацетаты, полиэфиракрилаты, полиуретаны, эпоксидные смолы, бутадие-нитрильные, полихлоропреновые и другие каучуки и их комбинации со смолами [71; 74; 78; 80; 81; 82, с. 373; 83—91; 92, с. 40; 93—101; 169—171].

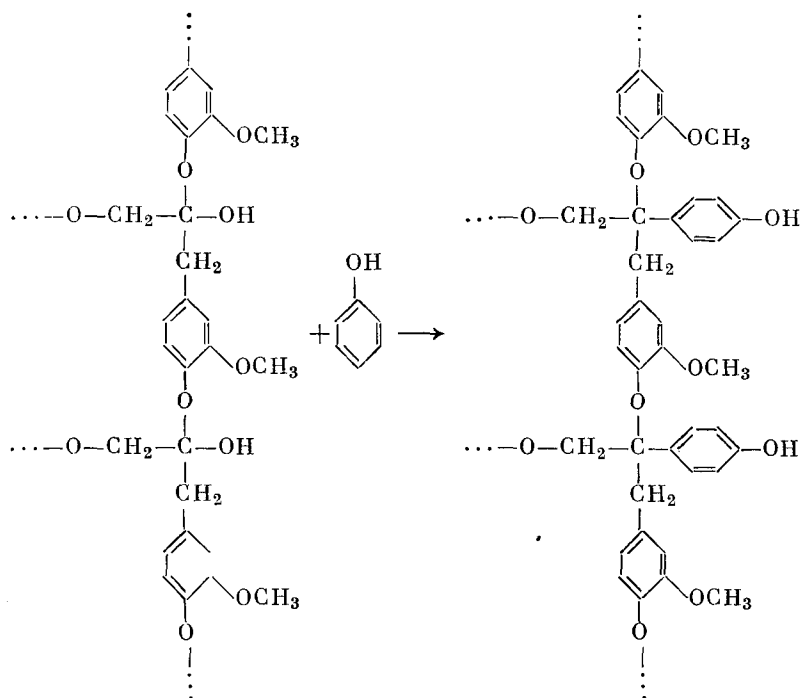
Эффективным связующим для производства древесностружечных плит и других древесных пластиков, а также для проклейки волокнистых масс на основе целлюлозных волокон является композиция на основе диметакрил-(бис-триэтиленгликоль)-фталата (МГФ-9), тетраметакрил-(бис-глицерин)-фталата (ТМГФ-11) и стирола (70, 20 и 10% соответственно). Сополимер обладает высокой прочностью связи с целлюлозой, подтверждением чего служит малое водопоглощение древесностружечных плит, полученных на основе этого связующего.

Некоторые свойства материалов на основе древесной стружки, проклеенной различными связующими [102], приведены ниже:

	Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Водопо- глощение, %
Карбаминоформальдегидная смола МФ-17 . . . . .	20—59	60,2
Фенолоформальдегидная смола Ф-35	154	9,16
Карбамидомеламиноформальдегидная смола . . . . .	176	7,95
Карбаминофурфурольноформальдегид- ная смола . . . . .	128	6,70
Сополимер полиэфиракрилатов МГФ-9 и ТМГФ-11 и стирола . . . . .	143,5	1,90

В настоящее время не приходится сомневаться в том, что многие адгезивы способны к химическому взаимодействию с компонентами древесины. В частности, низкомолекулярные фракции фенолоформальдегидных смол, проникая в периферическую часть

стенок одревесневших клеток, при повышенной температуре взаимодействуют с лигнином [60]:



Более высокомолекулярные продукты конденсации фенола с формальдегидом не могут проникнуть в периферические слои стенок клеток и взаимодействуют с низкомолекулярным лигнином [60]. К химической реакции с лигнином способны также соединения, содержащие первичную аминогруппу [62]. Не вызывает сомнения способность к химическому взаимодействию с древесиной и многих других полимерных адгезивов.

Как видно из приведенных на рис. VI.3 и VI.4 данных, клеи на основе различных смол значительно превосходят белковый клей — казеиновый. Главная причина ослабления клеевых соединений древесины на белковых клеях связана с разложением самой клеевой пленки, и это подтверждается адгезионным характером разрушения. В соединениях на синтетических клеях происходит в основном когезионное разрушение по древесине. В этих случаях прочность клеевого шва определяется главным образом прочностью древесины при отрыве и скалывании. Поэтому более высокая адгезионная прочность обычно наблюдается при склеивании более прочных пород.

С вопросами адгезии очень тесно связано производство бумаги и картонов, полиграфическое и переплетно-брошюровочное производство [103—104].

Бумага представляет собой сложный субстрат, содержащий кроме целлюлозных волокон ряд других компонентов и обладающий высокой пористостью (см. гл. III). Склеивание бумаги, нанесение на нее различных полимерных покрытий, соединение бумаги с другими материалами [107—113] непосредственно связано с природой этого субстрата. Адгезия лежит также в основе процессов проклеивания и наполнения бумаги.

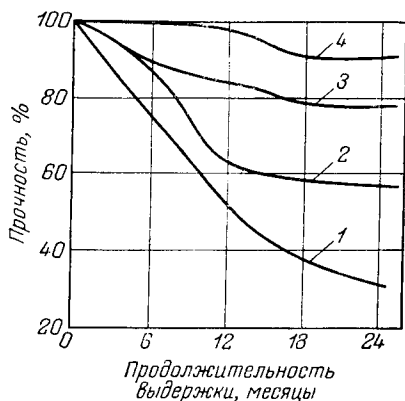


Рис. VI.3. Изменение прочности клеевых соединений березовой фанеры при выдержке образцов в помещении с переменной относительной влажностью воздуха [78]:

1 — казеиновый клей; 2 — мочевиноформальдегидный клей горячего отверждения; 3 — резорциноформальдегидный клей; 4 — фенолоформальдегидный клей горячего отверждения.

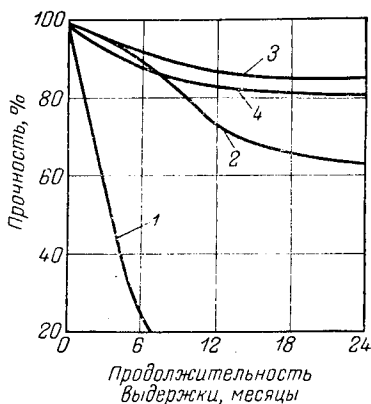


Рис. VI.4. Изменение прочности клеевых соединений березовой фанеры при выдержке образцов в воде [78] (обозначения те же, что на рис. VI.3).

Для проклеивания бумаги применяют уже упоминавшиеся полимеры, обладающие высокой адгезией к целлюлозе: белковые клеи, казеин, крахмал, карбамидоформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы, а также канифольный клей. Эти адгезивы способствуют повышению физико-механических характеристик бумаги и придают ей ряд специфических свойств.

Процесс проклеивания любых частиц, в том числе и целлюлозных волокон, более сложен, чем склеивание в воздушной среде [103—107, 113, 114]. В данном случае кроме химической природы адгезива и субстрата необходимо учитывать коллоидные свойства суспензий волокон и проклеивающих дисперсий (условия их защиты и стабилизации, типа коагуляции). Однако и в таком сложном технологическом процессе роль химической природы контактирующих веществ велика. Например, установлено, что целлюлозные волокна хорошо склеиваются полярными веществами

(казеином, желатином, крахмалом) и значительно хуже неполярными (парафином и битумом). Введение в латекс казеинового клея или канифольного мыла улучшает адгезионную прочность в 2, 3, а иногда и в 10 раз [106]. Особенно существенно изменяются свойства бумаги при использовании составов, способных к химическому взаимодействию с волокнами [116]. Например, проклеивание меламина- или карбамидоформальдегидной смолой придает бумаге повышенную «влагопрочность», способность сохранять прочность во влажном состоянии [104, 116].

Адгезивы, применяемые для склеивания бумаги, как правило, являются полимерами с активными функциональными группами.

Это либо белки (глутинозные, казеиновые клеи), либо углеводы (крахмальные, декстриновые клеи), либо синтетические полимеры (карбамидо- и фенолоформальдегидные смолы, поливинилбутираль, поливинилацетат, сополимеры винилхлорида с винилиденхлоридом, полиамиды, латексы различных каучуков) [76, 107—113]. Покрытия, наносимые на бумагу, также должны иметь высокую адгезию к субстрату. Поэтому в качестве покрытий применяют производные целлюлозы, феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидные смолы, полиэферы, изоцианаты, поливинилхлорид, эпоксидные смолы, латексы карбоксилатных и бута-

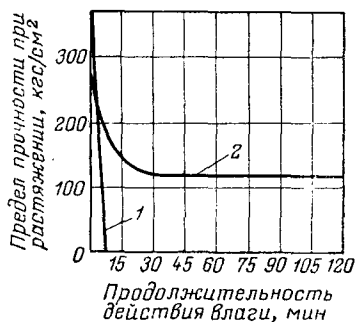


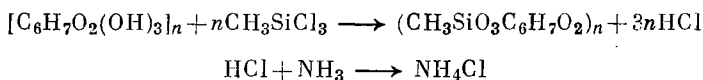
Рис. VI.5. Зависимость прочности бумаги от продолжительности действия влаги [135]:

1 — необработанная бумага; 2 — обработанная алкилхлорсиланом в течение 3 ч.

диен-нитрильных каучуков и др. [114, 116—121]. В некоторых случаях для повышения адгезионной прочности применяют модифицированные полимеры или комбинации полимеров. Например, в нитроцеллюлозные лаки вводят поливинилацетаты, поливинилбутираль, полиакрилаты [116]. Полиэтиленовые покрытия имеют низкую адгезию к бумаге [122]. Модификация полиэтилена винилацетатом, этилакрилатом [123] и применение хлорированного полиэтилена [124] способствуют увеличению адгезии покрытия к бумаге. Повышение температуры полиэтилена и бумаги в момент нанесения покрытия также увеличивает прочность связи [122, 125], очевидно, за счет появления новых функциональных групп на окисленной поверхности полимера.

Непосредственно с вопросами адгезии связаны процессы, происходящие при взаимодействии печатной краски с бумагой [59, 126—131]. Полимерные связующие печатных красок взаимодействуют с целлюлозными волокнами бумаги, причем этот процесс может сопровождаться химической реакцией [127, 128].

Наличие в целлюлозных волокнах бумаги активных гидроксильных групп обуславливает возможность химической модификации этого субстрата для различных целей и прежде всего для гидрофобизации. Существует множество различных способов гидрофобизации бумаги и целлюлозных волокон, основанных на химическом взаимодействии соединений типа  $\text{RSi}(X_3)$  и  $\text{RR}'\text{Si}(X_2)$  с гидроксильными группами целлюлозы ( $R, R'$  — алифатические радикалы,  $X$  — хлор, водород, метоксигруппа и другие легко гидролизуемые группы) [132—135]. В качестве примера можно привести метод так называемой газовой проклейки, заключающейся в обработке готового бумажного листа парами метилтрихлорсилана. Выделяющаяся при этом соляная кислота нейтрализуется парами аммиака:



Обработанная таким образом бумага обладает высокой стойкостью к действию воды. Например, прочность при растяжении необработанной бумаги уже после 5 мин действия воды снижается практически до нуля, а обработанной алкилхлорсиланом хотя и уменьшается, но сохраняется приблизительно равной  $100 \text{ кгс/см}^2$  (рис. VI.5).

#### Адгезия к коже

Кожа представляет собой сложное переплетение коллагеновых волокон. Коллаген — это смесь двух веществ: колластромина (80%) и проколлагена (20%). Структуру коллагеновой фибриллы в целом можно представить как продольно расположенные нити колластромина диаметром около  $100 \text{ \AA}$ , вокруг которых размещены различные образования проколлагена [136, 137, с. 14]. Следовательно, коллагеновая фибрилла — гетерогенная система, состоящая по крайней мере из двух фаз. Некоторые исследователи считают коллаген однофазной, но многокомпонентной системой, полагая, что проколлаген и колластролин химически связаны [15].

Кроме коллагеновых волокон, составляющих основную массу кожи, следует упомянуть еще об эластиновых и ретикулиновых волокнах. Они отличаются от коллагеновых размерами и формой, но так же, как и коллагеновые волокна, имеют белковую природу, хотя и с несколько иным аминокислотным составом. Между волокнами кожи находится вещество, носящее название межволоконного. Это сложный комплекс белков и белковоподобных веществ: альбуминов, глобулинов, муцинов, мукоидов, мукополисахаридов. В подготовительных операциях кожевенного производства межволоконное вещество удаляется из дермы, но часть его остается.

Входящие в состав коллагена различные аминокислоты (их насчитывается около 20) [137] можно разбить на три группы:

моноаминокислоты, диаминодикарбоновые кислоты и оксиаминокислоты. Кроме аминокислот в состав коллагеновых волокон входят различные полисахариды. Итак, химический состав компонентов кожи сложен и разнообразен. Макромолекулы соединений, образующих кожу, кроме пептидных групп содержат карбоксильные группы, amino- и иминогруппы, спиртовые и фенольные гидроксилы [136, 137]. Взаимодействие дубящих веществ с макромолекулами волокон происходит за счет карбоксильных групп боковых цепей коллагена, а также за счет aminoгрупп, с которыми основные соединения хрома образуют координационные связи, а формальдегид — ковалентные: в процессе дубления танидами участвуют и пептидные группы [137].

Особенности химической природы и структура кожи определяют выбор полимеров, применяемых в качестве клеев, покрытий и связующих составов.

В качестве адгезивов для кожи используются белковые клеи (казеиновые, альбуминовые) и углеводные (нитроцеллюлозные, крахмальные, декстриновые) [138]. Наличие у подобных полимеров активных полярных групп обуславливает их высокую адгезию к коже. Однако ряд недостатков этих клеев ограничивает их применение. В частности, подобные клеи обладают низкой влагостойкостью, быстро разлагаются при хранении, подвержены действию микроорганизмов. Традиционными адгезивами для кожи являются различные эластомеры: натуральный каучук, полиизобутилен, гуттаперча. Для повышения адгезии к коже в состав клеев на основе этих неполярных полимеров вводят полярные добавки: канифоль, терпены, фенолоформальдегидные и другие смолы [138—140].

Для некоторых операций в производстве обуви в качестве клеев для вспомогательного крепления применяются латексные адгезивы на основе бутадиев-стирольных, полихлоропреновых, бутадиев-нитрильных, полиакрилатных, поливинилацетатных и других латексов [121, 138, 141—144].

Компонентами подобных клеев являются также смолы (карбамидо- и резорциноформальдегидные), казеин, канифоль и другие полярные добавки, повышающие адгезию к коже.

Широко применяются в кожевенно-обувной промышленности клеи на основе хлоропренового каучука — наирита [145—148]. В наиритовые клеи для повышения адгезии вводят канифоль, инденкумароновые и глифталевые смолы [146].

В последнее время в качестве адгезивов для кожи начинают применять изоцианатные клеи, эпоксидные смолы, полиамиды, а также комбинации различных полимеров [149—152].

На рис. VI.6 показана зависимость прочности клеевого шва от соотношения компонентов в тройной системе полиамид — полиэфир — фенолоформальдегидная смола.

Широкое применение находят различные полимеры при отделке кожи и получении искусственной кожи [106, 137, 153—163].

Кроме специфических свойств — эластичности, водостойкости гигиенических качеств — покрытия — должны обладать высокой адгезией к коже. Поэтому основой для различных композиций — аппретур, лаков и наполнителей — служат полимеры, имеющие достаточную адгезию к субстрату. Например, в качестве пленкообразователей широко применяют полиметилметакрилат, хлоропреновые, бутадиев-нитрильные, карбоксилатные латексы, полиуретаны, а также казеин, модифицированный акрилатами и другими мономерами с активными функциональными группами. Увеличение содержания функциональных групп способствует повышению адгезионной прочности (рис. VI.6).

Многие полимеры с активными группами способны к химическому взаимодействию с кожей. Прежде всего следует указать на метилольные соединения таких азотсодержащих оснований, как карбамид и меламин [164—166]. Дубящими свойствами по отношению к коже обладают карбамидо- и меламинаформальдегидные смолы. Пропитка кожи предварительно конденсированными водорастворимыми и меламинаформальдегидными смолами приводит к взаимодействию коллагеновых волокон с этими полимерами. Образование ковалентных связей между метилольными группами смолы

и аминоклассами коллагена сопровождается возникновением водородных связей [166]. Кроме того, свободный формальдегид, содержащийся в исходной смоле, также реагирует с белком. Однако преобладает все-таки взаимодействие метилольных и аминокласс [166]. Подтверждением этого вывода служат ИК-спектры исходных компонентов — триметилломеламина и желатина — и продукта их взаимодействия — желатинотриметиллоламина (рис. VI.7). Как видно из рисунка, в пленке желатина, обработанного триметилломеламином, появляются характерные для триметилломеламина полосы поглощения  $992\text{--}1009\text{ см}^{-1}$  вследствие деформационного колебания O—H-связей и  $810\text{ см}^{-1}$ , соответствующие триазиновому кольцу [167]. Причем интенсивность полосы  $1009\text{ см}^{-1}$  значительно ниже интенсивности полосы  $992\text{ см}^{-1}$  в исходном триметилломеламине. Это свидетельствует о расходовании части метилольных групп триметилломеламина и подтверждает, что именно за счет этих групп происходит взаимодействие с белком. Кроме того, в пленке обработанного желатина отсутствует полоса поглощения  $3080\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к N—H-связи белка, что свидетельствует о возникновении

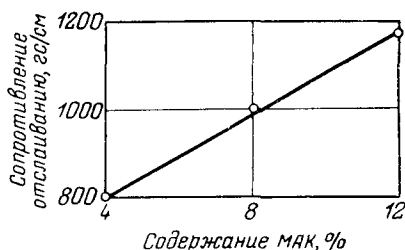


Рис. VI.6. Зависимость сопротивления отслаиванию [162] латексной пленки от белковой волокнистой основы от содержания метакриловой кислоты в латексе СКС-30-1.



водородных связей между NH-группами желатина и OH-группами триметилломеламина.

Дубящими свойствами обладают также дициандиамидные смолы, сополимеры стирола с малеиновым ангидридом и др. [137, 164]. Эпоксидные смолы и коллаген также взаимодействуют между собой. В частности, из продукта взаимодействия коллагена с эпоксидной смолой путем интенсивного кислотного гидролиза совершенно не удается извлечь тирозин, а количество других аминокислот, извлекаемых при этом, уменьшается для лизина на 90%,

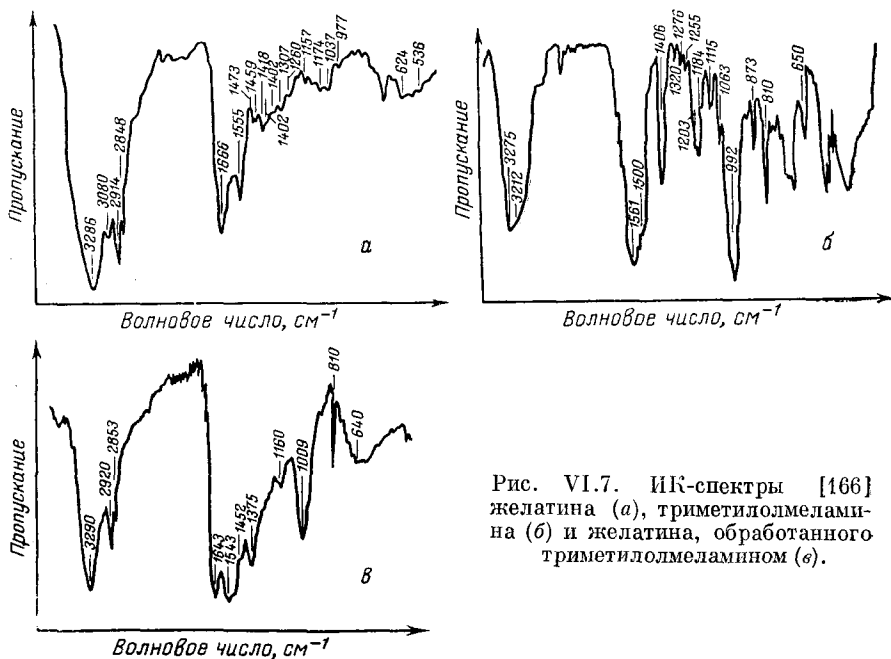


Рис. VI.7. ИК-спектры [166] желатина (а), триметилломеламина (б) и желатина, обработанного триметилломеламином (в).

оксилизина — на 95%, метионина — на 60% [168]. Анализ показывает, что примерно  $\frac{1}{3}$  эпоксидных групп принимает участие в реакции с белком [168].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Iosefowitz D., Mark H. Ind. Rubb. World, 1942, v. 106, p. 33.
2. Scott R. Paint Techn., 1944, v. 9, p. 218.
3. Воюцкий С. С., Марголина Ю. Л. Усп. хим., 1949, т. 18, с. 449.
4. Воюцкий С. С., Замазий В. М. Коллоидн. ж., 1953, т. 15, с. 407.
5. Воюцкий С. С., Штарх Б. В. Коллоидн. ж., 1954, т. 16, с. 3.
6. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., Ростехиздат, 1960. 244 с.
7. Гришин Н. А., Воюцкий С. С., Гудимов М. М. ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 629.

8. Гришин Н. А., Воюцкий С. С. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1778, 1788.
9. Аржаков С. А., Рылов Е. Е., Штаркман Б. П. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1351, 1357.
10. Игонин Л. А., Овчинников Ю. В., Аржаков С. А. ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 1062.
11. Мацюк Л. Н. и др. Сварка полимерных пленок. М., «Машиностроение», 1965. 80 с.
12. Тростянская Е. Б., Комаров Г. В., Шишкин В. А. Сварка пластмасс. М., «Машиностроение», 1967. 252 с.
13. Тростянская Е. Б., Комаров Г. В., Шишкин В. А. Пласт. массы, 1962, № 12, с. 30; 1965, № 11, с. 22.
14. Комаров Г. В., Тростянская Е. Б., Павлова А. П. Пласт. массы, 1968, № 9, с. 52.
15. Тростянская Е. Б., Комаров Г. В., Царахов Ю. С. Пласт. массы, 1969, № 11, с. 35.
16. Воюцкий С. С., Вакула В. Л. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 51.
17. Воюцкий С. С., Раевский В. Г., Ягнятинская С. М. ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 1296.
18. Воюцкий С. С. и др. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 1671.
19. Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М., «Химия», 1964. 644 с.
20. Mc Lagen A. D., Hoffrichter C. H. Paper Trade J., 1947, v. 125, p. 96; Ind. Eng. Chem., 1948, v. 40, p. 329.
21. Mc Lagen A. D., Seiler C. J. Paper Trade J., 1948, v. 126, p. 95; J. Polymer Sci., 1949, v. 4, p. 63; ASTM Bull., 1948, v. 155, p. 50.
22. Mc Lagen A. D. Paper Trade J., 1948, v. 126, p. 139; J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 652; Mod. Plast., 1954, v. 31, p. 114.
23. Mc Lagen A. D. e. a. J. Polymer Sci., 1951, v. 7, p. 463.
24. Воюцкий С. С., Шаповалов А. И., Писаренко А. П. ДАН СССР, 1955, т. 105, с. 100; Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 485; 1957, т. 19, с. 274; 1960, т. 22, с. 57.
25. Раевский В. Г., Воюцкий С. С. ДАН СССР, 1960, т. 135, с. 133.
26. Раевский В. Г., Воюцкий С. С., Ливанова И. В. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 366.
27. Dean R. V. J. Paint Techn., 1964, v. 38, p. 664.
28. Дерягин Б. В., Жеребков С. К., Медведева А. М. ДАН СССР, 1956, т. 111, с. 1267; Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 404.
29. Морозова Л. П., Кротова Н. А. ДАН СССР, 1957, т. 115, с. 747.
30. Алексеенко В. И., Богуславская Л. А., Мишустин И. У. «Каучук и резина», 1957, № 8, с. 10.
31. Алексеенко В. И. и др. Легкая пром., 1958, № 1, с. 23.
32. Алексеенко В. И. и др. Кож.-обувн. пром., 1962, № 3, с. 18.
33. Щевцова Т. П., Сафрай Б. А., Павлов С. А. Кож.-обувн. пром., 1964, № 10, с. 21.
34. Сапегин Ф. А. Авт. свид. 103431, 1955; Бюлл. изобр., 1956, № 6.
35. Молочный Б. А., Васильева Н. А. Авт. свид. 113374, 1957; Бюлл. изобр., 1958, № 6.
36. Тростянская Е. Б., Головкин Г. С., Комаров Г. В. «Каучук и резина», 1966, № 10, с. 16.
37. Слонимский Г. Л. В кн.: Прочность связи между элементами резино-каневых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 5.
38. Эпштейн В. Г. В кн.: Прочность связи между элементами резино-каневых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 69.
39. Nabggod V. I. IRI Trans. a. Proceed., 1937, v. 13, p. 136.

40. Пинегин В. А., Васильева С. А., Кенерша Л. М. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 87.
41. Догадкин Б. А. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 16.
42. Догадкин Б. А., Резниковский М. М. Коллоидн. ж., 1951, т. 13, с. 11.
43. Слонимский Г. Л., Другова Г. П. ЖФХ, 1959, т. 33, с. 793.
44. Буйко Г. Н., Шварц А. Г. «Каучук и резина», 1959, № 8, с. 21.
45. Буйко Г. Н., Зипченко Н. П. «Каучук и резина», 1960, № 4, с. 27.
46. Лукомская А. И. «Каучук и резина», 1965, № 3, с. 31.
47. Буйко Г. Н., Арензон Н. М., Туманова А. И. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 29.
48. Догадкин Б. А., Фельдштейн М. С., Певзнер Д. М. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 118.
49. Цыдзик М. А., Лукомская А. И., Слонимский Г. Л. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 201.
50. Лукомская А. И., Слонимский Г. Л., Цыдзик М. А. Труды НИИШП. Вып. 4. Методы испытания каучуков, саж и резин. М., Госхимиздат, 1957, с. 62.
51. Догадкин Б. А., Кулезнев В. Н., Тарасова З. Н. Коллоидн. ж., 1958, т. 20, с. 43.
52. Басин В. Е. Кандидатская диссертация, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
53. Колдунович Г. Е., Эпштейн В. Г., Чеканова А. А. «Каучук и резина», 1970, № 8, с. 19.
54. Колдунович Г. Е. Кандидатская диссертация. Ярославск. техн. ин-т, 1972.
55. Деркачева Е. С. Кандидатская диссертация. Ярославск. техн. ин-т, 1972.
56. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы. М., изд-во АН СССР, 1962. 711 с.
57. Химия древесины. Под ред. Л. Э. Уайз, Э. С. Джан. М., Гослесбумиздат, 1959. 608 с.
58. Никитин В. М. Лигнин. М., Гослесбумиздат, 1961. 316 с.
59. Иванова В. Т., Афанасьева Е. М. Труды ВНИИ Гознака. Вып. 4, 1964, с. 124.
60. Берлин А. А. Исследования в области химии и технологии облагороженной древесины и древесных пластических масс. М., Гослесбумиздат, 1950. 175 с.
61. Романов Н. Т. Технология древесных пластиков и плит. М., «Лесная промышленность», 1965. 500 с.
62. Хекстра Дж., Фриццус К. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припои). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательство, 1954, с. 43.
63. Nybarg I. R. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 114.
64. Salzberg H. K. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 129.
65. Lambuth A. L. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 148, 158.

66. Walsh H. C. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 126.
67. Вирник Д. И. и др. Технология клея и желатины. М., Пищепромиздат, 1963. 480 с.
68. Тимохин Н. А. Производство мездрового клея. М., Ростехиздат, 1962. 151 с.
69. Корнвелл И. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припои). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательство, 1954, с. 177.
70. Ли В. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припои). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательство, 1954, с. 217.
71. Hemming C. B. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 505.
72. Забродкина А. Г. Химия и технология клеящих веществ. М., Гослесбумиздат, 1954. 244 с.; Деревообработ. пром., 1958, № 6, с. 15; 1962, № 3, с. 3.
73. Сахаров М. Д., Шер Ю. М. Клеи и склеивание древесины. М., Гослесбумиздат, 1953. 152 с.
74. Brouse D. Forest Prod. J., 1957, v. 7, № 5, p. 163.
75. Caesar G. Q. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 170.
76. Спасский Н. А. Клей для переплетных работ. М., «Искусство», 1953. 264 с.
77. Темкина Р. З. Технология синтетических смол и клеев. М., «Лесная промышленность», 1965. 211 с.; ЖПХ, 1957, № 1, с. 154.
78. Хрулев В. М. Долговечность клеевых соединений древесины. М., Гослесбумиздат, 1962. 160 с.
79. Перельгин Л. М. Строение древесины. М., изд-во АН СССР, 1954. 200 с.
80. Лавин М. П. Сборник трудов Моск. заочного полиграф. ин-та, 1959, вып. 7, с. 201.
81. Чемпен Ф. В кн.: Адгезия (клеи, цементы, припои). Под ред. Н. Дебройна и Р. Гувинка. М., Издательство, 1954, с. 236.
82. Хрулев В. М. и др. Склеивание древесины за рубежом. М., Гослесбумиздат, 1961. 302 с.
83. Кардашов Д. А. Синтетические клеи. М., «Химия», 1968. 592 с.
84. Берлин А. А., Соловьева В. Н. Авт. свид. 129328, 1960; Бюлл. изобр., 1960, № 12.
85. Ind. Eng. Chem., 1965, v. 57, № 9, p. 108.
86. Губенко А. Б., Фрейдин А. С. Труды ЦНИИСК, 1963, вып. 24, с. 76.
87. Фрейдин А. С. Деревообработ. пром., 1962, № 4, с. 15; 1960, № 11, с. 12.
88. Фрейдин А. С., Овэс В. И. Деревообработ. пром., 1962, № 7, с. 12.
89. Ковальчук Л. М., Кормилицина Р. В., Жилонов В. Г. Деревообработ. пром., 1964, № 11, с. 10.
90. Конструкционные клеи. Пер. с англ. Под ред. Н. Н. Чулицкого. М., Гослесбумиздат, 1959. 340 с.
91. Дерковская И. Л. Пласт. массы, 1960, № 8, с. 19.
92. Бердинских И. П. Склеивание древесины. М., Гослесбумиздат, 1965. 323 с.
93. Петров Г. С., Дерковская И. Л., Песин Л. М. Деревообработ. пром., 1957, № 3, с. 14.
94. Буглай Б. М. Технология отделки древесины. М., Гослесбумиздат, 1962. 352 с.
95. Лебедев В. С. Технология клеевых материалов и плит. М., «Лесная промышленность», 1964. 498 с.
96. Шейдин А. А., Смирнов А. В., Демидова Л. А. Технология древесных пластиков. М., Гослесбумиздат, 1956. 240 с.

97. Шайберт В. Древесно-стружечные плиты. М., Гослесбумиздат, 1961. 391 с.
98. Солечник Н. Я. Производство древесно-волокнистых плит. М., Гослесбумиздат, 1963. 338 с.
99. Отливанчик А. Н. «Строительные материалы», 1960, № 5, с. 13.
100. Sherwood P. W. «Kunststoffe», 1965, Bd. 12, № 3, S. 157.
101. Blomquist R. F. Adhesiv. Age, 1961, v. 2, № 6, p. 20.
102. Берли А. А., Дьяконова В. П., Тихомирова Е. И. Пласт. массы, 1965, № 4, с. 55.
103. Кейси Д. П. Производство полуфабрикатов и бумаги. М., Гослесбумиздат, 1958. 340 с.; Свойства бумаги и ее переработка. М., Гослесбумиздат, 1960. 650 с.
104. Иванов С. Н. Технология бумаги. М., Гослесбумиздат, 1960. 719 с.
105. Козмал Ф. Производство бумаги в теории и на практике. М., «Лесная промышленность», 1964. 879 с.
106. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. М., «Лесная промышленность», 1964. 248 с.
107. Рупп Э. Процессы склеивания и прилипания. М., «Искусство», 1958. 60 с.
108. Загаринская Л. А., Шахнельдян Б. Н. Полиграфические материалы. М., «Книга», 1964. 462 с.
109. Рудницкий М. С., Макаровская Л. А. Полиграф. пром., 1964, № 6, с. 22.
110. Артамонова А. И., Хасина Ф. Э. Полиграф. пром., 1957, № 4, с. 27.
111. Hirsch A. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist, New York, 1962, p. 475.
112. Березин Б. И. Синтетические полимеры в полиграфии. М., «Искусство», 1961. 176 с.
113. Шох В. Нанесение покрытий на бумагу и картон. М., Ростехиздат, 1962. 224 с.
114. Ward K., Mopak A., Muggau M. «Tappi», 1965, v. 48, p. 207.
115. Kallmes O. J. Pulp a. Paper, 1963, v. 37, № 17, p. 54.
116. Sankey S. E. «Anhäsion», 1962, Bd. 6, S. 500.
117. Кизбер С. А. В кн.: Синтез латексов и их применение. Под ред. А. В. Лебедева. М., Госхимиздат, 1961, с. 338.
118. Mulker J. P. Paper Techn., 1963, v. 4, № 12, p. 123.
119. Yonng J. R. Plast. Inst. Trans. J., 1963, v. 31, № 92, p. 37.
120. Пат. США 3061475, 1957.
121. Нобль Р. Дж. Латекс в технике. М., Госхимиздат, 1962. 896 с.
122. Hurst A. R., Morse C. G. «Tappi», 1964, v. 47, № 7, p. 127.
123. Dickert J. E. Package Ind., 1964, v. 9, № 5, p. 74.
124. Англ. пат. 931953, 1961.
125. Зосин З. Л., Смикун Т. Я. Бум. и деревообработ. пром., 1964, № 2, с. 19.
126. Зотова-Спановская Н. Ф. Труды ВНИИ Гознака, 1964, вып. 4, с. 124.
127. Клячко И. Р. Труды Моск. заочн. полиграф. ин-та, 1959, вып. 7, с. 221.
128. Клячко И. Р., Родионова В. И. Труды Моск. заочн. полиграф. ин-та, 1959, вып. 7, с. 226, 231.
129. Родионова В. И. Труды Моск. заочн. полиграф. ин-та, 1959, вып. 7, с. 236.
130. Березин Б. И. Печатные краски. М., Госхимиздат, 1961. 216 с.
131. Козаровицкий Л. А. Бумага и краска в процессе печатания. М., «Книга», 1965. 367 с.
132. Пузырев С. А., Толстая С. Н. Бум. пром., 1958, № 9, с. 8.
133. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. М., Госхимиздат, 1960. 710 с.
134. Милс Р. П., Льюис Ф. П. Силиконы. М., «Химия», 1964. 255 с.

135. Андрианов К. А. Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики. М., Госэнергоиздат, 1957. 296 с.
136. Зайдес А. Л. Структура коллагена и ее изменения при обработке. М., Гостехиздат, 1960. 262 с.
137. Страхов И. П. и др. Химия и технология кожи и меха. М., «Легкая индустрия», 1964. 622 с.
138. Коган А. Б. Клеи и склеивание в производстве обуви. Когиз, 1954. 168 с.
139. Мишустин И. У., Крешина Г. Л., Черкизова А. П. Кож.-обувн. пром., 1961, № 7, с. 36.
140. Firsch W. «Adhesion», 1964, v. 9, p. 356.
141. Stern H. J. Rubb. Age Synth., 1952, v. 33, p. 176.
142. Барамбойм Н. К., Ефремычева Е. А. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1962, № 3, с. 34.
143. Пименов В. И., Устинова В. М. В кн.: Синтез латексов и их применение. Под ред. А. В. Лебедева. М., Госхимиздат, 1961, с. 343.
144. VeVan A., Bloomfield G. Adhesiv. Age, 1964, № 3, p. 34; v. 7, № 2, p. 36; Химия и технол. полимеров, 1965, № 4, с. 130.
145. Нисневич Е. А. Легк. пром., 1958, № 8, с. 17.
146. Алексеевко В. И. и др. Кож.-обувн. пром., 1961, № 5, с. 29.
147. Гвоздев Ю. М., Пауков Е. В., Симаков Ю. С. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1964, № 1, с. 28.
148. Устинова В. М. Кож.-обувн. пром., 1964, № 12, с. 20.
149. Барамбойм Н. К., Салтусова Е. П. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1961, № 4, с. 34.
150. Котов М. П., Сорокина И. С., Жила Т. И. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1965, № 1, с. 70.
151. Котов М. П. и др. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1965, № 4, с. 40; 1965, № 5, с. 39.
152. Пат. США 3086952, 1963.
153. Елисеева В. И. Полимерные пленкообразователи для отделки кожи. М., Ростехиздат, 1961. 239 с.; в кн.: Синтез латексов и их применение. М., Госхимиздат, 1961, с. 347.
154. Маснер Л. Отделка кожи. М., «Легкая индустрия», 1965. 322 с.
155. Трахтенберг С. И. Кож.-обувн. пром., 1963, № 9, с. 20.
156. Применение новых пленкообразователей для отделки кожи. Материалы семинара. М., ГОСИНТИ, 1964.
157. Шевченко М. Л. и др. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1966, № 1, с. 73.
158. Душин Б. М., Дербаремдикер М. Л. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1965, № 1, с. 99.
159. Елисеева В. И. и др. Авт. свид. 161092, 1962; Бюлл. изобр., 1964, № 6.
160. Пат. США 3090694, 1958.
161. Grief M. Leather a. Shoes, 1964, v. 147, № 2, p. 24.
162. Отопков Г. М., Павлов С. А. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1963, № 5, с. 37.
163. Зайончковский А. Д. и др. Технология искусственной кожи на волокнистой основе. М., Гизлегпром, 1959. 424 с.
164. Кубелка В., Бинко И. Синтетические дубители. М., Гизлегпром, 1959. 206 с.
165. Пат. США 300378, 1959.
166. Куциди Д. А., Страхов И. П. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1964, № 2, с. 101.
167. Беллами А. Инфракрасные спектры молекул. М., Издательство, 1957. 590 с.

168. Bitcover E. N., Gruder H. A., Mellon E. F. J. Am. Leather Chem. Assoc., 1964, v. 59, p. 151.  
 169. Köhler R. «Adhäsion», 1970, № 11, S. 405.  
 170. Collett B. M. Wood Sci. a. Technol., 1972, v. 6, № 1, p. 1.  
 171. Clad W. Holz als Roh- u. Werkstoff, 1972, Bd. 30, № 4, S. 130.

## Глава VII

### АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К ВОЛОКНАМ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

#### Взаимодействие полимеров с волокнами

Адгезия полимеров к текстильным материалам — частный случай адгезии полимеров к субстратам полимерной природы. Рассмотрим более подробно адгезию в системе адгезив — волокно и специфику возникающих при этом вопросов. Это имеет наибольшее практическое значение в производстве резинотканевых изделий и шин, нетканых клееных текстильных материалов и бумаги из химических волокон, слоистых пластиков, а также для отделочных операций в текстильной технологии, в клеевом методе соединения деталей швейных изделий и т. д.

Во многих случаях при изучении адгезии полимеров к волокнам имеет смысл рассматривать модельные системы, в которых вместо волокон применяются пленки соответствующих полимеров: целлофана, полиамида, полиэтилентерефталата. Такое моделирование вполне оправдано и весьма часто применяется при анализе закономерностей адгезии [1—7].

Стремясь полностью исключить влияние механического фактора, вместо крученой нити иногда берут соответствующее моноволокно [1] или элементарные волокна. В частности, применяется метод, основанный на выдергивании единичного волокна из блока связующего. Таким путем оценивают адгезию полимеров не только к стеклянным, но и к различным текстильным волокнам [9—11]:

	Сопротивление выдергиванию, кгс/см <sup>2</sup>		
	вискоза	капрон	лавсан
Полиэтилен . . . . .	7,9	9,1	—
Полистирол . . . . .	49	61	67
Полиэфирная смола ПН-1 . . . . .	74,2	72,5	44,8
Эпоксидная смола ЭД-5 . . . . .	100 *	97,5	96,5
Эпоксидно-фенольная смола . . . . .	90 *	85,1	56,6
Поликапроамид . . . . .	120	—	108
Поливиниловый спирт . . . . .	100 *	121	102

\* Колезионное разрушение волокна.

Полученные результаты подтверждают уже неоднократно наблюдавшуюся закономерность: наличие полярных функциональных групп в макромолекулах адгезива обеспечивает достижение высо-







## Основные факторы, определяющие прочность связи в системе корд — адгезив — резина

Одним из основных факторов, определяющих прочность связи между компонентами резиноканевой конструкции, является, безусловно, рецептура адгезива. Адгезив, соединяющий два разнородных субстрата в монолитную резиноканевую конструкцию (рис. VII.1, см. вклейку), должен обладать бифильностью — иметь высокую адгезию и к волокнам, и к резине. Наиболее широко

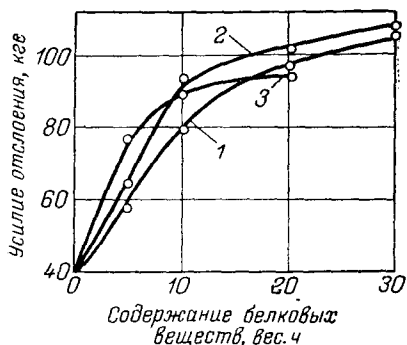


Рис. VII.2. Зависимость прочности связи вязкого корда с резиной от содержания белковых веществ в пропиточном составе на основе бутадиен-стирольного латекса [6]:

1 — казеин; 2 — альбумин; 3 — желатин.

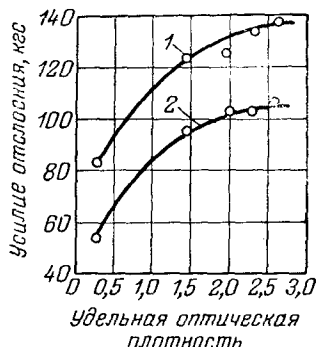


Рис. VII.3. Зависимость прочности связи адгезива на основе бутадиен-стирольного латекса СКС-30ШХ II с резинами на основе НК (1) и СКС-30АМ (2) от степени конденсации (удельной оптической плотности) резорциноформальдегидной смолы [40].

применяются адгезивы, представляющие собой пропиточные составы на основе латексов различных каучуков. Вторым компонентом в пропиточном составе являются соединения с активными полярными группами. Первыми пропиточными составами, нашедшими практическое применение, были комбинации латексов с растворами белков — казеина и альбумина [24—34]. Как известно, белковые клеи обладают высокой адгезией к целлюлозе и применяются для склеивания древесины и бумаг (см. гл. VI). Введение раствора казеина в пропиточный состав на основе латекса обеспечивает повышение прочности связи в резиноканевой системе (рис. VII.2).

В настоящее время широкое применение нашли латексно-смоляные составы, содержащие резорциноформальдегидную смолу [24—27, 29—32, 35—50]. На первых стадиях конденсации эта смола содержит большое число метилольных групп, способных к взаимодействию с гидроксильными группами целлюлозы. Кроме того, она может образовывать водородные связи с амидными группами полиамидных волокон [51]. Между степенью конденсации смолы,

применяемой для пропитки корда, и прочностью связи существует прямая зависимость [40, 50, 52, 54]. При оценке степени конденсации смолы по условному показателю — оптической плотности раствора [53] найдено, что вначале увеличение оптической плотности (повышение степени конденсации) вызывает резкое повышение

прочности связи (рис. VII.3). В дальнейшем рост адгезии прекращается, а в некоторых случаях наблюдается даже ее значительное снижение (рис. VII.4).

Большое влияние на прочность связи оказывает рецептура смолы и содержание ее в пропиточном составе, соотношение резорцина и формалина, тип и количество катализатора [32, 40, 49, 50, 54]. Увеличение содержания смолы вначале приводит к резкому повышению прочности

связи, которое затем прекращается (рис. VII.5), что связано, очевидно, с увеличением жесткости пленки адгезива, содержащего большое количество полярных функциональных групп, и ухудшением условий контакта на границе раздела [1, 2, 4, 55].

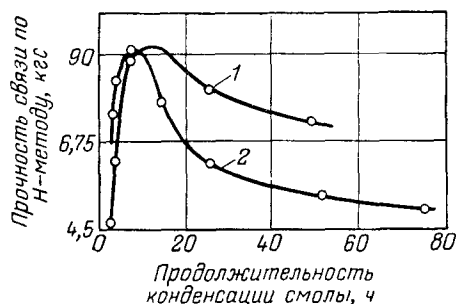


Рис. VII.4. Зависимость прочности связи резины на основе НК с вискозным (1) и полиамидным (2) кордами от продолжительности конденсации резорциноформальдегидной смолы [49].

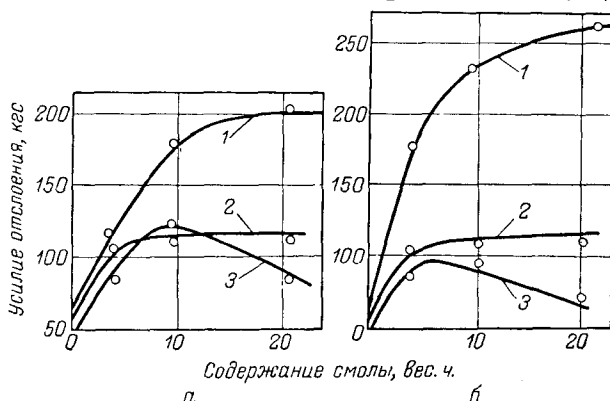


Рис. VII.5. Зависимость прочности связи вискозного корда с резиной на основе НК (1), СКБ (2) и СКС-30АМ (3) от содержания резорциноформальдегидной смолы в латексах ДМВП-5 (а) и ДМВП-10 (б).

Интересно применение в качестве адгезива состава, представляющего собой комбинацию латекса с эпоксидной смолой [42]. Имеются латексные пропиточные составы, содержащие дисперсию блокированного фенолом изоцианата. При термообработке про-

питанного корда блокированный изоцианат разлагается, выделяется свободный изоцианат, который взаимодействует с волокном [39, 42, 50, 56]. Такие составы применяют для полиэфирного корда.

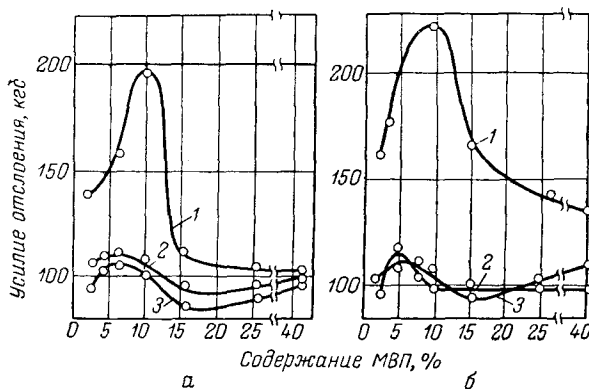


Рис. VII.6. Зависимость прочности связи вязкого корда с резиной от содержания метилвинилпиридина (МВП) в бутадиен-2-метил-5-винилпиридиновом латексе [1]:

а — пропиточный состав с 10 вес. ч. резорциноформальдегидной смолы; б — пропиточный состав с 20 вес. ч. резорциноформальдегидной смолы (1 — резина на основе НК; 2 — резина на основе СКБ; 3 — резина на основе СКС-30АМ).

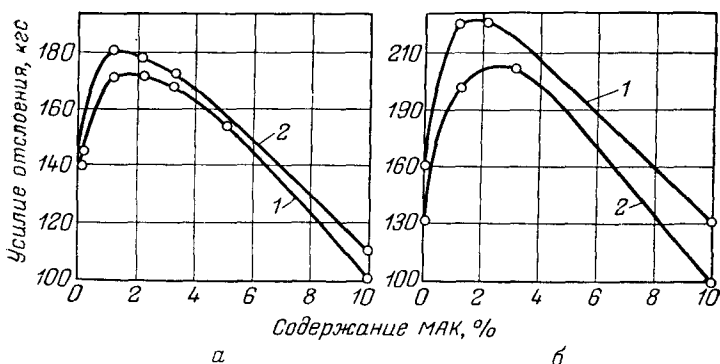


Рис. VII.7. Зависимость прочности связи вязкого (1) и капронового (2) кордов с резинами на основе НК (а) и СКС-30АМ (б) от содержания метакриловой кислоты в латексе. Пропиточный состав содержит 18 вес. ч. резорциноформальдегидной смолы [67].

Большое значение имеет также тип латекса, применяемого в качестве основы адгезива. Кроме специальных марок бутадиен-стирольных латексов во все возрастающем количестве начинают применяться латексы полимеров, содержащих активные функциональные группы. Наиболее характерной особенностью

пропиточных составов на основе латексов с активными функциональными группами является четко выраженная экстремальная зависимость прочности связи в резинокордных системах от содержания функциональных групп в полимере латекса (рис. VII.6—VII.8). Оптимальное содержание мономера с активными функциональными группами зависит от природы мономера. Например, оптимальное содержание винилпиридина в бутадиен-2-метил-5-винилпиридиновом латексе — около 10 вес. ч. [1], метакриловой кислоты в карбоксилатном латексе — 1—2 вес. ч. [63, 67], нитрила акриловой кислоты в бутадиен-нитрильном латексе — 5—7 вес. ч. [57, 64], алкилфенола и алкилкарбинола в соответствующих сополимерах

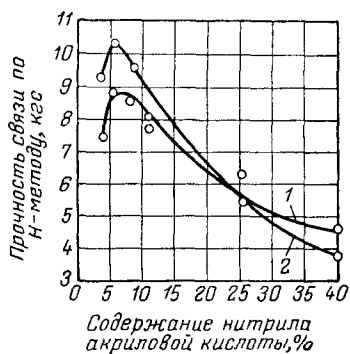


Рис. VII.8. Зависимость прочности связи вязкого корда с резинами на основе НК (1) и СКС-30АМ (2) от содержания нитрила акриловой кислоты в латексе [64].

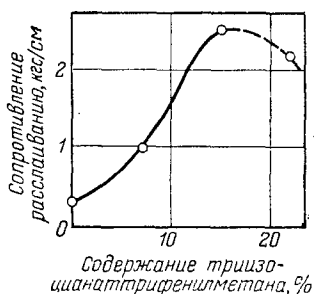


Рис. VII.9. Зависимость адгезионной прочности от содержания в адгезиве (клей на основе наирита) триизоцианаттрифенилметана [80].

с бутадиеном — около 5 вес. ч. [57, 65], метакролеина в бутадиен-метакролеиновом латексе — 1—5 вес. ч. [66]. Применение в пропиточных составах латексов с большим содержанием полярных групп затрудняет достижение полного контакта макромолекул адгезива и субстрата.

Широкое применение в качестве адгезивов в резиноканевых системах получили изоцианаты [35, 39, 56, 68—80]. Особенно пригодны адгезивы на основе изоцианатов для полиэфирного корда. На рис. VII.9 показано, как изменяется сопротивление отслаиванию в системе наирит — пленка полиэтилентерефталата — наирит при введении в состав адгезива (клея на основе наирита) триизоцианаттрифенилметана. Здесь также обнаруживается экстремальный характер зависимости адгезионной прочности от концентрации функциональных групп в адгезиве.

В настоящее время получила распространение двухстадийная обработка полиэфирного корда: вначале корд обрабатывают раствором изоцианата в органическом растворителе, а затем латексно-резорциноформальдегидным составом [39, 50, 69, 74,

77, 78, 81]. Однако такая технология не может быть признана вполне удовлетворительной по многим причинам: токсичность подобных адгезивов, необходимость рекуперации растворителей, сложность работы с растворами изоцианатов. Поэтому начаты работы по разработке более простой технологии крепления полиэфирного корда к резине. Один из путей решения этой проблемы заключается в введении в латексно-резорциноформальдегидные пропиточные составы специальных добавок, реакционноспособных по отношению к полиэфирному волокну. В частности, удовлетворительные результаты были получены при введении в латексно-резорциноформальдегидный состав продукта взаимодействия триаллилцианурата с резорцином и альдегидом [75].

Описан способ предварительной модификации полиэфирного корда обработкой его 20—30%-ным раствором едкого натра. В результате появления на поверхности волокон после такой обработки карбоксильных и гидроксильных групп повышается прочность связи латексно-резорциноформальдегидного состава [82]. Для первой стадии обработки полиэфирного корда может быть применена водная дисперсия эпоксидной смолы. Последующую обработку проводят обычным латексно-резорциноформальдегидным составом [83].

Определенный интерес в качестве одного из компонентов адгезива для полиэфирного корда представляют так называемые скрытые изоцианаты, т. е. изоцианаты, блокированные, например, фенолом. Поскольку блокированные изоцианаты — водорастворимые продукты, оказалось возможным осуществить одностадийную обработку полиэфирного корда адгезивом, состоящим из смеси латекса, резорциноформальдегидной смолы и блокированного изоцианата. В результате термообработки пропитанного корда блокированный изоцианат разлагается и освобождающийся изоцианат вступает во взаимодействие с субстратом (кордом). Предложены и другие методы обработки полиэфирного корда [93—95, 126, 134, 135]. Однако несмотря на широкое развитие работ по созданию адгезивов для полиэфирного корда, эту проблему в настоящее время нельзя считать полностью решенной.

Подобно тому, как применение инертного в химическом отношении полиэфирного волокна вызвало определенные трудности при выборе адгезивов, сложные проблемы возникли при использовании в резинотканевых конструкциях бутилкаучука. Выше уже отмечалась низкая адгезия многих полимеров к резинам на основе бутилкаучука. Обычные пропиточные составы, применяемые для обработки кордов, не обеспечивали достаточно высокой прочности связи в резинотканевых системах на основе бутилкаучука. Было предложено несколько специальных адгезивов для подобных систем. Один из первых — это водный состав на основе дисперсии бутилкаучука — бутиловый латекс в сочетании с резорциноформальдегидной смолой [84, 85]. Однако достигаемая при этом прочность связи не вполне удовлетворяла предъявляемым

требованиям. Дальнейший прогресс в решении этой сложной проблемы был достигнут путем применения двухстадийной обработки корда. Сначала корд пропитывали обычным латексно-резорциноформальдегидным составом на основе винилпиридинового (например, тройного сополимера бутадиена, стирола и 2-метил-5-винилпиридина) или натурального латекса или их комбинаций, а затем пропитанный корд обрабатывали клеем на основе бромированного бутилкаучука [45].

Интересны в качестве адгезивов для корда эпоксидные смолы. Выше уже упоминалось о применении эпоксидных смол при двухстадийной обработке полиэфирного корда. Однако эпоксидные смолы могут быть использованы и как самостоятельный адгезив.

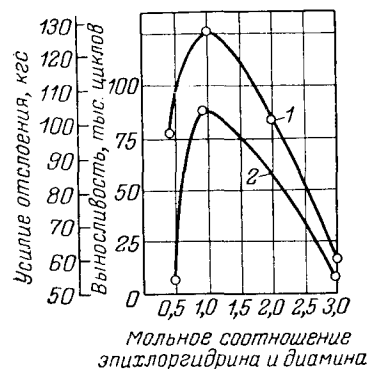


Рис. VII.10. Зависимость прочности связи вязкого корда с резиной [90] от соотношения компонентов смолы 89:

1 — усилие отслоения; 2 — выносливость при многократном сжатии.

Например, сообщается о креплении полиэфирных волокон к бутилкаучуку с помощью эпоксидных смол [86]. Применение нашли также продукт конденсации эпихлоргидрина с *m*-фенилендиамином [87—90]. В зависимости от соотношения исходных компонентов смолы прочность связи в системе меняется по кривой с максимумом. Оптимальным является эквимольное соотношение эпихлоргидрина и *m*-фенилендиамина — смола [89] (рис. VII.10).

Во многих случаях существенного повышения прочности связи в резинотканевой системе удается достичь введением в состав адгезива активных наполнителей [5, 6, 45, 70, 91, 92]. Увеличение прочности связи обусловлено в этих случаях повышением прочностных характеристик пленки адгезива.

Говоря о прочностных свойствах пленки адгезива, необходимо иметь в виду, что они являются функцией не только состава адгезива, но и рецептуры резины. Это обстоятельство объясняется интенсивной диффузией ингредиентов резиновых смесей в пленку адгезива. Как видно из данных, представленных в табл. VII.1, физико-механические свойства пленок зависят от типа резины, в контакте с которой происходит вулканизация пленки.

Необходимо отметить следующий интересный факт. И винилпиридиновый, и карбоксилатный латекс, взятые в качестве основы пропиточных составов, обеспечивают достижение наиболее высокой прочности связи корда с резинами на основе НК и БСК. В свою очередь пленки адгезивов на основе этих латексов обладают повышенным модулем и сопротивлением разрыву именно будучи

свулканизованными в контакте с резинами на основе НК и БСК. В тех случаях, когда пленки адгезива (вулканизованного в контакте с резиной на основе СКБ) имели минимальные значения модуля и прочности при растяжении, прочность связи оказывалась низкой (табл. VII.1).

Таблица VII.1. Зависимость физико-механических свойств пленок адгезива и прочности связи в резинордной системе от типа резины [1]

Адгезив	Каучук в резине	Модуль при 100%-ном удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	Предел прочности при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	Прочность связи в резинордной системе (отслоение), кгс
ДМВП-10А	НК	14,4	51,1	175
	СКБ	3,1	25,9	125
СКД-1	НК	9,1	31,7	155
	СКБ	2,4	15,7	99

Большое число исследований посвящено влиянию на прочность связи в резинотканевой системе свойств субстратов — рецептуры резины, типа волокон, характера их обработки. Влияние этих факторов оказывается весьма существенным. Например, различные авиважные и замасливающие препараты, используемые в производстве корда, как правило, снижают прочность связи корда с резиной [32, 39, 87].

Неоднократно предпринимались попытки повысить прочность связи в резинордной системе путем химической модификации волокон. Описано несколько способов введения резорциноформальдегидных смол в прядильный раствор при производстве вискозного волокна [98—100]. Повышение прочности связи вискозного корда с резиной достигается также путем введения в вискозный раствор щелочерастворимого декстрина [101]. Однако практического использования эти способы, видимо, не нашли.

Некоторый интерес представляют работы по прививке к кордным волокнам различных мономеров [102, 107]. Например, прививка к полиэтилентерефталату или полиамиду бутадиена, стирола или винилпиридина с последующей обработкой латекснорезорциноформальдегидным составом способствует некоторому повышению адгезии. Аналогичный результат получается и в случае прививки стирола к вискозному корду [102, 103].

Эффективным средством воздействия на прочность связи в резинордной системе является изменение рецептуры резиновой смеси. Зависимость прочности связи от типа и количества наполнителей, мягчителей, вулканизирующих агентов и других ингредиентов резиновых смесей обсуждалась неоднократно [108—112, 96]. Особенно сильно проявляется влияние рецептуры резиновой смеси в тех случаях, когда основой адгезива являются латексы



с активными функциональными группами — карбоксилсодержащие, винилпиридиновые.

Отрицательное влияние на прочность связи в резинокордных системах оказывают жирные кислоты, причем наиболее резко она снижается в системах, содержащих винилпиридиновый латекс [110]. Влияние типа наполнителя также специфично. При использовании пропиточных составов на основе латекса СКД-1

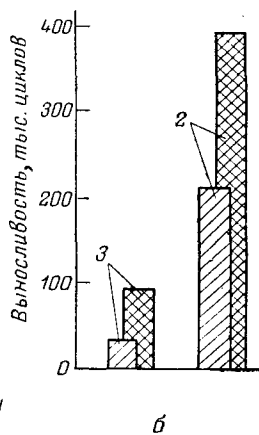
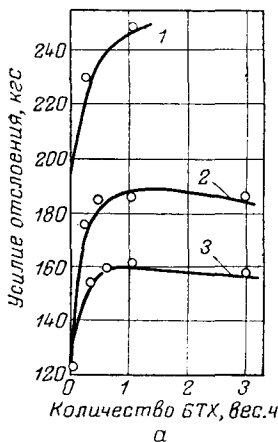
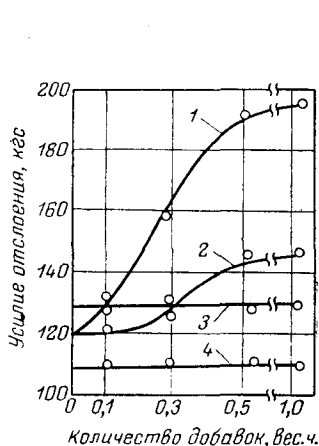


Рис. VII.11. Зависимость прочности связи резины на основе бутадиен-стирольного каучука с вязким кордом, пропитанным составами на основе различных латексов, от типа и количества хлорсодержащих добавок в резине [1]:

1 — адгезив на основе ДМВП, резина с добавкой бензотрихлорида; 2 — адгезив на основе ДМВП, резина с добавкой бензалхлорида; 3 — адгезив на основе СКД-1, резина с добавкой бензотрихлорида; 4 — адгезив на основе СКС-30ШХП, резина с добавкой бензотрихлорида.

Рис. VII.12. Зависимость статической (а) и динамической (б) прочности связи резины с вязким кордом, пропитанным резорциноформальдегидным составом на основе латекса ДМВП-10, от количества бензотрихлорида (БТХ) в резинах [1, 3] на основе НК (1), БСК (2) и СКБ (3). ■ — 0,5 вес. ч. БТХ; ▨ — без БТХ.

наиболее высокая прочность связи достигается [110] с резинами, содержащими печные сажи с рН поверхности более 7. Для кордов, пропитанных составами на основе латекса ДМВП-10, лучшие результаты получены с резинами, содержащими газовую канальную сажу [110]. Большое влияние на прочность связи оказывает рецептура вулканизирующей группы в резине, скорость и степень вулканизации.

Сопоставление всех имеющихся данных убеждает в справедливости предположения о том, что граница адгезив — резина во многих случаях наиболее слабое место в резинокордной системе. Поэтому повышение прочности связи на границе адгезив — резина должно способствовать повышению работоспособности всей резинокордной конструкции [1]. Справедливость этого тезиса подтвердилась полностью. Было показано, что введение в резиновую смесь

соединений с подвижным атомом хлора (бензотрихлорида и бензальхлорида) способствует резкому повышению прочности связи с кордом, пропитанным составом на основе винилпиридинового латекса [3]. Действие хлорсодержащих агентов строго избирательно: прочность связи резины с кордом, пропитанным другими латексами, не повышается (рис. VII.11). В то же время действие бензотрихлорида проявляется как в статических, так и в динамических условиях испытания (рис. VII.12).

Эффективным способом повышения прочности связи

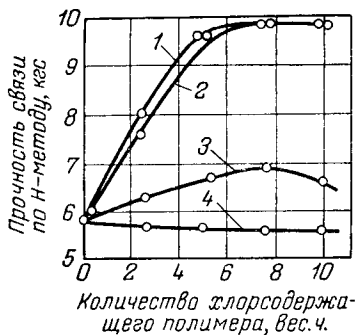


Рис. VII.13. Зависимость прочности связи резины на основе бутадиенстирольного каучука с вискозным кордом, пропитанным составом на основе винилпиридинового латекса [114], от количества хлорсодержащего полимера в резине:

1 — хлорсульфополипропилен; 2 — хлорсульфополиэтилен; 3 — поливинилхлорид; 4 — полихлоропрен.

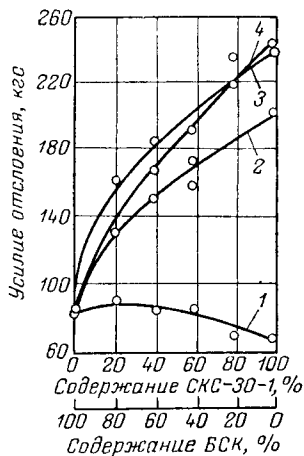


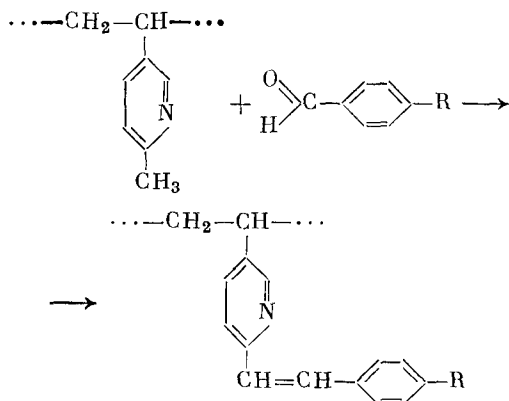
Рис. VII.14. Зависимость прочности связи резины на основе бутадиенстирольного каучука (БСК) с вискозным кордом от количества карбоксилатного каучука СКС-30-1 в резине [115]. Пропиточный состав на основе латекса СКС-30ШПХ (1), ДМВП-10 (2), ДМВП-40 (3) и ДМВП-25 (4).

адгезива с резиной является введение в резину хлорсульфополиэтилена (хайполона). Предложенный [113] для повышения прочности связи резины с кордом, пропитанным смолой 89, этот метод был применен для повышения адгезии к кордам, пропитанным составами на основе винилпиридиновых латексов [114, 115] (рис. VII.13). Было также обнаружено, что введение хайполона в резину повышает ее адгезию и к корду, пропитанному составом на основе нитрильного латекса [114]. Эффект повышения прочности связи связан непосредственно с химическим взаимодействием на границе раздела адгезив — резина азота пиридинового кольца с подвижным атомом хлора по ониевому механизму. Возможность протекания таких реакций между функциональными группами высокомолекулярных соединений была показана также на примере получения привитых сополимеров поливинилхлорида

при его совместной пластикации с нитрильным и винилпиридиновым каучуками [116, 117].

Имеются и другие косвенные данные, подтверждающие наличие химического взаимодействия. Например, СКМВП, обработанный низкомолекулярными галогеналкилами (бензотрихлоридом, бензальхлоридом, хлоранилом и др.), в значительной степени теряет растворимость [58, 118—120]. Вулканизаты винилпиридинового каучука, содержащие бензотрихлорид, имеют повышенную густоту сетки и мало набухают в растворителях [120]. Продукт взаимодействия СКМВП и ХСПЭ также утрачивает растворимость в бензоле [116, 117]. Наличие химического взаимодействия по ониевому механизму подтверждают также ИК-спектры продуктов взаимодействия. Например, для системы СКМВП—ХСПЭ [114] отмечены полосы поглощения 1488 и 1634 см<sup>-1</sup>, соответствующие иону пиридиния. Аналогичные полосы обнаружены и в ИК-спектрах смеси ПВХ и СКМВП [117]. Итак, взаимодействие хлорсодержащего агента, входящего в состав субстрата, с азотсодержащим полимером адгезива приводит к значительному повышению адгезии.

Следует добавить также, что у поли-2-метил-5-винилпиридина α-метиленовая группа имеет повышенную реакционную способность, так как азот вызывает ослабление связей С—Н в метильной группе. Поли-2-метил-5-винилпиридин взаимодействует с ароматическими альдегидами по схеме:



Наиболее благоприятные условия для протекания этой реакции создаются, когда используются соли N-метилпиридиния, так как это приводит к еще большей поляризации связи С—Н в метильной группе [121].

Возможно, одна из причин повышения прочности связи в системе корд — адгезив — резина при введении в резину бензотрихлорида заключается в следующем. Ониевые соединения в пленке адгезива, содержащего 2-метил-5-винилпиридин, возникшие за счет продиффузировавшего в эту пленку бензотрихлорида из

резины, взаимодействуют с макромолекулами вискозы. Такое предположение не лишено оснований, поскольку соли четвертичных аммониевых оснований широко применяются при химической отделке текстильных волокон [21].

Повышение прочности связи резины с кордом, пропитанным составом на основе винилпиридинового латекса, обнаружено также при введении в резину добавок карбоксилсодержащего каучука (рис. VII.14). Специфичность действия этих добавок особенно четко проявляется в том, что они не оказывают влияния на повышение прочности связи в том случае, когда корд пропитан составом на основе бутадиен-стирольного латекса. В тех случаях,

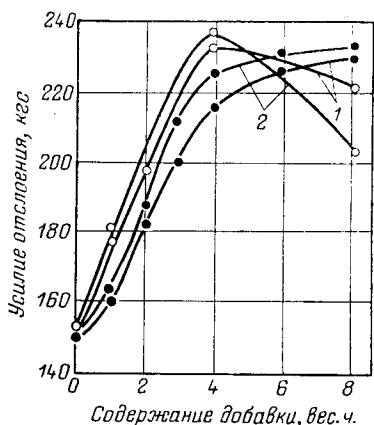


Рис. VII.15. Зависимость прочности связи вискозного корда с резиной на основе каучука СКС-30АРКМ от количества и вида добавок в резине [125]:

● — резортопин; ○ — резорцин + уротропин; 1 — пропиточный состав на основе латекса СКД-1; 2 — пропиточный состав на основе латекса ДМВП-15.

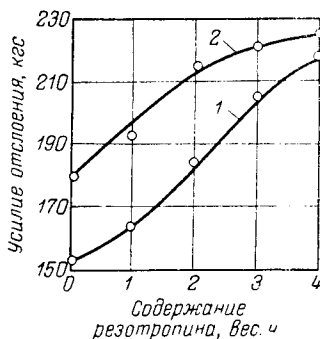


Рис. VII.16. Зависимость прочности связи вискозного корда с резиной на основе БСК от количества резотропина в резине [125]:

1 — резина без белой сажи; 2 — резина с 5 вес. ч. белой сажи БС-50.

когда корд пропитан составом на основе карбоксилсодержащего латекса, прочность связи с резиной повышается при введении в резину винилпиридиновых каучуков [115].

Существенное повышение прочности связи в резинокордной системе достигается путем введения в резину различных смол. Имеется большое количество разновидностей этого способа повышения адгезии. Можно один из компонентов резорциноформальдегидной смолы (например, альдегид) нанести на корд, а другой ввести в резиновую смесь. В процессе вулканизации на границе между волокнами и резиной образуется смола, которая играет роль адгезива. Можно на ткань нанести латекс с резорцином, а альдегид ввести в резину [49]. Источником альдегида должны быть продукты, достаточно устойчивые при температурах

приготовления резиновых смесей и способные выделять альдегид в процессе вулканизации [49]. Такими продуктами могут быть параформ, продукт реакции бисульфита натрия с формальдегидом и уротропин [49, 124]. Кроме того, могут быть использованы гексаметилентетрамин, гексаметоксиметимеламина [49].

Широкую известность получил эффективный способ повышения адгезии в резинокордной системе при помощи соединения резорцина и уротропина [122, 123] (резотропин). Раздельное введение резорцина и уротропина в резиновую смесь также приводит к резкому повышению прочности связи (рис. VII.15). В отличие от многих добавок резотропин, хорошо распределяясь в резиновых смесях, мало ухудшает их физико-механические свойства. Очевидно, среди многочисленных рекомендованных для резин добавок резотропин благодаря высокой эффективности действия, универсальности и удобству применения будет играть основную роль. Еще более эффективна для повышения адгезионной прочности в резинокордной системе комбинация резотропина с другими добавками, например с белой сажей (коллоидной кремнекислотой) [125] (рис. VII.16). Имеются попытки при помощи добавок в резину обеспечить ее связь с кордом без адгезива [96, 97, 131, 137].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б а с и н В. Е. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
2. Б а с и н В. Е. «Каучук и резина», 1966, № 8, с. 36.
3. F o r d J. E. IRI Trans, 1963, 39/10, № 1, p. 1.
4. У з и н а Р. В., Б а с и н В. Е., Д о с т я н М. С. «Каучук и резина», 1958, № 7, с. 13.
5. Д о с т я н М. С. Кандидатская диссертация. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1958.
6. Д о с т я н М. С., С а н д о м и р с к и й Д. М., У з и н а Р. В. «Каучук и резина», 1960, № 9, с. 20.
7. В o g g o f f E. M., W a k e W. C. IRI Trans. a. Proceed., 1949, v. 25, p. 190.
8. Т и х о м и р о в В. Б., Г у с е в В. Е. Изв. вузов. Технология текст. пром., 1966, № 1, с. 99.
9. Ш и р я е в а Г. В., К у р и л е н к о А. И., К а р н о в В. Л. Пласт. массы, 1965, № 3, с. 59.
10. К у р и л е н к о А. И., Ш и р я е в а Г. В. ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 383; Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 578.
11. Т и х о м и р о в В. Б., Г у с е в В. Е., Ш и р я е в а Г. В. Текст. пром., 1965, № 6, с. 47.
12. У с т и н о в а Е. Т. В кн.: Синтез латексов и их применение. Под ред. А. В. Лебедева. М., Госхимиздат, 1961, с. 332.
13. К у з н е ц о в А. Р., М о н а с т ы р с к а я М. С., П а л о в С. А. «Каучук и резина», 1959, № 1, с. 13; в кн.: Синтез латексов и их применение. Под ред. А. В. Лебедева. М., Госхимиздат, 1961, с. 250.
14. Т и х о м и р о в В. Б. Нетканые клеевые материалы. М., «Легкая индустрия», 1966. 351 с.
15. Т и х о м и р о в В. Б. и др. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 305.

16. Boz z a s s o f F. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 647.
17. Sherwood R. Chem. Rund., 1960, Bd. 13, № 15, S. 385.
18. Adelman R., Allen G., Sinklair H. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Development, 1963, v. 2, p. 108.
19. Крчма Р. Нетканые текстильные материалы. М., «Легкая индустрия», 1964. 244 с.
20. Устинова Е. Т., Воюцкий С. С. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1965, № 4, с. 46.
21. Феликс В. Химическая технология текстильных материалов. М., «Легкая индустрия», 1965. 486 с.
22. Смольникова А. Г., Конкин А. А. Хим. волокна, 1965, № 1, с. 41.
23. Тугорский И. А., Смелый З., Догадкин Б. А. Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 1952.
24. Нобль Р. Дж. Латекс в промышленности. М., Госхимиздат, 1962. 896 с.
25. Moakes R. C. Ind. Rubb. J., 1951, v. 121, p. 719.
26. Gardner E. R., Williams P. L. Rubb. Chem. Technol., 1950, v. 23, p. 698.
27. Herbert H. Prakt. Chem., 1956, Bd. 6, S. 148.
29. Узина Р. В., Достян М. С. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 98.
30. Узина Р. В. Хим. наука и пром., 1959, № 1, с. 42.
31. Rabitsch E. Gummi u. Asbest, 1955, Bd. 8, S. 655.
32. Guyot R. Rev. Gén. Caout., 1958, v. 35, p. 1349.
33. Берлин А. А. и др. Труды НИИШП, 1960, вып. 5, с. 59.
34. Берлин А. А., Узина Р. В., Шмурак И. Л. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 832.
35. Akkerman F. H. Gummi u. Asbest, 1954, Bd. 7, S. 474.
36. Reeves L. V. Rubb. World, 1955, v. 132, p. 764.
37. Moulrt R. H. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 495.
38. Doyle G. M. IRI Trans., 1960, v. 36/7, № 4, p. 177.
39. Willson M. W. Adhesiv. Age, 1961, v. 4, p. 32.
40. Узина Р. В. и др. «Каучук и резина», 1961, № 7, с. 24.
41. Достян М. С. и др. «Каучук и резина», 1964, № 8, с. 13.
42. Leretit E. Rev. Gén. Caout., 1964, v. 41, p. 219.
43. Meardon J. J., Pacitti J. Rubb. a. Plast. Age, 1962, v. 43, p. 809.
44. Borg E. L. Rubb. World, 1958, v. 137, p. 723.
45. Miller A. L., Robinson S. B. Rubb. World, 1959, v. 140, p. 77.
46. Springer A. Kaut. u. Gummi, 1950, Bd. 3, S. 11.
47. Brown H. P., Anderson J. F. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 222, 248.
48. Richards K. F. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist, New York, 1962, p. 221.
49. Doyle G. M. Химия и технол. полимеров, 1960, № 5, с. 81.
50. Meurick T., Watts I. IRI Trans., 1966, v. 13, № 2, p. 52.
51. Химия и технол. полимеров, 1967, № 7, с. 129.
51. Мягков В. А., Пакшвер А. Б. ЖПХ, 1956, т. 29, с. 1242.
52. Левитин И. А. и др. «Каучук и резина», 1962, № 7, с. 46.
53. Левитин И. А. и др. «Каучук и резина», 1962, № 1, с. 47.
54. Шмурак И. Л. Прочность связи текстильных материалов с резинами и пути ее повышения. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1966. 36 с.
55. Цайлингольд В. Л. и др. «Каучук и резина», 1959, № 3, с. 6.
56. Thompson W., Marchell T., Sweet A. Adhesiv. Age, 1959, v. 2, № 2, p. 30.

57. Хазанович И. Г. Кандидатская диссертация. Ленинград. технол. ин-т им. Ленсовета, 1964.
58. Gumlich W. *Rubb. Plast. Age*, 1957, v. 38, p. 319; 1958, v. 39, p. 126; *Rubb. J.* 1956, v. 131, p. 268.
59. Reeves L. W. *Rubb. World*, 1955, v. 133, p. 65.
60. Dietrick M. L. *Rubb. World*, 1957, v. 136, p. 847.
61. Шмурак И. Л., Узина Р. В., Берлин А. А. «Каучук и резина», 1963, № 6, с. 27.
62. Фермор Н. А., Хазанович И. Г. «Каучук и резина», 1966, № 6, с. 6.
63. Богуславский Д. Б. Кандидатская диссертация. Днепропетровский химико-технол. ин-т им. Ф. Э. Дзержинского, 1962.
64. Хазанович И. Г., Фермор Н. А., Пейзнер А. Б. и др. «Каучук и резина», 1964, № 6, с. 9.
65. Хазанович И. Г., Фермор Н. А., Пейзнер А. Б. «Каучук и резина», 1963, № 5, с. 17.
66. Румянцева З. Н. и др. «Каучук и резина», 1964, № 7, с. 7.
67. Богуславский Д. Б. и др. «Каучук и резина», 1959, № 1, с. 6.
68. Rossitzer E. D. *J. Text. Inst. Proc.*, 1956, v. 47, p. 1003.
69. Ионова Т. В., Узина Р. В., Стонова Е. Д. «Каучук и резина», 1965, № 10, с. 30.
70. Leasure R. *Rubb. Age*, 1962, v. 91, p. 271.
71. Kussner K. H. *Plast. u. Kaut.*, 1960, Bd. 7, S. 389.
72. Blaich C. F., Sampson A. J. *SPE J.*, 1960, v. 16, p. 1206.
73. Westrop K. J. *Rubb. J.*, 1956, v. 131, p. 1588.
74. Blackley D. C. *Adhesiv. Res.*, 1960, v. 8, p. 1.
75. Aitken R. G. *Rubb. World*, 1965, v. 151, № 5, p. 58.
76. Hewitt N. *Rubb. Plast. Weekly*, 1962, v. 143, p. 308.
77. Воюцкий С. С., Гаретовская Н. Л. «Каучук и резина», 1966, № 5, с. 27.
78. Kovacs F. J., McMillan C. R. *Rubb. World*, 1965, v. 152, № 5, p. 83.
79. Patterson H. T. In: *Recent Developmen of Adhesion Science*. ASTM Spec. Techn. Publ., № 360, Philadelphia, 1963, p. 32.
80. Воюцкий С. С., Рудковская З. С., Гаретовская Н. Л. *Зав. лаб.*, 1966, т. 32, с. 568.
81. Charman R., *Rubb. Plast. Age*, 1966, v. 47, p. 769.
82. Англ. пат. 804005, 1958.
83. Пат. США 3190764, 3204043, 1961.
84. Thomas R., King I. *Rubb. World*, 1956, v. 133, p. 527.
85. Miller A. L., Robinson S. B. *Rubb. World*, 1957, v. 137, p. 397.
86. Пат. США 3036948, 1962.
87. Гагина К. Ф., Горелик Б. М. *Труды НИИРП*, 1957, вып. 4, с. 16.
88. Ионова Т. В. Кандидатская диссертация. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1959.
89. Майзельс М. Т., Раевский В. Г. «Каучук и резина», 1960, № 12, с. 18.
90. Узина Р. В., Ионова Т. В., «Каучук и резина», 1959, № 5, с. 31.
91. Reno M. *Paint, Pigment, Vernis.*, 1948, v. 24, p. 10.
92. Узина Р. В. и др. «Каучук и резина», 1957, № 12, с. 12.
93. Яп. пат. 26584, 1964; 34892, 1968; 41087, 1968; 41085, 1968; 41086, 1968; 41092, 1968; 41449, 1968; 42976, 1968.
94. Пат. ФРГ 1302631, 1963.
95. Menaes C., Harnier A. «*Kunststoffe*», 1972, Bd. 62, № 3, S. 177.
96. Hewitt N. L. *Rubb. Age*, 1972, v. 104, № 1, p. 59.
97. Шевченко Ю. Г. и др. В кн.: *Производство шин, резинотехнических и абсорбционных изделий*, 1971, № 11, с. 18.
98. Англ. пат. 735857, 1953; 716336, 1954.

99. Австрал. пат. 162542, 1955.
100. Шведск. пат. 149675, 1955.
101. Пат. США 2768097, 1956.
102. Гным Н. П. и др. В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1965, с. 5.
103. Каргин В. А., Усманов Х. У., Айходжаев Б. И. Высокомогл. соед., 1959, т. 1, с. 149.
104. Куриленко А. И. и др. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 372.
105. Куриленко А. И., Глухов В. И. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 605.
106. Куриленко А. И., Александрова Л. Б., Сметанина Л. Б. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской, М., «Наука», 1967, с. 90.
107. Куриленко А. И., Никулина И. Г., Данилов Е. П. Высокомогл. соед., 1967, т. 9А, 2376.
108. Левитина Г. А., Буйко Г. Н. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 55.
109. Антонова Е. А., Тимофеева М. В. В кн.: Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Под ред. В. Ф. Евстратова. М., Госхимиздат, 1956, с. 62.
110. Богуславский Д. Б. и др. «Каучук и резина», 1962, № 1, с. 29.
111. Богуславский и др. «Каучук и резина», 1967, № 7, с. 18; 1968, № 5, с. 28.
112. Iuergan J. *Rubb. World*, 1963, v. 148, № 6, p. 39.
113. Раевский В. Г. Авт. свид. 136542, 1961; Бюлл. изобр., 1961, № 5.
114. Шмурак И. Л., Узина Р. В., Берлин А. А. Авт. свид. 144019; Бюлл. изобр., 1962, № 1; «Каучук и резина», 1963, № 6, с. 27; 1965, № 9, с. 23; Высокомогл. соед., 1966, № 8, с. 461.
115. Богуславский Д. Б. и др. «Каучук и резина», 1962, № 12, с. 5.
116. Берлин А. А. и др. Высокомогл. соед., 1960, т. 2, с. 1839; 1964, т. 6, с. 1964; Хим. пром., 1962, № 2, с. 96.
117. Берлин А. А. и др. Высокомогл. соед., 1964, т. 6, с. 1684.
118. Pritchard L. E., Orheim M. H. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, v. 46, p. 2242.
119. Swetlick L. F., Railsback H. E., Cooper W. T. *Ind. Eng. Chem.*, 1956, v. 48, p. 1084.
120. Miller W. I., Clark R. A. *Rubb. Age*, 1957, v. 81, p. 447.
121. Горелик Б. М., Соколовская Ф. М. Труды НИИРП, 1957, вып. 4, с. 11.
122. Смелый З. Кандидатская диссертация. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1962.
123. Mzourek Z., Smely Z. *Kauc. a. plast. hmoty*, 1963, № 11, p. 333, 337; *Plast. u. Kaut.*, 1964, № 11, S. 410.
124. Потапов Е. Л. и др. «Каучук и резина», 1965, № 12, с. 19.
125. Шичко З. В. и др. «Каучук и резина», 1966, № 1, с. 17.
126. Кричевская Е. Д., Узина Р. В., Ионова Т. В. В кн.: Состояние и перспективы развития работ в области химии и технологии процесса крепления корда к резинам. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1971, с. 60.
127. Басин В. Е., Берлин А. А. «Механика полимеров», 1969, № 5, с. 840.
128. Достян М. С., Узина Р. В., Шмурак И. Л. В кн.: Состояние и перспективы развития работ в области химии и технологии процесса крепления корда к резинам. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1971, с. 4.



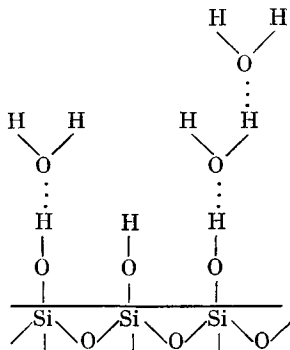
129. У з и н а Р. В. Шинный корд, состояние и основные пути совершенствования технологии его обработки. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1970.
130. Д о с т я н М. С., У з и н а Р. В., К а р п о в а В. П. В кн.: Состояние и перспективы развития работ в области химии и технологии процесса крепления корда к резинам. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1971, с. 12.
131. К а р п о в а В. П. и др. В кн.: Состояние и перспективы развития работ в области химии и технологии процесса крепления корда к резинам. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1971, с. 65.
132. W a k e W. C. Kaut. u. Gummi Kunst., 1960, Bd. 23, № 6, S. 285.
133. Э п ш т е й н В. П. и др. В кн.: 21-ая Научная конференция Ярославского технологического ин-та, Ярославль, 1969, с. 238.
134. Б е л я е в а Н. В. и др. Высокомолекулярная химия, 1970, т. 12Б, с. 878.
135. Пат. США 3419452, 1964; 3410749, 1964; 3598690, 1967.
136. O'Brien R. N., Hartman K. Am. Chem. Soc., Polymer Preprints, 1970, v. 11, № 2, p. 1472; J. Polymer Sci., 1971, C, № 34, p. 293.

## Глава VIII

### АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К СУБСТРАТАМ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

#### Адгезия к стеклу

Подавляющее большинство данных по адгезии полимеров к стеклу относится к так называемому силикатному стеклу, основным компонентом которого является  $\text{SiO}_2$ . Тетраэдры кремнийкислородной сетки силикатного стекла содержат также окислы одно-, двух- и трехвалентных металлов [1, 2]. С тетраэдрами кремнийкислородной сетки структурно связаны поверхностные гидроксильные группы. В ИК-спектрах стекла обнаруживается интенсивный пик  $3720 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебаниям свободных гидроксильных групп (рис. VIII.1). Кроме гидроксильных групп на поверхности стекла имеется слой сорбированной влаги, достигающий весьма большой толщины — порядка сотен ангстрем [4—7; 8, с. 5; 9—12, 13, с. 159]. Эта влага с трудом удаляется в вакууме при нагревании до  $400\text{—}500^\circ\text{C}$ . Схематически поверхность силикатного стекла может быть изображена следующим образом:





из стеклянного волокна (бесщелочного состава) и различных связующих [13, с. 228]:

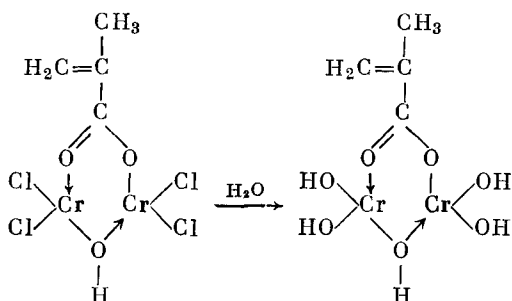
Смола	Сопротивле- ние сдвигу, кгс/см <sup>2</sup>
Эпоксидная	300—370
Эпоксифенольная	
Эпоксиполисульфидная	310—340
Эпоксиполиуретановая	
Эпоксиполиэфиракрилатная	
Кремнийорганическая К-9	290
Фенолоформальдегидная резольная	210—230
Фенолофурфурольно-формальдегидная	
Бутварофенольная типа БФ	100—240
Полиэфирная ПН-1	79

Бутварофенольные смолы, а также полиэфирная смола на основе малеинового ангидрида взаимодействуют с поверхностью стекла с образованием водородных и слабых дипольных связей по месту групп  $\overset{\delta+}{>C=O}$ ,  $\overset{\delta-}{>C}-\overset{\delta-}{N}$ . Образование химических связей в этих случаях менее вероятно, и адгезионная прочность оказывается значительно ниже [13].

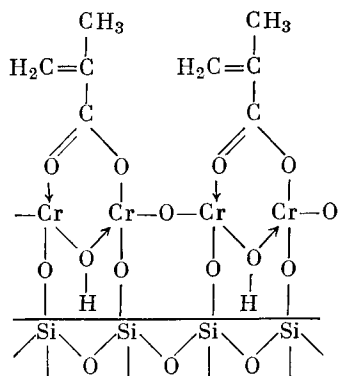
Сопротивление отслаиванию в системе эластомер — стекло [25] также свидетельствует о решающем влиянии на адгезию химической природы полимера:

	Сопротивле- ние отслаи- ванию, гс/см
НК	72
Полиизобутилен П-118	223
Хлорсульфополиэтилен	390
Полихлоропрен	1110

В настоящее время широко применяются методы химической модификации стекла. В качестве модифицирующих поверхность стекла агентов часто применяют волан — комплексное соединение смешанной соли метакриловой и соляной кислот и хромоксихлорида. При действии на стекло воланом вначале происходит гидролиз под действием воды, связанной с поверхностью стекла:

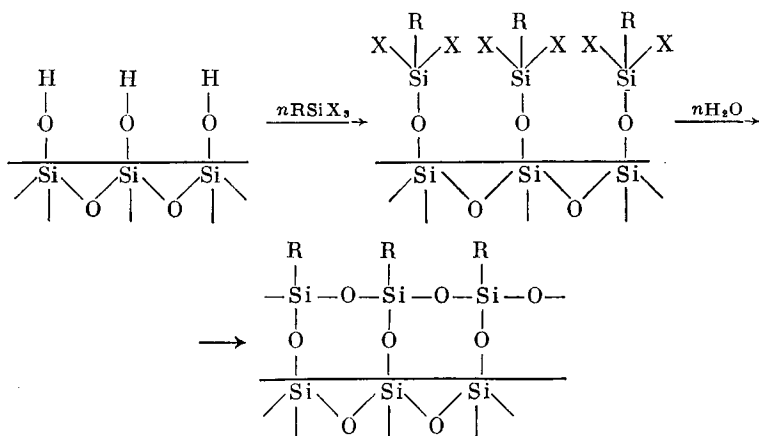


Затем продукт гидролиза взаимодействует с гидроксильными группами поверхности стекла и одновременно конденсируется [26, 28]:



Кроме того, возможна обменная адсорбция атомов кремния в кристаллической решетке стекла на атомы хрома [29]. Благодаря наличию у привитого к стеклу волана двойной связи возможно взаимодействие модифицированного стекла с ненасыщенными группами полимеров.

При действии на силикатное стекло силанов также протекает реакция, в которой участвуют гидроксильные группы, находящиеся на поверхности стекла. В результате образуется силосановый слой, химически связанный со стеклом. Схематически реакции, протекающие в этом случае, можно изобразить следующим образом:



Группа X в молекуле кремнийорганического соединения — это чаще всего хлор, гидроксил или метоксил. В том случае, если радикал R в молекуле трихлорсилана, взятого для обработки стекла,

винил или аллил, резко возрастает адгезия к стеклу непредельных полиэфиров. Ниже приведены данные об адгезии к оптическому силикатному стеклу марки К8 ненасыщенных полиэфирных смол, а также метилметакрилата:

	Сопротивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>		
	полиэфирная смола ПН-1	полиэфирная смола ПЭ-7-4	полиметил- метакрилат
Без обработки . . . . .	39	36	66
После обработки			
винилсиликатом нат- рия . . . . .	120	115	—
винилтрихлорсиланом .	116	116	160
метилметакрилатметил- диэтоксисиланом . .	—	—	380
аллилтрихлорсиланом	135	152	—
гидридтрихлорсиланом	40	40	—
2-циклопропил-1-три- хлорсиллилпропаном	—	—	46

Этими полимерами склеивали детали из оптического стекла. После отверждения клея склеенные торцами цилиндрические образцы испытывали на разрыв на разрывной машине [30]. Обработка поверхностей стеклянных цилиндров перед склеиванием винил- и аллилтрихлорсиланами, а также метилметакрилатметилдиэтоксисиланом приводит к резкому повышению адгезии. Очевидно, процесс отверждения полиэфирных смол перекисными катализаторами сопровождается сшиванием смол с модифицированной поверхностью стекла в том случае, если на поверхности находятся винильные или алкильные группы. Образовавшиеся на поверхности стекла после обработки его метилметакрилатметилдиэтоксисиланом функциональные группы взаимодействуют с олигомером метилметакрилата, при этом адгезионная прочность также значительно увеличивается. В тех случаях, когда привитые к стеклу молекулы силана не способны к взаимодействию с полимером, прочность связи в системе не возрастает. Так, обработка стекла гидридтрихлорсиланом и 2-циклопропил-1-трихлорсиллилпропаном не повышает адгезионную прочность.

Эффективным способом повышения адгезии полимера к стеклу является нанесение на поверхность модифицированного производными силанов стекла дифункционального мономера, способного реагировать как с полимером, так и с молекулами, привитыми к поверхности стекла [31]. В качестве полимера в этом случае используют этиленпропиленовый, натуральный, бутадиен-нитрильный, полихлоропреновый и другие каучуки. Роль дифункционального мономера выполняют дивинилбензол, этилендиметакрилат, винилфумарат, триаллилцианурат. В состав полимера и мономера вводят перекись, например перекись дикумила. Свободные радикалы, возникающие при нагревании, взаимодействуют с винильной группой силоксана и с эластомером.

В результате две активные винильные группы дифункционального мономера соединяют в одно целое два различных материала — эластомер и поверхность стекла. В некоторых случаях можно обойтись и без мономера: эластомер вулканизуется при помощи перекиси непосредственно в контакте с модифицированным стеклом. Это пригодно для эластомеров, содержащих боковые винильные группы, например бутадиеновых каучуков.

Влияние обработки стекла силанами на прочность связи эластомеров оценивали по сопротивлению отслаиванию полоски эластомера, армированного тканью, от поверхности стеклянной пластинки [31]:

	Сопротивление отслаиванию, кг/см		
	натуральный каучук	бутадиен-нитрильный каучук	хлорированный бутилкаучук
Без обработки . . . . .	0,36	0,36	0,44
После обработки			
этилтрихлорсиланом . .	0,36	0,36	1,33
воланом . . . . .	0,71	0,62	1,06
винилтрихлорсиланом	4,96	6,28	2,36
винилтрихлорсиланом и дивинилбензолом с перекисью дикумила (1,5%) . . . . .	10,44 *	10,71 *	4,41

\* Когезионное разрушение.

Как видно из приведенных данных, этилтрихлорсилан повышает адгезию только к резине на основе бутилкаучука. Волап также оказывается малоэффективным, и только применение в качестве аппрета винилтрихлорсилана обеспечивает достаточно прочное адгезионное соединение. Нанесение в последнем случае на аппретированную поверхность стекла дивинилбензола с перекисью дикумила увеличивает прочность связи еще в 1,5—2 раза. Такой же эффект оказывает применение этилендиметакрилата, бутилендиметакрилата и других мономеров [31].

В ряде случаев большое значение приобретают вопросы снижения адгезии. И в этих случаях основным путем решения проблемы становится модификация. Следует отметить, что из различных применяемых в настоящее время антиадгезивов на основе кремнийорганических соединений особенно эффективными оказываются именно те, которые способны образовывать с поверхностью субстрата химические связи. Например, поверхностные пленки полидиметилсилоксановой жидкости, не содержащей активных функциональных групп, способных взаимодействовать с поверхностью субстрата, легко удаляются с поверхности, поэтому адгезионная прочность понижается незначительно [32]. В тех случаях, когда силоксановая жидкость содержит легко

гидролизующиеся группы  $\text{>Si-H}$ ,  $\text{>Si-Cl}$  или гидроксильные

группы, появляется возможность химического взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами стекла [32]. Например, при помощи метилхлорсиланов можно создать на поверхности стекла гидрофобную пленку и резко снизить адгезию к стеклу полимеров с полярными группами [3, 13, 32—34]. При такой обработке атомы водорода в гидроксильных группах, находящихся на поверхности стекла, замещаются на метилсилильные по рассмотренным выше схемам. В том случае, когда стекло обрабатывают триметилхлорсиланом, на поверхности образуется, очевидно, мономолекулярный слой. Если же для обработки был взят диметилдихлорсилан, на поверхности стекла может происходить процесс поликонденсации с ростом полидиметилсилоксановых цепей от поверхности стекла. При обработке поверхности стекла метилтрихлорсиланом на стекле образуются пространственные полимеры в виде пленки. Во всех этих случаях снижается полярность поверхности, увеличивается ее гидрофобность и резко уменьшается адгезия к стеклу полярных адгезивов. Ниже приведены данные о сопротивлении отрыву в системе сталь — клей — стекло — клей — сталь (образцы, аналогичные изображенному на рис. VIII.1, склеивали полиуретановым клеем):

	Сопротивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Характер разрушения
Без обработки . . . . .	201	Когезионное по клею
После обработки		
триметилхлорсиланом . . . . .	37	Адгезионное
диметилдихлорсиланом . . . . .	0	»
метилтрихлорсиланом . . . . .	52	»

Приведенные данные весьма красноречиво свидетельствуют о роли природы функциональных групп поверхности стекла в адгезии к стеклу полимеров. Однако относительно механизма действия модифицирующих соединений до настоящего времени нет единого мнения. Не все исследователи склонны допускать возникновение химических связей между стеклом и кремнийорганическими соединениями. Ниже, рассматривая вопросы адгезии связующего к стеклянному волокну, мы еще вернемся к этому вопросу, а сейчас приведем данные, являющиеся, на наш взгляд, бесспорным доказательством наличия химической прививки некоторых соединений к поверхности стекла.

Прежде всего отметим появление интенсивных полос поглощения, характерных для метильной группы ( $2965\text{ см}^{-1}$ ), в ИК-спектрах микропористого стекла, кварцевого песка, горного хрусталя и аэросила, обработанных метилхлорсиланом [3, 10, 35] (рис. VIII.2). При нагревании модифицированного триметилхлорсиланом микропористого стекла в вакууме при  $400^\circ\text{C}$  привитые к поверхности группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  не разрушаются. Интенсивность полосы  $2965\text{ см}^{-1}$  не уменьшается под действием различных раство-

рителей, а также при кипячении в 0,5%-ном растворе аммиака и при вакуумировании при 200 °С в течение 2 ч [35]. Высота пика, принадлежащего скелетным гидроксилам (3720 см<sup>-1</sup>), по мере обработки стекла алкилхлорсиланом понижается (рис. VIII.3), что свидетельствует об уменьшении числа этих групп на поверхности. Обработка микропористого стекла триметилсиланом также приводит к появлению в спектре поглощения полос, характерных для метильных групп (рис. VIII.4). Возникшая между стеклом и триметилсиланом связь не разрушается при действии растворителей и при нагревании в вакууме.

Следует заметить, что микропористое стекло не является, конечно, точным аналогом силикатного стекла, применяемого в технике, так как в нем отсутствуют ионы различных металлов. Но поскольку основной составной частью силикатных стекол является кремнезем, полученные выше данные можно использовать применительно к обычным стеклам. Большой интерес представляют ИК-спектры образцов, содержащих стеклянное волокно в виде стеклянной ваты [35] с удельной поверхностью около 2,3 м<sup>2</sup>/г. Стеклянную вату погружали в жидкость с коэффициентом преломления, близким к коэффициенту преломления стекла. В ИК-спектрах помещенных в кювету и залитых жидкостью образцов, обработанных метилхлорсиланом, была обнаружена полоса поглощения, характерная для метильных групп (2965 см<sup>-1</sup>). ИК-спектр этих образцов оказался аналогичным ИК-спектру микропористого стекла (см. рис. VIII.2). Интенсивность этой полосы также не меняется ни при действии растворителей, ни при вакуумировании и нагревании. Такая же картина наблюдается и при обработке стеклянной ваты триметилсиланом. Эти данные служат прямым доказательством протекания прививки алкилхлорсиланов и алкилсиланолов к поверхности технического силикатного стекла.

Рассматривая систему адгезив — стекло, мы не касались вопроса влияния на адгезию химического состава субстрата. Вопрос

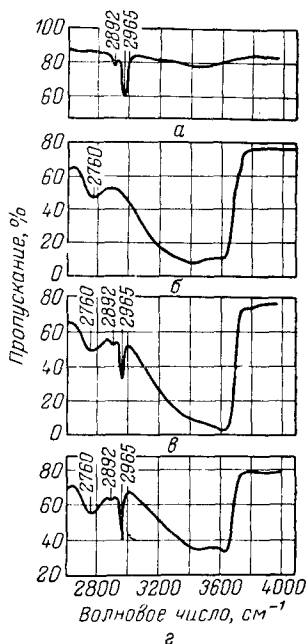


Рис. VIII.2. ИК-спектры [35] триметилхлорсилана (а), микропористого стекла (б), микропористого стекла, обработанного триметилхлорсиланом и отмытого в течение 6 ч четыреххлористым углеродом (в), и микропористого стекла, обработанного метилхлорсиланом, отмытого четыреххлористым углеродом и прогретого в вакууме при 200 °С в течение 2 ч (г).



этот в настоящее время изучен еще недостаточно. По некоторым данным, адгезия различных смол к щелочному стеклу (15% NaO) обычно ниже, чем к силикатным стеклам других марок [13].

Наибольшая адгезия наблюдается к кварцевому стеклу [36]. Стекла по адгезии к ним глифталевой смолы и полиорганосилокса-

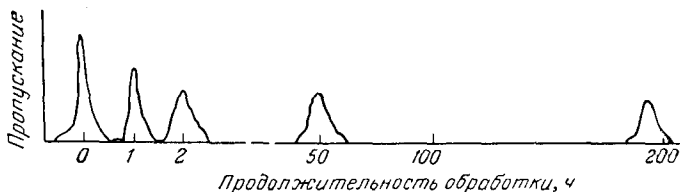


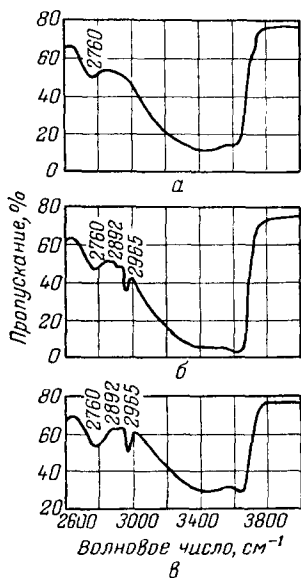
Рис. VIII.3. Зависимость степени замещения свободных гидроксильных групп поверхности стекла от продолжительности обработки диметилдихлорсиланом [3].

нов можно расположить в следующий ряд: кварцевое > алюмоборосиликатное > натриевокальциевосиликатное > фосфатное [37]. Введение в бесщелочное алюмоборосиликатное стекло окислов цинка, бария, железа и свинца не оказывает заметного влияния на прочность связи. Однако введение в натриевокальциевосиликатное стекло окислов свинца и циркония способствует

повышению адгезии глифталевой смолы, а также полиорганосилоксановых лаков (чистых и модифицированных полиэфиром). Возможно, такое влияние следует связать с повышенной поляризуемостью ионов свинца [37]. Присутствие в стекле ионов с высокой поляризуемостью влияет на поверхностное натяжение стекла и другие поверхностные свойства [38]. Повышение адгезии к стеклу [38, 39] различных связующих наблюдается при введении в состав стекла  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Адгезия полимеров к стеклам, не содержащим окислов кремния (фосфатному, боратному, кадмиевоборатному),

Рис. VIII.4. ИК-спектры [35] микропористого стекла (а), микропористого стекла, обработанного триметилсиланолом и отмытого эфиром (б), и микропористого стекла, обработанного триметилсиланолом, отмытого эфиром и прогретого в вакууме при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (в).



очень низка [38]. В этом случае на поверхности стекла отсутствуют группы  $\text{>Si-OH}$ , и модификация таких стекол силанами не приводит к повышению адгезии. В качестве примера приведем данные [30] по сопротивлению отрыву склеенных торцами стеклянных цилиндров из оптического стекла марки ОФЗ (не содержащего окиси кремния) в зависимости от способа его поверхностной обработки:

	Сопротивление отрыву, кгс, см <sup>2</sup>
Без обработки . . . . .	42
После обработки винилтрихлорсиланом . .	45
метилметакрилатметилдиэтоксисиланом . . .	45

Как видно из приведенных данных, модифицирующие агенты, повышающие прочность связи полиметилметакрилата с силикатным стеклом в 2,5 (винилтрихлорсилан) и даже в 5 раз (метилметакрилатметилдиэтоксисилан), в данном случае оказываются совершенно неэффективными.

### Адгезия к металлам

Влияние условий формирования адгезионного контакта на прочность адгезионных соединений можно проследить на системе полимер — металл. В частности, для данной системы была обнаружена зависимость адгезионной прочности от температуры. Повышение температуры не только облегчает достижение адгезионного контакта, но может приводить и к некоторым дополнительным эффектам, например вызывать появление у адгезива функциональных групп, способствующих повышению адгезии.

Максимальное значение адгезии полиэтилена к стали при газопламенном нанесении на металл достигается при температуре подложки около 260—300 °С (рис. VIII.5), что значительно превосходит температуру размягчения полиэтилена. Сопротивление расслаиванию слоистого материала, состоящего из двух металлических листов с прослойкой из полиэтилена [41], достигает максимального значения (4—8 кгс/см) также при температуре

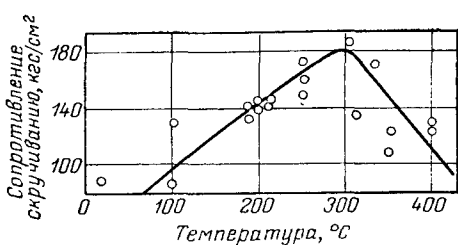


Рис. VIII.5. Зависимость адгезии полиэтилена к стали (по сопротивлению скручиванию штифтов) от температуры предварительного нагревания подложки [40].

Таблица VIII.1. Зависимость прочности связи полиэтилена со сталью от метода нанесения полимера [42]

Исходный материал	Метод нанесения на металл	Сопротивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>
Порошкообразный полиэтилен	Оплавление на металле при 200 °С	186,3
Полиэтиленовая пленка (промышленный образец, полученный пневматическим формованием)	Прогрев на металле при 300 °С	100,2
Полиэтиленовая стружка, срезаемая из массивного стержня	Прогрев на металле при 200 °С	18

около 260 °С. Очевидно, появление у полиэтилена кислородсодержащих групп при высокой температуре — основная причина наблюдаемых закономерностей. Убедительным подтверждением этого предположения являются следующие наблюдения. Соединения, получаемые при использовании полиэтилена в виде порошка, оплавленного при контакте с металлом, значительно прочнее соединений, получаемых при использовании полиэтилена в виде пленки [42]. Если же из центра полиэтиленового стержня снять стружку в виде тонкой пленки и применить эту пленку для склеивания или нанести покрытие на металл в атмосфере азота, то прочность склеивания окажется очень низкой (табл. VIII.1).

Как известно, в полиэтилене можно обнаружить определенное число винильных, эпоксидных, карбонильных и карбоксильных групп [42—46]. Их количество бывает максимальным, когда применяют порошкообразный полиэтилен. Именно поэтому в данном случае наблюдается максимальная адгезионная прочность. Очевидно, присутствие некоторого количества полярных групп в полиэтилене, а также увеличение их содержания в результате окисления обеспечивают возникновение между полимером и металлом ион-дипольного взаимодействия и водородных связей. Резкое увеличение адгезии при окислении полиэтилена указывает на решающую роль именно этого типа сил. Не исключена также возможность образования химических связей между полярными группами окисленного полиэтилена и окисной пленкой металла [47—50, 152]. В пользу этого предположения свидетельствуют данные об энергии активации разрушения адгезионной связи полиэтилена со сталью, рассчитанные по температурно-временной зависимости адгезии. Эта величина составляет 25—38 ккал/моль [47, 48], что говорит о возникновении между адгезивом и субстратом химических связей.

Предполагают [51], что при высоких температурах, при которых осуществляется контакт фторопласта-4 с металлом, также возникают химические связи. Например, может произойти отрыв

атомов фтора с образованием фторидов металлов и ковалентных связей  $Me-C$  и  $Me-O-C$ .

Повышение адгезии полиэтилена к алюминию при радиационном облучении [52] также связано, по мнению авторов, с окислением полимера и появлением полярных групп. Так, в ИК-спектрах полиэтилена содержание карбонильных групп увеличивается в 2 раза, во столько же раз возрастает и адгезия [52].

При формировании контакта полимера с металлом роль термических и термоокислительных процессов на поверхности раздела адгезив — субстрат иногда оказывается важнее реологических процессов [53, 132, 133]. Например, продолжительность достижения максимальной адгезии в системе сталь — полиэтилен превышает время, необходимое для достижения максимально возможного контакта [33]. Это можно объяснить влиянием полярных групп, продолжающих образовываться в полиэтилене и после достижения предельной поверхности контакта с металлом. Термогравиметрические исследования процесса образования адгезионной связи в системе полиэтилен — железо четко выявляют роль термоокислительных процессов при формировании адгезионного контакта в этой системе. Кроме того, наблюдается [53] некоторое смещение пика окисления в сторону низких температур, что свидетельствует о каталитическом действии железа на процесс термического окисления полиэтилена. В работах [152, 154, 197] показано, что в процессе формирования клеевых соединений полиэтилена с металлами имеет место каталитическое действие металлов на окисление полимера. Так, энергия активации процесса термического окисления полиэтилена [154] понижается в присутствии стали, титана, никеля, меди и дюралюмина с 27 до 17—18 ккал/моль.

Роль температуры, при которой наносят полимер, отмечена в ряде работ, посвященных изучению адгезии полиамидов [54—57] к металлам. В этом случае нагревание полимера до температуры, значительно превосходящей температуру плавления полиамидов (218—220 °С), также является неременным условием достижения высокой прочности связи (рис. VIII.6).

В работе [201] показано, что адгезия фторлона Ф-4МБ к медной фольге зависит от температуры формирования, причем зависимость сопротивления расслаиванию от температуры формирования описывается кривой с явно выраженным максимумом.

Итак, экстремальная зависимость адгезии полимеров (в данном случае — термопластов) к металлу от температуры, при

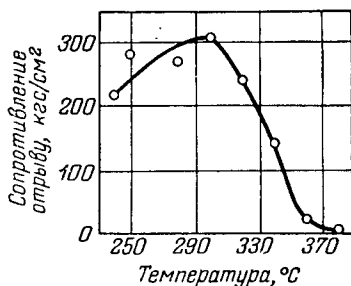


Рис. VIII.6. Зависимость сопротивления отрыву стальных образцов, склеенных поликапроамидом, от температуры предварительного нагревания подложки [56].

которой происходит установление контакта между ними, — явление в достаточной степени общее и связано с несколькими одновременно протекающими процессами — увеличением фактической площади контакта полимера с металлом, окислением полимера и ухудшением прочностных свойств полимера вследствие процессов деструкции.

Зависимость адгезионной прочности в системе металл—реактопласт от температуры формирования адгезионного контакта оказывается еще более сложной, чем в системе металл — термопласт. В данном случае изменяются условия отверждения клеевого слоя, глубина отверждения и другие факторы [57—60],

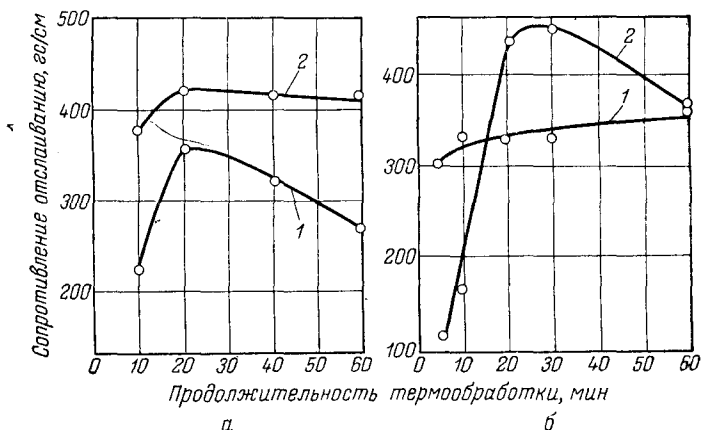


Рис. VIII.7. Зависимость сопротивления отслаиванию [58] в системе пленка полиэфирного лака — фольга от продолжительности термообработки образцов при 300 °С:

1 — медная фольга; 2 — алюминиевая фольга; а — лак ПЭ-954; б — лак Тербек.

влияющие на прочность связи. В некоторых случаях удается обнаружить достаточно четкую зависимость адгезионной прочности в системах электроизоляционное покрытие — металл от режима термообработки. Например, зависимость прочности связи полиэфирного лака с медью от продолжительности термообработки проходит через четкий максимум, а адгезия к алюминию, достигнув максимума, почти не меняется (рис. VIII.7). В данном случае проявляется ослабляющее действие рыхлой окисной пленки меди, возникающей в процессе термообработки [58]. Режим термообработки оказывает существенное влияние на релаксационные процессы в клеевом слое и определяет величину остаточных напряжений [58].

Кроме температурного режима важнейшим фактором, определяющим формирование адгезионного контакта, является количество пластификатора. При введении в полимер пластификатора облегчается достижение контакта между адгезивом и субстратом,

снижаются остаточные напряжения, но в то же время ухудшаются прочностные свойства полимера. Поэтому наблюдается экстремальная зависимость адгезионной прочности от количества пластификатора (рис. VIII.8).

В последние годы представления о механизме пластификации полимеров значительно расширились [62; 63; 64, с. 204]. Был обнаружен эффект межпачечной пластификации. В свете этих представлений следует сделать некоторые дополнения к вопросу

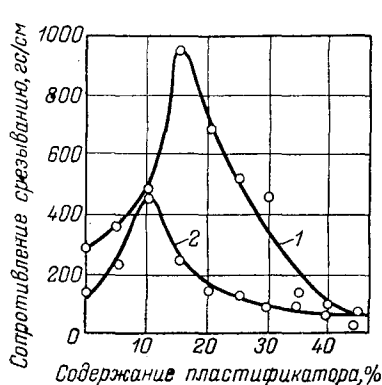


Рис. VIII.8. Зависимость сопротивления срезыванию [61] пленки нитрата целлюлозы (1) и этилцеллюлозы (2) с поверхности алюминия от содержания в ней пластификатора (дибутилфталата).

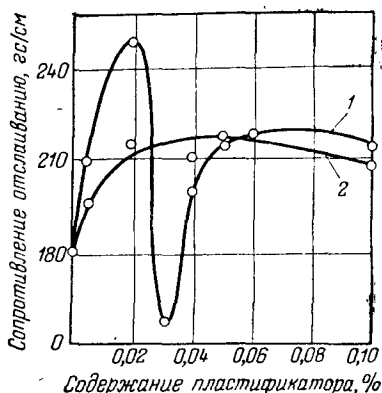


Рис. VIII.9. Зависимость сопротивления отслаиванию [65] в системе хлорированный поливинилхлорид — алюминиевая фольга от содержания в ней совола (1) и дибутилфталата (2).

влияния пластификатора на адгезионную прочность. Так, следует ожидать повышения адгезионной прочности при незначительных добавках в адгезив пластификатора, действующего как межпачечный. Вследствие плохого совмещения с полимером такие пластификаторы внедряются в первую очередь между наиболее крупными надмолекулярными образованиями, разрушают их и тем самым создают более благоприятные условия для формирования адгезионного контакта. Действительно, оказалось [65], что уже 0,02% совола (хлорированного дифенила) достаточно для существенного повышения адгезионной прочности в системе хлорированный поливинилхлорид — алюминий (рис. VIII.9). В отличие от совола дибутилфталат (ДФБ) является внутривпачечным пластификатором для хлорированного поливинилхлорида, так как хорошо с ним совмещается. Поэтому при введении ДФБ адгезионная прочность в указанной системе изменяется по-иному (рис. VIII.9). Влияние межпачечной пластификации на адгезионную прочность изучалось также на системе винифлекс (смешанный полиацеталь, содержащий метилальные и этилальные группы, а также незамещенные гидроксильные и ацетильные группы) — металл [61, 68,

202]. В данном случае межпачечным пластификатором, повышающим адгезию к алюминию и меди, оказался трикрезилфосфат. Всего 0,04% этого пластификатора достаточно для повышения сопротивления расслаиванию в системе винифлекс — металл на 25%.

Полимеры с низкой поверхностной энергией могут образовывать с металлом весьма прочную адгезионную связь [51]. Неполлярный адгезив хорошо смачивает поверхность металла, поэтому даже в отсутствие активных функциональных групп достигается достаточно высокая адгезионная прочность. Однако стабильность такого соединения невысока [67]. Значительно более прочная связь полимера с металлом достигается в том случае, когда полимер имеет функциональные группы, взаимодействующие с поверхностью субстрата.

Следует отметить, что решающее влияние на адгезионную прочность в системе полимер — металл типа функциональных групп и их количества было отмечено уже давно (см. гл. I). Общее признание получил в свое время карбинольный клей — полимер диметилэтинилвинилкарбинола [68, 69]. Адгезионные свойства этого полимера связаны, очевидно, с наличием в молекуле гидроксильных групп. Прочность склеивания алюминия [70] возрастает в 3 раза при замене полистирола сополимером полистирола с ненасыщенными кислотами (малеиновой, акриловой, кротоновой). Максимальное сопротивление отрыву достигает 360 кгс/см<sup>2</sup> при содержании карбоксильных групп в сополимере 0,5%. При дальнейшем увеличении содержания карбоксильных групп адгезия снижается. Низкомолекулярные полиамиды, применяемые в качестве клеев (в виде растворов), не обладают достаточно хорошими адгезионными свойствами [71, с. 282]. Однако путем модификации удается значительно повысить их адгезию к различным субстратам. Например, обработка полиамидов формальдегидом приводит к получению метилолполиамидных смол, содержащих метилольные группы и обладающих достаточной адгезией к металлам [72, 73]. Еще большей адгезией к металлам обладает метилолполиамидная смола в сочетании с фенолоформальдегидной [74, 75]. Добавка в поливинилхлорид 5—20 вес. ч. аминокформальдегидной смолы также способствует повышению адгезии к металлу [76]. Взаимодействие поливинилхлорида с бутилметакрилатом или винилхлорида с сополимером бутилметакрилата и метакриловой кислоты приводит к образованию привитых сополимеров, отличающихся повышенной адгезией к металлам [77].

Адгезия к металлам лаковых покрытий на основе производных целлюлозы с различным содержанием нитро- и эпокси групп, измеренная при помощи ножа-клина (при расчете на нулевую толщину), зависит от содержания полярных групп:

	Нитрат целлюлозы				Этилцеллюлоза		
Содержание полярных групп, %	11,09	11,57	11,95	12,10	46,2	47,9	50,0
Сопротивление срезыванию, гс/см	410	510	660	920	660	820	1010

Как видно из представленных данных, особенно заметный рост прочности связи наблюдается при увеличении содержания нитрогрупп. Весьма убедительные данные имеются и в другой работе [78], где сравнивается адгезия к металлу образцов полиамидов с различным содержанием амидных групп:

	Содержание амидных групп, %	Сопротивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Сопротивление сдвигу, кгс/см <sup>2</sup>
Полиамид 6,6 . . . . .	38	680	265
Полиамид 6,10 . . . . .	30,6	580	247
Полиамид 11 . . . . .	23,5	420	182

Обнаружена зависимость адгезии к металлам эпоксидной смолы в поливинилформале от содержания гидроксильных группы в полимерах (рис. VIII.10).

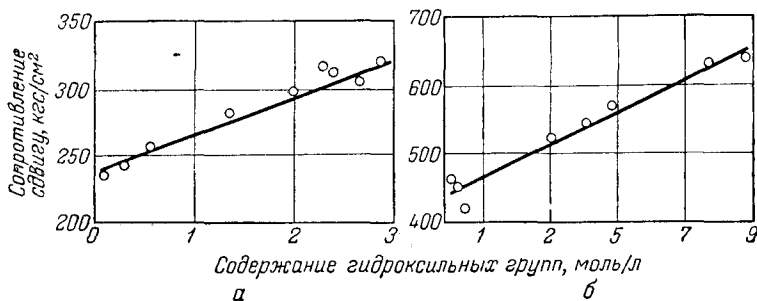


Рис. VIII.10. Зависимость сопротивления сдвигу клеевых соединений металла от содержания гидроксильных групп в адгезиве [79]:

*а* — алюминий, склеенный эпоксидной смолой (отвердитель — фталевый ангидрид); *б* — сталь, склеенная поливинилформалем.\*

Большой интерес в качестве адгезивов, покрытий и связующих представляют акриловые и метакриловые полимеры, модифицированные нитрильными, амидными, эпоксидными, гидроксильными или карбоксильными группами [19, 20, 80, 88, 99]. Адгезия к металлам этих полимеров находится в тесной зависимости от содержания в них функциональных групп.

Сополимеры акрилатов и метакрилатов с акриловой и метакриловой кислотами являются основой многих композиций для покрытий металлов [82, 83]. Наличие в полимере даже небольшого числа карбоксильных групп значительно увеличивает адгезию к полярной поверхности вследствие образования водородных связей между карбоксильными группами сополимера и группировками  $\text{HO}-\text{Al} <$  окисной пленки алюминия [85]. Например, прочность связи пленки полибутилметакрилата (50—80 мкм) с поверхностью оксидированного дуралюмина (сопротивление срезыванию ножом-клином) составляет 405 гс/см, а пленки на основе сополимера бутилметакрилата (95%) с метакриловой кислотой



(5%) — 680 гс/см. Дальнейшее увеличение содержания карбоксильных групп приводит к снижению прочности связи [83].

Хорошими адгезионными свойствами обладает сополимер метакрилата с полифункциональными мономерами метакрилового ряда, например с диметакрил-(бистриэтиленгликоль)-фталатом, диметакрил-(бисэтиленгликоль)-фталатом и метакриловым ангидридом. Полученные на основе подобных полиэфиракрилатов клеевые композиции (например, ПК-5) имеют высокую адгезию к металлу и нашли широкое применение для склеивания металлов и крепления к ним неметаллических материалов, а также в качестве основы лакокрасочных покрытий [71, 83, 87, 89].

Сополимеры метилметакрилата, содержащие 10 мол. % диметиламиноэтилметакрилата или 10% *трет*-бутиламиноэтилметакрилата, не отслаиваются от стали [90]. Адгезионную прочность удалось измерить лишь снизив концентрацию азотсодержащего мономера до 5%. Однако даже при содержании всего 2% указанных мономеров сопротивление отслаиванию сополимеров превышало сопротивление отслаиванию чистого полиметилметакрилата в два раза [90].

Большой практический интерес представляют олигомеры, полученные из дигидрохлорированных хлорпарафинов. Возможность введения в эти олигомеры активных функциональных групп — эпоксидных или карбоксильных — позволяет использовать их в качестве основы различных связующих и покрытий, обладающих высокой адгезией к металлу и другим субстратам [91].

Широкое применение в качестве адгезивов для металлов нашли полимеры на основе фенольных, эпоксидных и полиуретановых смол. Как известно, фенолоформальдегидные смолы были основой одного из самых первых конструкционных клеев [92, 93]. В настоящее время немодифицированные фенолоформальдегидные смолы как адгезивы для металлов не применяются, так как в отвержденном состоянии клеевой шов очень хрупок. Однако, поскольку фенолоформальдегидные смолы содержат активные функциональные группы (гидроксильные), их используют при создании различных композиций, обладающих адгезией к металлам. Фенолоформальдегидные смолы модифицируют различными термoplastами и эластомерами. Например, лак на основе фенолоформальдегидных смол сочетают с сополимерами метакрилового ряда, содержащими карбоксильную группу (сополимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой [81]). Широко распространены адгезивы, представляющие комбинацию фенолоформальдегидных смол с каучуком [71, 94—103, 202]. Наиболее часто для модификации применяют акрилонитрильные каучуки, а также полихлоропрен. Композиции на основе фенолоформальдегидных смол, модифицированных поливинилацетатами, также отличаются хорошими адгезионными свойствами [71, 93, с. 34, 98, 99, 103]. Наибольшую известность получили фенолополивинилбутиральные композиции [104] — клей типа БФ. В результате взаимодействия поли-

винилбутирала с фенолоформальдегидными смолами уменьшается число свободных гидроксильных групп. В зависимости от соотношения исходных компонентов изменяются и свойства композиции. Максимальная прочность связи достигается при наличии оптимального числа гидроксидов [71].

Кроме поливинилбутирала для модификации фенолоформальдегидных смол используют и другие поливинилацетаты, например поливинилформаль, поливинилбутиральфурфураль, поливинилформальэтилаль [71]. Модификация фенолоформальдегидных смол полиамидами также позволяет получить высококачественные адгезивы [93].

Большой интерес представляют фенолоформальдегидноэпоксидные композиции [71, 93, 99, 105—109, 200]. При 150—200° С эпоксидные группы взаимодействуют с фенольными и метилольными гидроксидными смолами резольной смолы, что приводит к отверждению системы. Адгезионные свойства композиции изменяются не монотонно, а имеют максимум при определенном соотношении эпоксидной и резольной смол (60 : 40) (рис. VIII.11). Очевидно, имеется непосредственная связь между числом оставшихся в композиции свободных гидроксильных групп и адгезионной прочностью.

Эпоксидные смолы применяются как адгезивы для металлов в несилевых конструкциях, а также в качестве конструктивных клеев [71, 93; 106; 110; 111]. В зависимости от количества отвердителя прочность связи эпоксидных смол изменяется по кривой с максимумом. При малом содержании отвердителя (например, тетраэтиленпентамина) адгезия обусловлена, очевидно, взаимодействием с поверхностью металла свободных эпоксидных групп [112]. С увеличением количества отвердителя число свободных эпоксидных групп уменьшается. Поскольку при этом снижается и прочность связи, можно считать [112], что связь образовавшихся гидроксильных и аминогрупп с поверхностью окисной пленки металла слабее, чем связь эпоксидных групп. Представление о том, что адгезия эпоксидных смол непосредственно зависит от числа находящихся на поверхности раздела эпоксидных групп, подтверждается следующим опытом [112]. На поверхность металла первой группы образцов был нанесен отвердитель (тетраэтиленпентамин), а затем после термообработки — смола с недостатком отвердителя. После этого образцы (в виде грибков) были склеены. На поверхность металла образцов второй группы наносили смолу без отвердителя, затем смолу с избытком отвердителя и образцы склеивали. Разрывная прочность

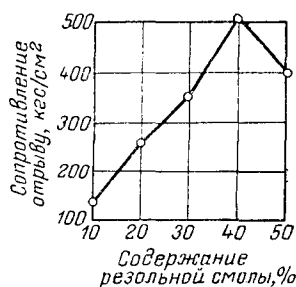


Рис. VIII.11. Зависимость прочности клеевого соединения металлов от содержания резольной смолы [71].

полученных образцов составляла 267 и 386 кгс/см<sup>2</sup> соответственно. Очевидно, наличие на поверхности раздела свободных эпоксидных групп во втором случае обеспечило более высокую прочность связи.

Эпоксидные группы, оказывается, способствуют повышению адгезии особенно эффективно в условиях, благоприятствующих раскрытию эпоксидного кольца (при введении веществ, содержащих активные атомы водорода, например бензидина). Так, были синтезированы сополимеры бутилметакрилата с глицидилметакрилатом, содержащие боковые этиленоксидные группы. Адгезия этих сополимеров к поверхности оксидированного алюминия оценивалась при помощи ножа-клина:

	Усилие срезывания, гс/см
Полибутилметакрилат . . . . .	405
Сополимер бутилметакрилата (95%) и глицидилметакрилата (5%) . . . . .	475
То же с добавкой бензидина . . . . .	933 *

\* Отслоение покрытия вместе с окисным слоем.

Очевидно, раскрытие этиленоксидного цикла сопровождается образованием химических связей с окисной пленкой металла [85].

Предположения о том, что адгезионные свойства эпоксидных смол обусловлены главным образом наличием эпоксидных групп, разделяются не всеми исследователями. Имеются весьма убедительные данные о зависимости смачиваемости полярных поверхностей эпоксидными смолами от содержания в смоле гидроксильных групп [113]. Показано [79], что сопротивление сдвигу склеенных эпоксидными смолами алюминиевых образцов прямо пропорционально содержанию гидроксильных групп в эпоксидных смолах, отвержденных фталевым ангидридом. Очевидно, и эпоксидная, и гидроксильная группы, будучи весьма полярными и реакционноспособными, играют большую роль в адгезии эпоксидных смол к различным субстратам [114], в том числе к металлам. На вопрос, роль какой из этих групп является главенствующей, однозначно ответить нельзя. Все зависит от конкретных условий — вида и количества отвердителя, природы поверхности субстрата и других факторов.

Композиции эпоксидных смол с другими полимерами служат основой многочисленных адгезивов. Кроме упомянутых выше фенольноэпоксидных адгезивов, широкое распространение получили композиции эпоксидных смол с полиамидами, полисульфидами, перхлорвинилово-эфирной смолой, поливинилбутиралем, карбамидами, меламино- и анилиноформальдегидными смолами, фурановыми, кремнийорганическими и элементарноорганическими соединениями [71, 106, 111, 115—121]. Адгезионные свойства этих композиций в зависимости от соотношения компонентов, как правило,

изменяются немонотонно (рис. VIII.12 и VIII.13). Причина этой характерной зависимости, наблюдаемой неоднократно в самых различных системах адгезив — субстрат, заключается в изменении числа свободных функциональных групп адгезива, ответственных за взаимодействие с поверхностью субстрата при варьировании соотношения компонентов.

Хорошей адгезией ко многим субстратам, и особенно к металлам, обладают полиуретаны [71; 89; 93, 94, 122—127; 200, с. 53]. Адгезия полиуретанов к металлам зависит в первую очередь от

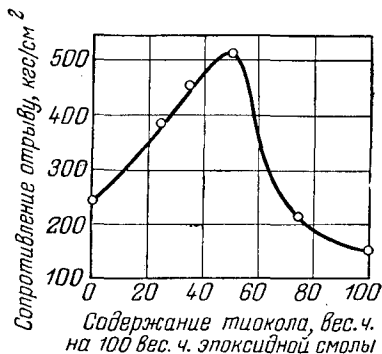


Рис. VIII.12. Зависимость прочности клеевого соединения металлов от содержания тиксола в эпоксидной смоле [71].

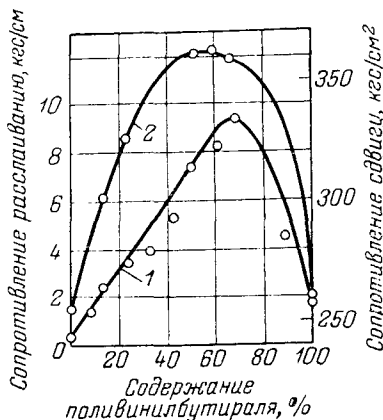


Рис. VIII.13. Зависимость прочности клеевого соединения металлов от содержания в нем поливинилбутираля [121]:

1 — сопротивление расслаиванию; 2 — сопротивление сдвигу.

типа исходных продуктов — полиола и полиизоцианата. Например, у полиуретанов, полученных из полиэфира и десмодура ТН (продукта реакции 2,4-толуилендиизоцианата и триметилпропана), максимальная адгезия к алюминию [126] достигается при соотношении групп COOH и OH в полиэфире в пределах 0,8—1,0. Соотношение в исходной композиции десмодура ТН и полиола оказывает решающее влияние на адгезию. Сопротивление срезу клеевого шва алюминия на образцах, склеенных внахлестку, достигает максимума при отношении десмодура ТН и полиола, равном 1,3—1,6, а затем резко снижается (рис. VIII.14). Отмечается [124], что уретановые группы повышают прочность связи полиэфируретанов в большей степени, чем эфирные.

Определенный интерес представляют глицидилуретаны — мономерные вещества, содержащие в молекуле уретановые и эпоксидные группы [21]. Глицидилуретаны легко взаимодействуют с органическими веществами, содержащими группы с активным атомом водорода (органические кислоты, основания, спирты, фенолы).

При этом образуются твердые и прочные покрытия с высокой адгезией к металлам.

Кремнийорганическим полимерам присуща низкая адгезия. Однако путем модификации кремнийорганических смол органическими продуктами, а также введением полярных групп в состав кремнийорганических полимеров удается в значительной степени повысить адгезию этих смол к металлам и другим субстратам [71,

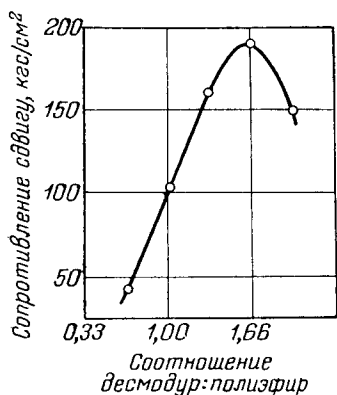


Рис. VIII.14. Зависимость сопротивления сдвигу клевого соединения алюминия от соотношения десмодура и полиэфира в клеовой композиции [126].

120]. Композиции кремнийорганических полимеров с полиэфирами, эпоксидными и фенольными смолами и другими полимерами, содержащими полярные группировки, являются основой многих теплостойких клеев, в том числе конструкционного назначения [120]. В последнее время разработаны клеевые композиции, обладающие хорошими адгезионными свойствами, на основе полиорганосилоксанов [128].

Весьма низкой адгезией ко всем металлам обладают натуральный и бутадиен-стирольный каучуки. Исключение составляет система НК — медь. Относительно высокой адгезией обладают неполярные эластомеры — полиизобутилен и бутадиеновый каучук. Это видно из приведенных ниже данных по сопротивлению расслаиванию образцов эластомеров с фольгой из различных металлов [129]:

	Сопротивление расслаиванию, гс/см			
	алюминий	цинк	медь	железо
НК . . . . .	30	0	820 *	110
Полиизобутилен П-85 . . . . .	140	110	335	562
Бутадиеновый каучук				
СКБ-35 . . . . .	320	210	200	658
Бутадиен-стирольный каучук				
СКС-30 . . . . .	45	15	20	50
Бутадиен-акрилонитрильный каучук СКН-18 . . . . .	950 *	1350 *	170	300
Полхлоропрен . . . . .	930	750	1030	1114
Хлорсульфополиэтилен . . . . .	800	275	460	1120

\* Когезионное расслаивание.

Как известно, под воздействием кислорода воздуха натрийбутадиеновый каучук подвергается структурированию [130]. В этом, очевидно, заключается одна из причин того, что системы с этим каучуком обладают относительно высоким сопротивлением расслаиванию. Выдержка образцов на воздухе для улетучивания растворителя была весьма продолжительной — около 10—12 су-

ток [129]. Разумеется, за это время бутадиеновый каучук успевал частично структурироваться.

Весьма высокой прочностью связи характеризуются почти во всех случаях полярные каучуки, особенно полихлоропрен. Необходимо отметить исключительно высокую адгезию к исследованным металлам бутадиен-стирольного карбоксилсодержащего каучука СКС-30-1 (1,25% метакриловой кислоты). По данным [129] построены графики зависимости сопротивления расслаиванию — температура термообработки (рис. VIII.15). Было обнаружено, что предварительный прогрев образцов приводит к резкому увеличению прочности связи в случае карбоксилсодержащего полимера и практически не влияет на адгезию в случае бутадиен-стирольного. После термообработки адгезия СКС-30-1 к металлам превышает прочность связи СКС-30 в 30—100 раз.

Итак, при адгезии полимера к металлу роль химической природы адгезива оказывается решающей. Причем важно, чтобы адгезив не просто содержал определенное число полярных групп, а чтобы эти группы обладали способностью вступать в интенсивное взаимодействие с поверхностными группами субстрата, например выполняли роль доноров электронов [90]. С этих позиций можно проанализировать зависимость адгезии сополимеров метилметакрилата с другими мономерами, имеющими различные функциональные группы, к металлам [90]. Чем более четко выражены электронодонорные свойства функциональных групп этих сополимеров, тем выше их адгезия к металлу.

О возможности химического взаимодействия полимеров с металлами неоднократно упоминалось выше. Рассмотрим этот вопрос более подробно. Между атомами металла и углеводородами в системе адгезив — субстрат могут образовываться химические связи. Например, между углеводородом и металлом может возникнуть ковалентная связь. Чем больше число доступных *d*-орбиталей у атома металла, тем выше теплота хемосорбции [134]. Возможно, что в некоторых случаях происходят *d-s*-переходы для создания вакантных мест в *d*-слоях [134]. Координационные комплексы металлы могут образовывать с полимерами, имеющими

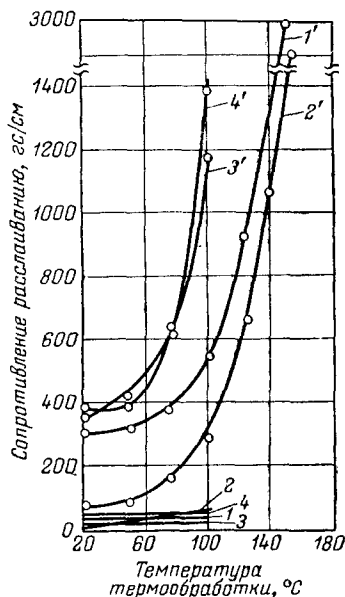
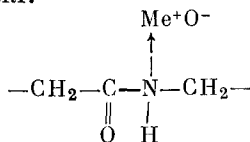


Рис. VIII.15. Зависимость сопротивления расслаиванию в системе эластомер — металлическая фольга от температуры термообработки образцов [129]:

1, 2, 3, 4 — каучук СКС-30; 1', 2', 3', 4' — каучук СКС-30-1; 1, 1' — Al; 2, 2' — Zn; 3, 3' — Cu; 4, 4' — Fe.



Связи координационного типа могут возникнуть также в системе полиамид — металл:



Существование подобных связей на границе полимер — металл наиболее вероятно в тех случаях, когда адгезив содержит трехвалентный азот. Весьма распространенным видом взаимодействия на границе полимер — металл следует признать ион-дипольное взаимодействие, а также взаимодействие с образованием водородных связей.

Ниже приведены данные о влиянии наполнителей на прочность клеевых соединений алюминия на эпоксифенольном клее [93]:

	Содержание наполнителя, вес. ч.	Сопротивление сдвигу, гс/см <sup>2</sup>	
		при 25 °С	при 260 °С
Без наполнителя . . .	—	88	56
Алюминиевая пудра	20	95	60
То же . . . . .	60	130	78
» . . . . .	100	153	99
Цинковая пыль . . .	100	128	86
Оксид титана . . . .	100	134	77
Асбест . . . . .	30	133	96

Следует иметь в виду, что в большинстве случаев с увеличением количества наполнителя прочность связи возрастает немонотонно [55, 71, 93, 99, 100, 138—148, 200]. После достижения определенного значения она снижается (рис. VIII.16). Немонотонная зависимость адгезионной прочности от содержания наполнителя может быть обусловлена одновременным проявлением различных факторов. Например, при введении наполнителя изменяются напряжения в слое адгезива, уменьшается площадь непосредственного контакта полимера с металлом, снижается способность адгезива растекаться по поверхности субстрата. Однако в последнем случае создаются благоприятные условия для термического окисления адгезива кислородом воздуха, находящимся в кратерах поверхности субстрата, не заполненных адгезивом [53]. Термоокисление полимеров, приводящее к появлению полярных групп, в определенной степени способствует повышению адгезионной прочности. Поэтому введение оптимального количества наполнителя в ряде случаев приводит к повышению адгезионной прочности [53], особенно в тех случаях, когда поверхность наполнителя активирует термоокислительный процесс.

Весьма сложная зависимость существует между количеством сшивающего агента (в случае терморективных полимеров) и адгезионной прочностью [106; 111, с. 227, 113; 148—151].



Достижение оптимальных физико-механических свойств при отверждении адгезива может сопровождаться некоторым ухудшением адгезионных свойств. Это связано и с нарастанием напряжений, и с изменением числа функциональных групп. Однако, как правило, немонотонное изменение прочности связи при увеличении количества отвердителя соответствует немонотонному изменению физико-механических свойств (рис. VIII.17).

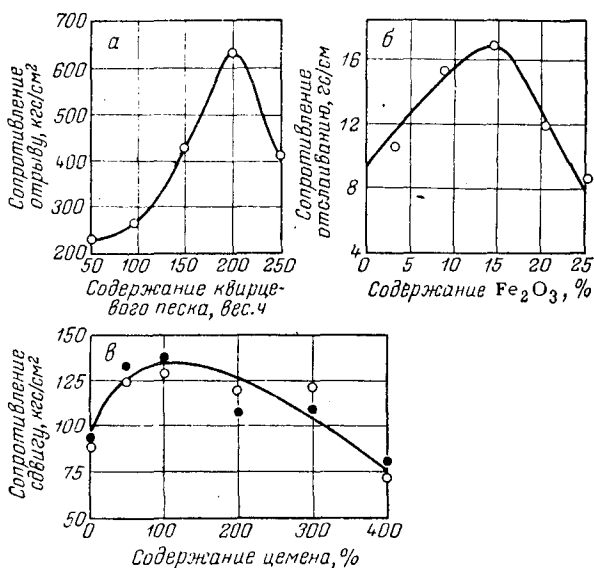


Рис. VIII.16. Зависимость прочности связи полимеров с металлами от содержания наполнителя:

*а* — зависимость сопротивления отрыву склеенных встык образцов алюминия от содержания кварцевого песка в эпоксидном компаунде с малиновым ангидридом [111]; *б* — зависимость сопротивления отслаиванию в системе полиуретановое покрытие — алюминий от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [140]; *в* — зависимость сопротивления сдвигу склеенных влажностку образцов алюминия от содержания цемента в эпоксидно-полиэфирном клее [147] (○ — 20% полиэфира МГФ-9; ● — 30% полиэфира МГФ-9).

Иногда специфическое влияние металла на полимер способствует значительному повышению прочности связи. Например, широко известно каталитическое действие меди на натуральный каучук, приводящее к окислительной деструкции [155]. Этим объясняется, очевидно, высокая адгезия натурального каучука к меди [129]. Особенно существенно влияние природы металла на адгезионную прочность после теплового старения. Оказалось, что пониженной теплостойкостью обладают клеящие соединения меди, никеля, железа и стали. Этот эффект становится понятным, если учесть, что перечисленные металлы, имеющие переменную валентность, являются переносчиками электронов и ускоряют, таким образом, процесс старения полимерного адгезива.

Каталитическое влияние железа, стали и некоторых других металлов на термостабильность клеевых соединений проявляется не всегда и определяется природой полимера. Например, клеевые соединения стали, полученные с использованием адгезивов, содержащие бутадиен-акрилонитрильные сополимеры, обладают большей стойкостью к тепловому старению, чем клеевые соединения алюминия [156]. Было сделано предположение, что бутадиеновые звенья взаимодействуют с поверхностью стали, образуя термостойкое металлоорганическое соединение, и тем самым дезактивируют металл, препятствуя его отрицательному влиянию на термостабильность полимера. Специфическое ингибирующее действие при склеивании стали оказывают эфирные группы, возникающие при взаимодействии эпоксидной смолы с сополимером этилакрилата и малеинового ангидрида, а также с полиамидом [156]. Термостабильность различных адгезивов в клеевых соединениях стали и алюминия иллюстрируют данные табл. VIII.2.

Покрывающие поверхность металлов окисные пленки играют существенную роль в адгезии. Считают, что удаление окислов с поверхности металла способствует повышению прочности клеевых

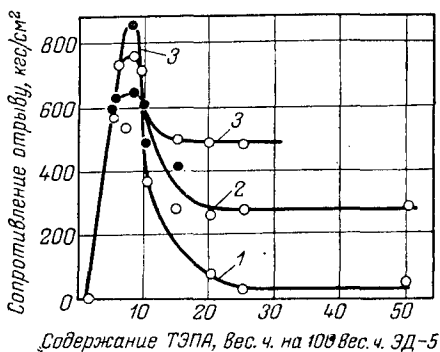


Рис. VIII.17. Зависимость [112] сопротивления равномерному отрыву в системе металл — эпоксидная смола (ЭД-5) — металл от содержания отвердителя — тетраэтиленпентамина (ТЭПА): ● — когезионное разрушение; ○ — адгезионное разрушение (1 — медь; 2 — сталь; 3 — титан).

Таблица VIII.2. Зависимость термостабильности клеевых соединений стали и алюминия от типа адгезива [156]

Адгезив	Сопротивление сдвигу, кгс/см <sup>2</sup>			
	алюминий		сталь	
	до старения	после старения при 260 °С в течение 100 ч	до старения	после старения при 260 °С в течение 100 ч
Фенольная смола	95,3	68,5	121	0
Эпоксидная смола	243	65,8	167	61,5
Эпоксифенольная смола	153	98,5	157	50,4
Полиамид	103,5	125,0	141	104
Эпоксиполиамидная смола	106	52,6	123	105
Сополимер бутадиена (65%) и акрилонитрила (35%)	16,1	62,4	8,25	88

соединений [157, 158]. Другие авторы утверждают, что образование окислов на поверхности металла, наоборот, обуславливает повышение адгезии. Например, адгезия полиэфиров к свежеприготовленной пластинке алюминия ниже, чем к пластинке, потускневшей от долгого хранения на воздухе (до 6 месяцев) [159]. Большинство исследователей считает, что окисная пленка на поверхности металлов играет положительную роль при адгезии полимеров к металлам [23, 148, 160—164]. Например, в работе [148] показано, что повышение температуры воды, которой промывалась поверхность алюминия, приводит к увеличению прочности связи алюминия с эпоксидной смолой.

Окисная пленка на поверхности меди иногда существенно снижает адгезионную прочность. Для отверждения некоторых электроизоляционных лаков на основе полиорганосилоксанов требуется длительный прогрев при высокой температуре (около 200 °С). При этом на медной подложке образуется, очевидно, толстая окисная пленка. Эта пленка оказывается слабым местом системы. Отслаивание медной фольги от электроизоляционных лаков сопровождается разрушением окисной пленки, и на поверхности лака остается часть этой пленки, что хорошо видно невооруженным глазом. Сопротивление отслаиванию при этом оказывается очень низким.

Зависимость сопротивления отслаиванию в системе металл — электроизоляционный лак от типа металла [58, 165] приведена ниже:

	Сопротивление отслаиванию, гс/см		
	железо (электролитическое покрытие на меди)	алюминий	медь
Лак на основе полиорганосилоксана . . . . .	135	100	0
Лак на основе полиорганосилоксана, модифицированного полиэфиром . . . . .	371	285	15

Адгезия тех же полимеров к алюминиевой и железной фольге характеризуется значительно более высоким сопротивлением отслаиванию, так как окисные пленки на поверхности этих субстратов значительно прочнее и тоньше, чем на меди, не имеют такого числа дефектов и хорошо связаны с основой. Как известно, окисные пленки на таких металлах, как алюминий, цинк и олово, весьма компактны, прочны, имеют небольшую толщину, отличаются хорошими защитными свойствами и хорошей сцепляемостью с металлом [167, 168]. Окисные пленки на меди, наоборот, отличаются большой толщиной, значительным количеством дефектов (пор, трещин, микропузырей) и слабой связью с металлом. Поэтому увеличение толщины окисных пленок на этих металлах приводит к разным результатам (рис. VIII.18). Как видно из приведенных данных, увеличение толщины окисных пленок на поверх-

ности цинка и алюминия ( $ZnO$  и  $Al_2O_3$  соответственно) путем окисления металлов на воздухе не оказывает никакого влияния на адгезию к ним каучука СКС-30-1. Увеличение толщины окисной пленки ( $Cu_2O$ ) на меди приводит вначале к повышению прочности связи. При этом характер расслаивания меняется: из адгезионного становится смешанным. Однако при увеличении толщины окисной пленки на меди до  $10\ 000\ \text{Å}$  сопротивление расслаиванию резко падает. При этом удается обнаружить присутствие на отслоившейся пленке каучука  $Cu_2O$ . Очевидно, прочность дефектной окисной пленки лимитирует значение сопротивления

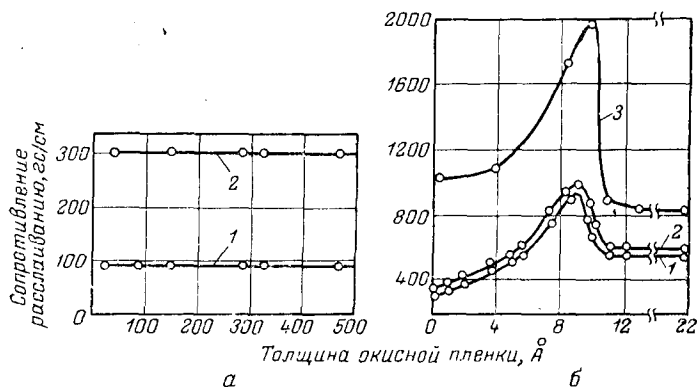


Рис. VIII.18. Зависимость сопротивления расслаиванию в системе металлическая фольга — эластомер от толщины окисной пленки на металле [166]:

*a* — окисная пленка на цинке (1) и алюминии (2) (каучук СКС-30-1); *б* — окисная пленка на меди (1 — полибутадиен II-85; 2 — СКС-30-1; 3 — полихлоропрен).

расслаиванию, и разрушение происходит по местам вспучивания пленки [166]. Увеличение адгезии на начальной стадии окисления связано, по-видимому, с внедрением полимера в дефекты окисной пленки, число которых растет по мере окисления [166]. Следует обратить внимание на весьма характерную деталь: адгезия к меди полихлоропрена даже при наличии минимальной окисной пленки оказывается выше, чем адгезия к меди каучука СКС-30-1 и полиизобутилена в случае оптимальной толщины окисной пленки (см. рис. VIII.18).

Поверхность металла перед склеиванием или нанесением покрытий подвергается обычно специальной подготовке. Прежде всего с поверхности должны быть удалены жировые и масляные загрязнения. Обезжиривание поверхности металлов проводят при помощи органических растворителей (бензин, дихлорэтан, трихлорэтан, тетрахлорэтилен, четыреххлористый углерод, ацетон) или щелочными растворами. Часто поверхность металла перед нанесением клея или покрытия подвергают механической

обработке — пескоструйной или дробеструйной, шлифованию, зашкурированию [71, 93, 99, 153, 169—172]. При этом увеличивается ее истинная площадь. В табл. VIII.3 приведены результаты оценки показателя доступности поверхности металла. Оценку проводили двумя методами: электрохимическим и при помощи профилографа. В первом случае оценивали доступную площадь поверхности в расчете на 1 см<sup>2</sup> кажущейся поверхности, а во втором — условный показатель, получаемый при помощи профилографа: произведение амплитуды колебаний иглы профилографа на число колебаний.

Таблица VIII.3. Влияние способа обработки поверхности металла на показатель доступности поверхности [153]

Вид металла и способ обработки	Метод оценки показателя доступности поверхности	Показатель доступности поверхности
Никель прокатанный отшлифованный наждачной бумагой	Электрохимический метод По значению доступной площади (в см <sup>2</sup> ) в расчете на 1 см <sup>2</sup> кажущейся поверхности	3,5
		9,7
програвленный Жесть луженая	При помощи профилографа	46,0
Черная жесть		0,8
полированная протравленная после щеточной обработки после пескоструйной обработки	По произведению амплитуды колебаний иглы профилографа на число колебаний	5,6
		12,1
		35,2
		90,4

Одним из простых способов химической обработки поверхности металла является травление. Травление проводят в водных растворах серной кислоты, серной кислоты и хромпика, в смесях растворов минеральных кислот, в водном растворе хромового ангидрида, в растворах щелочей [71, 93, 153, 169—174]. В результате травления с поверхности металла удаляются загрязнения, слой окалина и ржавчины, одновременно увеличивается площадь поверхности. При анодном травлении происходит электролитическое растворение металла и механическое отделение окислов выделяющимся кислородом.

Характерным примером активной роли поверхности металла при создании адгезионной связи полимер — металл является процесс крепления резины к металлу при помощи латуни [175—180, 204]. Этот метод является одним из наиболее надежных и поэтому сохранил свое значение до настоящего времени [131, 177, 181, 182]. Причину высокой прочности связи резины с латунию видят в химическом взаимодействии, считая, что активным компонентом в этом процессе является медь, которая реагирует с серой и химически связывается с вулканизатом. Цинк играет

роль наполнителя. Основным компонентом является сера, так как без нее крепление к латуни не происходит. Существенное значение имеют и такие факторы, как состав латуни и рецептура резины. При изменении состава резины и латуни изменяются относительные скорости взаимодействия серы с латунью и с каучуком. Высокая прочность связи достигается только в том случае, когда эти скорости соизмеримы. Взаимодействие серы с латунью приводит к образованию сульфида меди ( $\text{CuS}$ ), который препятствует образованию связи латуни с каучуком, а быстрая реакция серы с каучуком вызывает вулканизацию резиновой смеси раньше, чем успеет образоваться достаточное число связей между каучуком и латунью [131]. Образовавшийся в начальный период сульфид меди, обнаруженный на поверхности латуни после отделения от нее резины [183], связывается затем с молекулами каучука через атом серы. Имеются и другие взгляды на природу протекающих при этом процессов. Например, считают, что прочность связи резины с латунью определяется кристаллической структурой поверхности металла [181]. При содержании в латуни выше 62% меди образуется  $\alpha$ -модификация латуни. Именно в этом случае и достигается наиболее высокая адгезия [181]. Высказывались предположения, что крепление латуни к меди осуществляется за счет продуктов окисления каучука, образованию которых способствует катализатор — медь [179]. Однако наиболее обоснована химическая теория связи латуни с резиной при помощи сульфида меди [131, 175—177].

### Адгезия в системе металл — адгезив — полимер

Проблема склеивания при помощи адгезива двух различных субстратов — металла и полимера — весьма сложна. Адгезив в этой системе должен обладать бифильностью [184], т. е. содержать функциональные группы, взаимодействующие и с металлом, и с полимером. Примером могут служить латексно-белковые клеи для склеивания резины с металлом [131, 177]. Белок (альбумин) обеспечивает достаточно высокую адгезию к металлу, а латекс улучшает эластические свойства клея и обеспечивает прочность связи на границе клей — резина.

Бифильностью обладают также адгезивы на основе хлорированных каучуков. Например, клеями из хлорированного НК (ХНК) можно крепить к металлам резины из хлоропренового каучука и бутадиен-нитрильных каучуков. Высокую прочность связи с металлами резин из полярных каучуков обеспечивает также клей на основе хлорированного наирита. Для повышения прочности связи с резинами из неполярных каучуков в состав клея вводят некоторые добавки [131, 184—188]. Например, эффективными оказались добавки в клей на основе хлорированного наирита бутадиен-стирольного карбоксилсодержащего, винилпиридинового и бутадиен-нитрильного каучуков.

Ниже приведены значения сопротивления отрыву в системе резина (на основе НК) — клей (на основе наирита) — сталь в зависимости от типа добавки (40—50 вес. ч.) в клей [187]:

	Сопротивле- ние отрыву, кгс/см <sup>2</sup>
Без добавки . . . . .	8
Натуральный каучук с канальной сажой (70 вес. ч.)	38
Бутадиен-стирольный карбоксилсодержащий каучук (1—1,5%) с канальной сажой (70 вес. ч.) и полиэтиленполиамином (8 вес. ч.) . . . . .	73
Бутадиен-винилпиридиновый каучук (15% МВП) с белой сажой (50 вес. ч.) и бензальхлоридом (10 вес. ч.)	90
Бутадиен-винилпиридиновый каучук (15% МВП) с белой сажой (50 вес. ч.) и смесью резорцина с уротропином 6 : 1 (15 вес. ч.) . . . . .	103
Бутадиен-акрилонитрильный каучук СКН-18 с белой сажой (40 вес. ч.) и смесью резорцина с уротропином 6 : 1 (15 вес. ч.) . . . . .	65

Высокую адгезионную прочность в системе металл — резина обеспечивают бромированные и хлорированные производные бутылкаучука [131, 189—191], а также изоцианаты [131, 192—194].

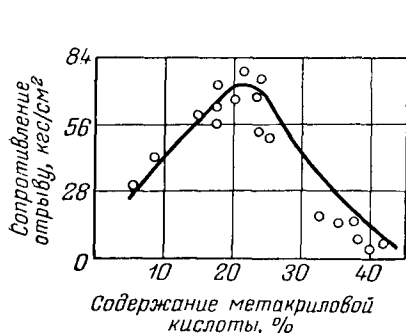


Рис. VIII.19. Зависимость сопротивления отрыву от содержания в адгезиве метакриловой кислоты [104].

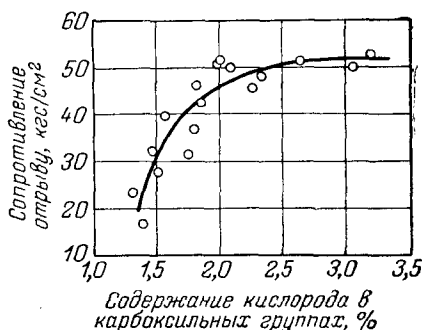


Рис. VIII.20. Зависимость сопротивления отрыву в системе резина — клей — металл от содержания кислорода в карбоксильных группах полимера [184].

Представляет интерес [195] клей на основе нового хлорсодержащего полимера — хлорированного политетрахлоргекса триена (ХПТ). Хорошими адгезионными свойствами обладают сополимеры бутадиена, акрилонитрила и метакриловой (акриловой) кислоты, а также сополимеры бутадиена и метакриловой кислоты [164, 196]. На рис. VIII.19 показана зависимость прочности связи в системе резина (на основе НК) — клей — сталь (в качестве клея применяется сополимер бутадиена с метакриловой кислотой) от содержания метакриловой кислоты. Как видно из представленных данных, оптимальное содержание метакриловой

кислоты составляет 15—25%. Дальнейшее увеличение количества кислоты приводит к резкому уменьшению прочности связи. Убедительные данные о влиянии на адгезию к металлу полярных функциональных групп полимера приведены в работе [184], в которой изучалась адгезия в системе резина — клей (на основе окисленного бутадиенового каучука) — металл. В процессе окисления бутадиенового каучука в растворе кислородом воздуха обнаруживается появление перекисных карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и эфирных групп [184]. Общее содержание кислорода в конечном продукте — около 4,5%, значительная часть его (более 50%) содержится в карбоксильных группах, которые возникают в результате распада перекисных групп и дальнейшего окисления образующихся при этом альдегидных групп [184]. Карбоксильные группы и играют основную роль в процессе крепления каучука к металлу (рис. VIII.20). При склеивании вулканизированных резин с металлами поверхность резин чаще всего обрабатывают минеральными кислотами, изотианатами, хлорируют [131, 133]. Для крепления вулканизированных резин к металлам применяют клеи на основе полярных каучуков — бутадиен-нитрильных и хлоропеновых, а также комбинации этих каучуков с фенолоформальдегидными смолами и изоцианатами. Широкое распространение получили клеи на основе эпоксидных смол и комбинаций эпоксидных смол с фенолоформальдегидными, полиамидными, полисульфидными и др. Известны цианакрилатные, полиуретановые и другие адгезивы [131, 205—207]. Наполнители, как правило, активно влияют на адгезию резин к металлам [131, 133, 186—188, 198]. Канальная сажа, белая сажа и другие наполнители значительно улучшают адгезионные свойства резиновых смесей. Из приведенных на рис. VIII.21 данных видно, что канальная сажа оказывает значительно большее влияние на адгезионную прочность, чем инертный наполнитель — мел. Причина заключается, очевидно, в том, что при введении в резиновую смесь наполнителя с полярными группами на поверхности создаются более благоприятные условия для контакта резины с таким полярным полимером, как хлорированный полихлоропрен [186]. Именно граница резина — клей в этой

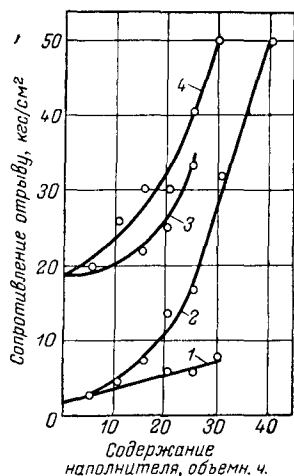


Рис. VIII.21. Зависимость сопротивления отрыву в системе резина — клей — металл (сталь) от типа и содержания наполнителя в резине [186]:

1 — резина на основе НК с мелом; 2 — резина на основе НК с канальной сажой; 3 — резина на основе полихлоропрена с мелом; 4 — резина на основе полихлоропрена с канальной сажой.



системе слабое место. Увеличение интенсивности взаимодействия на этой границе укрепляет слабое звено и способствует повышению прочности связи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новые материалы в технике. Под ред. Е. Б. Тростянской, Б. А. Колачева, С. И. Сильвестровича. М., «Химия», 1964, с. 156.
2. Андреевская Г. Д., Ширяева Г. В. Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 1733.
3. Кротова Н. А., Морозова Л. П. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., изд-во АН СССР, 1964, с. 322.
4. Мак-Бен Д. Сорбция газов и паров твердыми телами. М., Госхимиздат, 1934. 397 с.
5. Schmidt K. Kunst. Rund., 1960, Bd. 7, S. 83.
6. Киселев А. В. В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Под ред. А. В. Киселева. М., изд-во МГУ, 1957, с. 199.
7. Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М., Гостехтеоретиздат, 1937. 377 с.
8. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959. 288 с.
9. Давыдов В. Я., Журавлев Л. Т., Киселев А. В. ЖФХ, 1964, т. 38, с. 2047.
10. Киселев А. В., Лыгин В. И., Соломонова И. Н. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 324.
11. Киселев А. В., Шикалова И. В. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 374.
12. Жданов С. П. ДАН СССР, 1949, т. 68, с. 99.
13. Андреевская Г. Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М., «Наука», 1966. 368 с.
14. Weyl W. Glass Ind., 1945, Bd. 26, S. 551.
15. Сергеев Л. В. В кн.: Клеи и технология склеивания. М., Оборонгиз, 1960, с. 167.; «Оптико-механическая промышленность», 1957, № 1, с. 45.
16. Гуль В. Е. и др. Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 269.
17. Moser F. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 523.
18. Берлин А. А., Макарова Т. А. Авт. свид. 123312, 1948; Бюлл. изобр., № 2, 1959.
19. Берлин А. А., Соловьева В. Н. Авт. свид. 77071, 1949; Бюлл. изобр., 1950, № 2; 129328, 1960; Бюлл. изобр., 1960, № 12.
20. Берлин А. А., Попова Г. Л., Исаева Е. Ф. ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 282; 1950, № 2; Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 951, 957.
21. Берлин А. А., Дабагова А. К. Хим. наука и пром., 1957, т. 2, с. 808; Высокомол. соед., 1959, т. 1, с. 946.
22. Куртц Л. Ю. Склеивание стекла со стеклом, фарфором и металлом. Л., ЛДНТП, 1960.
23. Rutzler J. F. Adhesiv Age, 1959, v. 2, № 6, p. 39; 1959, № 7, p. 28; Химия и технол. полимеров, 1960, № 10, с. 138; 1960, № 11, с. 134.
24. Taylor D., Rutzler J. E. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 928.
25. Волюцкий С. С. и др. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 285.
26. Ellinek M. H., Hanson N. D. Reinforc. Plast., 1958, v. 3, p. 12; Mod. Plast., 1957, v. 35, p. 178.
27. Trivinsanno N. M., Lee L. H., Skinner S. M. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 912.

28. J y t e s P. C., T r e b i l c o c k J. W. SPE Trans., 1961, v. 1, p. 199.
29. Г о л о с о в а Л. В. Пласт. массы, 1963, № 2, с. 64.
30. Б а й г о ж и н А., С е р г е е в Л. В. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 972.
31. Б а й г о ж и н А. и др. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 75.
32. V a n d e r b i l t V. M., C l a u t o n R. E. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Develop., 1965, v. 7, p. 18.
33. В и н о г р а д о в а Л. М. и др. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 3, 137; Пласт. массы, 1964, № 9, с. 18.
34. К о р о л е в А. Я. В кн.: Клеи и технологии склеивания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 35.
35. Г о л у б е н к о в а Л. И. и др. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1354; Пласт. массы, 1966, № 2, с. 27.
36. А в р а с и н П. Д. и др. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Кн. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 107.
37. А с л а н о в а М. С. Пласт. массы, 1960, № 8, с. 31.
38. А с л а н о в а М. С., Я к о в л е в а М. А. ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 186.
39. К и с е л е в Б. А. Стеклопластики. М., Госхимиздат, 1961. 240 с.; Усп. хим., 1958, т. 27, с. 1101.
40. С а н ж а р о в с к и й А. Т. и др. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 65.
41. R o h l K. H., S p e n s e r A. T. Plast. Techn., 1965, v. 11, p. 54.
42. V o s c h o f f F. J., M c D o n e l E., R u t z i e r J. E. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 904.
43. Г о л ь д е н б е р г А. Л. Пласт. массы, 1960, № 12, с. 59.
44. R o s s m a n K. J. Polymer Sci., 1956, v. 19, p. 141.
45. M y r e s C. S. Ind. Eng. Chem., 1952, v. 44, p. 1095.
46. Э г г е р у о л С. Л., С в и т т и н г О. Дж. Усп. хим., 1958, т. 27, с. 1115.
47. С а н ж а р о в с к и й А. Т., Д ы л ь к о в М. С., З у б о в П. И. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 6, с. 17; ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 389.
48. Д ы л ь к о в М. С., С а н ж а р о в с к и й А. Т. Зав. лаб., 1965, № 6, с. 752.
49. С а н ж а р о в с к и й А. Т. и др. Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 1635.
50. С м и р н о в а А. М. и др. Коллоидн. ж., 1962, т. 24, с. 742.
51. К о р о л е в А. Я., Б е к В. И., Г р и ш и н Н. А. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 1411.
52. С п и ц ы н В. И. и др. Высокомол. соед., 1966, т. 7, с. 604; ДАН СССР, 1965, т. 165, с. 626.
53. К а л и н и н М. М., К а р л и в а н В. П. и др. «Механика полимеров», 1966, № 2, с. 245; Высокомол. соед., 1967, т. 9А, с. 2178, 2676; Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 75.
54. Б е л ы й В. А., Р у т т о Р. А. ДАН БССР, 1965, т. 9, с. 34.
55. Ш а н д ы б а В. А. Пласт. массы, 1963, № 9, с. 55.
56. Ж у к о в В. В. В кн.: Пластмассы в подшипниках скольжения. М., «Наука», 1965.
57. Б е л ы й В. А. и др. Пласт. массы, 1965, № 6, с. 48.
58. Б а с и н В. Е., А в а к ы н Н. П. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1968, № 2, с. 46; Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 10.
59. Ч и с т ы к о в А. М. и др. Пласт. массы, 1967, № 5, с. 53.
60. К и с л о в А. И. Кандидатская диссертация. МЭИ, 1968.

61. Brantley L. R., Woodward A., Carpenter G. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, v. 44, p. 2386.
62. Каргин В. А. и др. *ДАН СССР*, 1960, т. 135, с. 357.
63. Козлов П. В. *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 1964, т. 9, с. 660.
64. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. *Краткие очерки по физико-химии полимеров*. М., «Химия», 1967. 231 с.
65. Грибкова Н. Я., Козлов П. В., Якубович С. В. *Высокомо-  
мол. соед.*, 1965, т. 7, с. 751.
66. Кислов А. И. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1967, № 6, с. 32.
67. Виноградова Л. М., Королев А. Я. *Адгезия и прочность  
адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 1. М., МДНТП  
им. Ф. Э. Дзержинского*, 1968, с. 69.
68. Назаров И. Н. *Усп. хим.*, 1945, т. 14, с. 2.
69. Королев А. Я., Степанова И. В., Исакова С. Б. *ДАН  
СССР*, 1952, т. 85, с. 331.
70. Jenkel E., Huhn H. *Kolloid Z.*, 1958, Bd. 159, S. 118.
71. Кардашов Д. А. *Синтетические клеи. М., «Химия»*, 1968.  
592 с.
72. Родивилова Л. А., Власова К. Н., Петров Г. С. *Изв.  
вузов. Химия и хим. технол.*, 1958, № 4, с. 99.
73. Власова К. Н., Родивилова Л. А. *Пласт. массы*, 1960,  
№ 2, с. 19.
74. Власова К. Н. и др. *Авт. свид. 117926*, 1957; *Бюлл. изобр.*, 1959,  
№ 3.
75. Слепачков Л. М. и др. В кн.: *Клеи и технология склеивания.  
Под ред. Д. А. Козлова. М., Оборонгиз*, 1960, с. 142.
76. Пат. США 3137666, 1958.
77. Берлин А. А. и др. *Авт. свид. 111857*, 1957; *Бюлл. изобр.*, 1958, № 3.
78. Lewis A. F., Tanner G. A. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1962, v. 6,  
p. 23, 35.
79. De Vuigne N. A. *J. Appl. Chem.*, 1956, v. 6, p. 303.
80. Берлин А. А., Баранова В. Н. *Авт. свид. 123273*, 1948;  
*Бюлл. изобр.*, 1959, № 20.
81. Берлин А. А., Макарова Т. А., Родионова Е. Ф. *Про-  
грамма XI Конференции по высокомолекулярным соединениям. М.,  
изд-во АН СССР*, 1959, с. 10.
82. Берлин А. А., Макарова Т. А. *Авт. свид. 122875*, 1950;  
*Бюлл. изобр.*, 1959, № 19.
83. Берлин А. А., Соловьева В. Н., Хомякова С. К. *Про-  
грамма XI Конференции по высокомолекулярным соединениям. М.,  
изд-во АН СССР*, 1959, с. 12.
84. Берлин А. А., Родионова Е. Ф., Дабагова А. К. В кн.:  
*Сборник статей по общей химии. Т. 2. М., изд-во АН СССР*, 1953,  
с. 1554, 1560.
85. Берлин А. А., Попова Г. Л., Макарова Т. А. *Высоко-  
мол. соед.*, 1959, т. 1, с. 962.
86. Берлин А. А., Кравцова В. А., Родионова Е. Ф. *Авт.  
свид. 77902*, 1947; *Бюлл. изобр.*, 1950, № 2.
87. Раскин Я. Л. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение»,  
1961, № 2, с. 21.
88. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. *Полиэфир-  
акрилаты. М., «Наука»*, 1967. 372 с.
89. Кардашов Д. А. *Хим. наука и пром.*, 1957, т. 2, с. 602; *Адгезия  
и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 1.  
М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского*, 1968, с. 43; в кн.: *Клеи и техно-  
логия склеивания. М., Оборонгиз*, 1960, с. 80.
90. Weiss R. J. *Polymer Sci.*, 1966, v. 4C, № 12, p. 169; *Химия и технол.  
полимеров*, 1967, № 7, с. 116.
91. Берлин А. А., Басс С. И. *Пласт. массы*, 1965, № 1, с. 3.

92. Петров Г. С. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., Госхимиздат, 1955, с. 100.
93. Эпштейн Г. Склейвание металлов. М., Оборонгиз, 1956. 212 с.
94. Благодирова А. А., Кардашов Д. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1962, т. 7, с. 187.
95. Кардашов Д. А., Заманский И. М. Пласт. массы, 1963, № 2, с. 72.
96. Соловьева В. Н., Кардашов Д. А. В кн.: Клей и технология склейвания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 98.
97. Соловьева В. Н. и др. Пласт. массы, 1962, № 11, с. 44.
98. De Lollis N. J. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 512.
99. Михалев И. И., Колобова З. Н., Батизат В. П. Технология склейвания металлов. М., «Машиностроение», 1965. 280 с.
100. Бек В. И., Кардашов Д. А., Власова-Головатая В. И. Пласт. массы, 1964, № 4, с. 43.
101. Бек В. И. и др. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 46.
102. Соловьева В. Н., Кардашов Д. А., Жадова Н. Е. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 54.
103. Schlegel H., Seyffarth W. Plast. u. Kaut., 1959, Bd. 6, S. 368.
104. Бродский Г. С., Петров Г. С. Вестн. техн. и экон. информации МХН СССР, 1957, № 4, с. 8; 1957, № 5, с. 19.
105. Иванова З. Г., Соболевский М. В. В кн.: Клей и технология склейвания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 98.
106. Пакэн А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М., Госхимиздат, 1962. 963 с.
107. Акутин М. С. Хим. наука и пром., 1957, т. 2, с. 586.
108. Коварская Б. М. и др. Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 6.
109. Charsh F. L. Mod. Metals, 1963, v. 19, № 11, p. 46.
110. Берлин А. А. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. Под ред. З. А. Роговина. М., Госхимиздат, 1955, № 1, с. 63.
111. Черняк К. И. Эпоксидные компаунды и их применение. М., Судпромгиз, 1963. 400 с.
112. Евминов С. С., Санжаровский А. Т., Зубов П. И. «Механика полимеров», 1965, № 6, с. 108.
113. Glaser J. J. Polymer Sci., 1954, v. 13, p. 355.
114. Вирлич Э. Э. Пласт. массы, 1967, № 5, с. 65.
115. Яп. пат. 21893, 1960.
116. Остер-Волков Н. Н., Мухаммедов Х. У., Журавлев В. В. Пласт. массы, 1963, № 9, с. 52.
117. Levine H. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, p. 20, 184.
118. Бочкарева Г. П., Прелкова А. Г., Нудельман З. Н. Авт. свид. 161838, 1961; Бюлл. изобр., 1964, № 8.
119. Кардашов Д. А. и др. Пласт. массы, 1959, № 1, с. 40.
120. Пахомов В. П. В кн.: Клей и технология склейвания. Под ред. Д. А. Кардашова. М., Оборонгиз, 1960, с. 126.
121. Груип И., Круковский Э., Буцкий Л. Пласт. массы, 1966, № 3, с. 71.
122. Благодирова А. А., Левкович Г. А. Усп. хим., 1955, т. 24, с. 93.
123. Домброу Б. А. Полиуретаны. М., Госхимиздат, 1961. 152 с.
124. Reegen S. L., Ilkka G. A. In: Adhesion and Cohesion. Ed. by P. Weiss. Amsterdam, 1962, p. 159.
125. Schollenberger C. S. In: Handbook of Adhesives. Ed. by I. Skeist. New York, 1962, p. 333.
126. Schwanner K. Plaste u. Kaut., 1960, Bd. 7, S. 59.

127. Mort F. J. Oil Colour Chem. Assoc., 1962, v. 45, p. 95.
128. Кудыпина В. А., Андрианов К. А., Жданов А. А. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 64.
129. Воюцкий С. С., Маркин Ю. И. Высокомолекулярное соединение, 1962, т. 4, с. 926; В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 23.
130. Догадкин Б. А. ЖОХ, 1945, т. 15, с. 177.
131. Жеребков С. К. Крепление резины к металлам. М., «Химия», 1966. 348 с.
132. Калинин М. М. и др. Тезисы докладов «Композиционные полимерные материалы и их применение». Гомель, 1972, № 1, с. 88.
133. Калинин М. М. и др. Тезисы докладов «Композиционные полимерные материалы и их применение». Гомель, 1972, № 1, с. 92.
134. Треннелл Б. Хемосорбция. М., Издательство, 1958. 327 с.
135. Беннет М. А. Усп. хим., 1966, т. 35, с. 303.
136. Самолетова Н. Н., Мотовилова В. В. «Каучук и резина», 1965, № 4, с. 35.
137. Lewis A. F., Forrestal J. In: Recent Development of Adhesion Science. ASTM Spec. Techn. Publ., № 360. Philadelphia, 1963, p. 59.
138. Maskleburg H. «Adhäsion». 1959, Bd. 1, S. 1.
139. Forester R. H., Akins D., Holtby F. Mod. Plast., 1963, v. 40, p. 8, 117.
140. Reegen D. L. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, p. 279.
141. Зубов П. И. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 3, с. 28; Коллоидн. ж., т. 26, с. 454.
142. Зубов П. И., Грозинская З. П., Санжаровский А. Т. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 2, с. 33.
143. Turner P. S. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1946, v. 37, p. 239.
144. Matting A., Ulmer K. Kaut. u. Gummi, 1963, Bd. 16, № 5, S. 88.
145. Карякина М. И. Докторская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1968.
146. Карякина М. И., Каневская Е. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 4, с. 26.
147. Фрейдин А. С. и др. Труды ЦНИИСК, 1963, вып. 24, с. 146.
148. Clair W. E., Moulton R. H. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 908.
149. Alter H., Soller W. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 922.
150. Лидаржик М. Химия и технол. полимеров, 1959, № 9, с. 151.
151. Лунев И. М. Пласт. массы, 1961, № 11, с. 51.
152. Лобанов Ю. Е. «Механика полимеров», 1970, № 5, с. 932.
153. Дринберг А. Я., Гуревич Е. С., Тихомиров А. В. Технология неметаллических покрытий. М., Госхимиздат, 1957. 588 с.
154. Коварская Л. Б. Кандидатская диссертация. ИФХ АН СССР, 1972.
155. Кузьминский А. С., Лежнев Н. Н., Зуев Ю. С. Окисление каучуков и резин. М., Госхимиздат, 1957. 319 с.
156. Black J. M., Bloomquist R. F. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 918.
157. Grams S. L. Rubb. World, 1960, v. 142, p. 67.
158. Kleinert H., Krimmling W. Plaste u. Kaut., 1964, Bd. 11, S. 335.
159. Perry H. A. In: Adhesion and Adhesives, Fundamental and Practices. Ed. by J. Clark, J. Rutzler, R. Savage. New York, 1954, p. 150.
160. Harkins W. D., Loesser E. H. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 556.
161. Kraus G., Manson I. E. J. Polymer Sci., 1950, v. 5, p. 530.
162. Nottage M. Proc. Roy. Soc., 1960, v. 126A, № 803, p. 630.
163. Bayer O. Mod. Plast., 1947, v. 24, № 10, p. 149.

164. Frank C., Kraus G., Haefner A. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, v. 44, p. 1600.
165. Басин В. Е., Авакян Н. П., Чернобыльская И. М. *Зав. лаб.*, 1967, № 2, с. 205.
166. Маркин Ю. И. и др. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, 1962, № 5, с. 810.
167. Кубашевский О., Гопкинс Б. *Окисление металлов и сплавов*. М., «Металлургия», 1965. 312 с.
168. Шнишakov Н. А., Андреева В. В., Андрущенко П. К. *Строение и механизм образования окисных пленок на металлах*. М., изд-во АН СССР, 1959. 195 с.
169. A bbeу W. F. *Rubb. World*, 1956, v. 134, p. 87.
170. Новые материалы в технике. Под ред. Е. Б. Тростянской, Б. А. Колачева, С. И. Сильвестровича. М., «Химия», 1964, с. 534.
171. Дудеров Г. Н. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*. 1962, вып. 37, с. 189.
172. Ветухновский З. Б., Даражио Г. Н., Рахлина З. В. «*Лакокрасочные материалы и их применение*», 1963, № 5, с. 84.
173. *Spring S. Metal Finish.*, 1964, v. 62, p. 57.
174. Burrgns R. S., Crone B. F. *Adhesiv. Age*, 1962, v. 5, № 5, p. 30.
175. Buchan S., Rae W. D. *Rubb. Chem. Technol.*, 1946, v. 19, p. 968.
176. Gurney W. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1943, v. 18, № 5, p. 205; 1945, v. 21, № 1, p. 31.
177. Buchan S. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1943, v. 19, № 1, p. 25; 1945, v. 20, № 6, p. 205; *Rubber to Metal Bonding*. London, 1959. 300 p.
178. Kaercher R. W., Blum G. W. *Ind. Eng. Chem.*, 1951, v. 43, p. 488.
179. Blow C. *Ind. Rubb. J.*, 1946, v. 111, p. 522; 1947, v. 112, p. 519.
180. Ruckebosch F. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1962, v. 38/9, p. 79.
181. Jäger F. *Kaut. u. Gummi*, 1965, Bd. 18, S. 155.
182. Grams S. L. *Rubb. World*, 1958, v. 37, p. 888.
183. Malden I. *IRI Trans. a. Proceed.*, 1951, v. 27, № 3, p. 175.
184. Догадкин Б. А., Пояркова А. Д. «*Каучук и резина*», 1963, № 2, с. 32.
185. Hanke G. *Kaut. u. Gummi*, 1950, Bd. 4, S. 126.
186. Ильин Н. С. «*Каучук и резина*», 1959, № 2, с. 44.
187. Кошелев Ф. Ф., Ильин Н. С., Глаголев В. А. *Вестн. техн. и экон. информации. НИИТЭХИМ*, 1961, № 9, с. 56.
188. Глаголев В. А. *Кандидатская диссертация. МИТХТ им. М. В. Ломоносова*, 1962.
189. Захаров Н. Д. *Новые типы каучуков и области их практического применения*. Ярославль, ЦБТИ, 1962.
190. Калуженина К. Ф. и др. «*Каучук и резина*», 1959, № 7, с. 13.
191. Lufter C. H. *Rubb. Age*, 1956, v. 79, p. 633.
192. Медведева А. М., Дерягин Б. В., Жеребков С. К. *Коллоидн. ж.*, 1957, т. 19, с. 412; 1959, т. 21, с. 558; 1968, т. 30, с. 82.
193. Парфентева Н. И. и др. «*Каучук и резина*», 1965, № 12, с. 48.
194. Липкина Б. Г., Тимофеева М. В. «*Каучук и резина*», 1960, № 3, с. 29.
195. Ильин Н. С. и др. В кн.: *Полимеры*. Под ред. С. П. Соколова. М., изд-во МГУ, 1965, с. 398.
196. Пат США 2395017, 1946.
197. Егоренков Н. И., Лин Д. Г., Азбукин К. С. *Тезисы докладов «Композиционные полимерные материалы и их применение»*, Гомель, 1972, № 1, с. 106.
198. Jong L. O. *Adhesiv. Age*, 1959, v. 2, № 11, p. 26.
199. Smarook W. H., Bonotto S. *Polymer Eng. a. Sci.*, 1968, v. 8, p. 41.

200. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., «Химия», 1971. 256 с.
201. Райсин И. Б. и др. «Механика полимеров», 1971, № 5, с. 955 (3393—71).
202. Трезвов В. В., Басин В. Е. Высокомолекулярное соед., 1972, т. 14Б, с. 777.
203. Raff R. A. V., Shagan A. M. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, p. 1129.
204. Rutz G. Plast. u. Kaut., 1970, Bd. 17, S. 909.
205. Глаголев В. А. и др. В кн.: Клей и соединения на их основе. Т. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 18.
206. Старкова Н. А., Орлов В. А., Глаголев В. А. В кн.: Клей и соединения на их основе. Т. 1. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1970, с. 122.
207. Нудельман Э. Н., Ильина Т. Б., Гарбер А. М. «Каучук и резина», 1972, № 2, с. 28.

## *Глава IX*

### АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К ВОЛОКНАМ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

#### Адгезия и некоторые вопросы механики армированных материалов

Механические свойства полимерных материалов, армированных различными волокнами, главным образом стеклопластиков, в последнее время являются предметом многочисленных исследований. Многие вопросы этой весьма сложной и специфической проблемы рассмотрены в монографиях и сборниках [1—11]. Установлено влияние на прочностные свойства стеклопластиков таких факторов, как механические характеристики компонентов, соотношение их модулей, диаметра и длины волокон, их дозировки, структуры ткани, технологических параметров производства, режимов отверждения и многих других. Мы не будем касаться этих проблем, а рассмотрим только один вопрос — адгезию связующего к волокну.

В настоящее время установлено, что успешная эксплуатация различных армированных материалов и в том числе стеклопластиков возможна только при достаточно надежной связи между компонентами — связующим и наполнителем. Только в случае достаточной адгезионной прочности в системе связующее — наполнитель возможна передача усилий, интенсивное нагружение компонентов, возможно более полное использование прочностных характеристик наполнителя. Поэтому вопросы адгезии связующего к наполнителю в армированных материалах имеют первостепенное значение.

Рассматривая проблемы адгезии связующего к наполнителю, следует учитывать приведенный выше материал по адгезии полимеров к монолитным субстратам и, в частности, к стеклу (гл. VIII),

поскольку связь между адгезией полимера к стеклу в виде блока и адгезией связующего к наполнителю в стеклопластике [11, с. 341; 12; 13] существует аналогия.

Накопленный к настоящему времени обширный экспериментальный материал убедительно свидетельствует о существовании тесной связи между адгезионным взаимодействием связующего со стеклянным наполнителем и прочностными свойствами композиции [11—19]. В качестве примера приведем данные по корреляции между адгезией, оцениваемой методом вырыва единичной нити, и прочностными свойствами стеклопластиков (рис. IX.1). Четкая связь между прочностными свойствами стеклопластиков

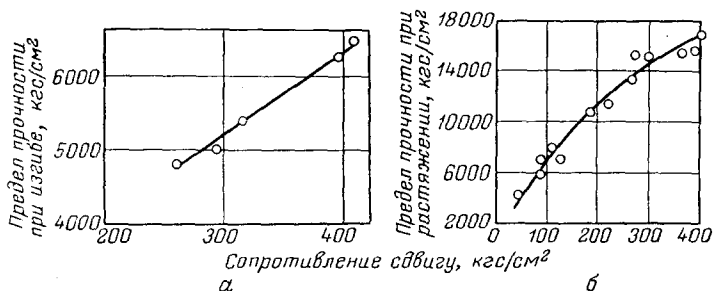


Рис. IX.1. Зависимость предела прочности при изгибе (а) и растяжении (б) стеклопластика от адгезии связующего к стеклянному волокну [11, 19].

и адгезией связующего к волокнам иллюстрируется также приведенными ниже данными о влиянии состояния поверхности стеклянного волокна на физико-механические и адгезионные свойства полиэфирных покрытий, армированных стеклотканью [22]:

	Адгезионная прочность (сопротивление сдвигу), кгс/см <sup>2</sup>	Предел прочности при изгибе, кгс/см <sup>2</sup>
Отожженная ткань . . . . .	370	5300
Ткань, обработанная парафиновой эмульсией . . . . .	290	4600
Ткань, обработанная винилтриэтоксисилом . . . . .	520	6600

Приведенные результаты показывают, что об адгезионном взаимодействии связующего со стеклянным волокном можно судить по результатам прочностных испытаний стеклопластиков. Такой способ изучения взаимодействия связующего с наполнителем в стеклопластике хорошо себя оправдал, и к нему мы будем неоднократно обращаться в этой главе.

Многие факторы, определяющие адгезию полимеров к субстратам, оказываются решающими и для системы связующее — стеклянный наполнитель. Так, между смачивающими свойствами



связующих и их адгезией к наполнителю в стеклопластике имеется такая же тесная связь, как и в случае других адгезионных систем. Четкая корреляция между смачиванием, измеренным по высоте капиллярного поднятия, и адгезией выявлена для фенолоформальдегидного связующего [20]. Поскольку между адгезией связующего к наполнителю и механическими свойствами стеклопластика имеется тесная связь, можно утверждать, что смачивание — одно из основных условий получения прочных армированных материалов. На рис. IX.2 приведена зависимость между смачиванием (измеренным на стеклянных подложках по контуру капли на приборе Ребиндера) и прочностными свойствами

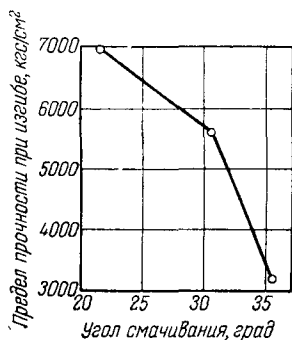


Рис. IX.2. Зависимость предела прочности при изгибе стеклопластика от смачивания стекла связующим [23].

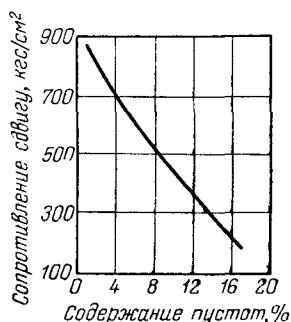


Рис. IX.3. Зависимость сопротивления межслоевому сдвигу от содержания пустот в стеклопластике [21].

стеклопластика [23]. Качество смачивания самым непосредственным образом отражается на количестве пустот в структуре стеклопластика [24—26, 99]. Пустоты, являясь концентраторами напряжений, в свою очередь существенно влияют на механические свойства стеклопластика [10, с. 120] (рис. IX.3). Кроме того, наличие пустот приводит к снижению диэлектрических показателей, влагостойкости. В гл. III было показано, что масштабный фактор, внутренние напряжения, их концентрация и релаксация как в случае стеклопластиков, так и в случае различных клеевых соединений и других адгезионных систем имеют много общего. Все эти соображения позволяют подходить к системе полимер — волокно с тех же позиций, что и к любым адгезионным системам.

### Адгезия связующего к наполнителю в стеклопластике

Стеклопластики — собирательное название, относящееся к большой группе материалов, состоящих из связующего и наполнителя — стекла. В зависимости от типа наполнителя и технологических приемов производства различают стеклотекстолиты,

стекловолокниты, ориентированные стеклопластики, стеклопластики на основе предварительно формованного волокна или матов [11, 14]. Основой всех этих материалов является стеклянное волокно диаметром 3—10 мкм, для производства которого используют либо щелочные алюмосиликатные, либо малощелочные алюмоборосиликатные стекла. Существует два принципиально различных типа стеклянных волокон — непрерывное и штапельное. В результате специальной переработки из этих волокон получают широкий ассортимент различных наполнителей: нити, пряжу, ровницу, холсты, маты, ткани различного переплетения [14, 15; 27]. В последнее время появился новый вид стеклопластиков — стеклопленкониты [28, 29]. Наполнителем в этих материалах является пленочное и чешуйчатое стекло. Толщина стеклянной фольги — пленки составляет 20—30, а стеклянных чешуек — 1—5 мкм.

Для облегчения текстильной переработки на стеклянные волокна наносят замасливатели. Составы технологических замасливателей разнообразны, но чаще всего это композиции из клеящих и пластифицирующих (или смазывающих) веществ, растворенных или эмульгированных в воде или в органических растворителях [11, 14, 15, 27]. В качестве смазывающих веществ применяют минеральное масло и жирные кислоты; связующим является поливиниловый спирт, парафин, декстрин, поливинилацетат; поверхностно-активные вещества — аминоспирты. В отечественной промышленности широкое распространение получил водно-эмульсионный замасливатель — парафиновая эмульсия [11, с. 240; 14; 15].

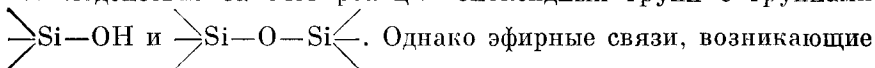
Облегчая текстильную переработку, технологический замасливатель, как правило, снижает адгезию связующего к волокну. Однако этот вывод [11, 28, 29] справедлив в основном для связующих, имеющих усадку 3—4%. При значительно больших усадках (9—12%) более высокая адгезионная прочность наблюдается у волокон, обработанных парафиновой эмульсией [11, 20] (табл. IX.1).

Таблица IX.1. Адгезия смол, обладающих различной усадкой, к стеклянному волокну с чистой и замасленной поверхностью [11]

Смола	Усадка, %	Сопrotивление сдвигу, кгс/см <sup>2</sup>	
		чистая поверхность	поверхность с парафиновой эмульсией
Эпоксидная	3—4	305	270
Эпоксифенольная	3—4	280	244
Бутварофенольная	3—4	192	152
Эпоксиполиэфиракрилатная	9—12	312	348
Полиэфирная	9—12	79	134

Это обстоятельство объясняется тем, что находящаяся на поверхности обработанных замасливателем волокон пластифицирующая прослойка способствует «рассасыванию» остаточных напряжений [11], отрицательное влияние которых особенно опасно, когда усадки связующего велики.

В большинстве случаев перед нанесением связующего стараются удалить замасливатель путем термической обработки ткани или при помощи растворителей [14, 15, 27, 30]. Однако стеклянное волокно, лишенное замасливателя, не вполне удовлетворяет предъявляемым к нему требованиям. В условиях повышенной влажности механические свойства стеклопластиков, изготовленных из такого волокна, в значительной степени ухудшаются. Дело в том, что даже химические связи, возникшие между стеклянным волокном и связующим, не всегда могут обеспечить достаточную стабильность свойств стеклопластиков. Например, между эпоксидной смолой и стеклом может осуществляться химическое взаимодействие за счет реакции эпоксидных групп с группами



Однако эфирные связи, возникающие при этом, гидролизуются при продолжительном действии воды, особенно при повышенных температурах. Полиэфирные смолы взаимодействуют с поверхностью стекла, образуя водородные связи, которые еще легче разрушаются водой. В настоящее время при изготовлении стеклопластиков применяют различные способы упрочнения связи стекла со связующим. Самым распространенным методом является обработка очищенного от замасливателя стеклянного волокна раствором аппрета. Как правило, аппрет химически взаимодействует с поверхностью стекла. Наиболее широкое распространение в качестве аппретов получили кремнийорганические соединения. Другой способ повышения адгезии связующего к стеклянному волокну заключается во введении в состав связующего специальных добавок. Наибольший эффект достигается при использовании соединений, способных взаимодействовать подобно обычным аппретам и с поверхностью стеклянного волокна, и со связующим. Еще один способ применения аппретов при производстве стеклопластиков заключается в том, что модифицирующую добавку (аппрет) вводят в состав замасливателя и наносят на волокно непосредственно в процессе его производства. Такие замасливатели, называемые гидрофобноадгезионными, исключают необходимость окончательной отделки волокна, т. е. удаления замасливателя и нанесения аппрета.

Рассмотрим основные соединения, применяемые для увеличения адгезии между связующим и стеклянным волокном. В качестве аппретов для обработки стеклонеполнителя нашли применение комплексные соединения солей хрома, кобальта, меди и свинца, дихлоруксусной, циануксусной и других кислот. Выше уже упоминался один из представителей подобного типа аппретов — волан и рассматривался механизм его взаимодействия


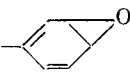
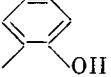
с поверхностью силикатного стекла. Показатели прочностных свойств стеклопластиков на основе ненасыщенных смол, например полиэфирных, в результате такой обработки повышаются. Вообще, наиболее эффективными аппретатами для стеклонаполнителей на полиэфирном связующем являются соединения с ненасыщенными связями, которые способны вступать в реакцию полимеризации со связующим. Причем лучшие результаты получаются, когда применяются соединения, содержащие концевую двойную связь, активированную соседней карбонильной группой, или внутреннюю двойную связь, также активированную соседними группами [31]. В частности, очень эффективными оказались аппретаты, представляющие собой силаны с остатками малеиновой, фумаровой или акриловой кислот.

Ниже приведена зависимость предела прочности при изгибе (в кгс/см<sup>2</sup>) полиэфирных стеклопластиков от типа аппретата [31]:

	В су- хом со- стоя- нии	После кипяче- ния в воде в течение 2 ч
Без аппретата	3927	2436
CH <sub>2</sub> =CH-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4249	3563
CH <sub>2</sub> =CH-Si(CH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	2891	3290
CH <sub>2</sub> =CH-SiCl <sub>3</sub>	5040	4137
CH <sub>2</sub> =CH-Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4711	4228
CH <sub>2</sub> =CH-Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	4200	4109
CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -OOC-CH=CH-COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6769	6349
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-COO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6566	6370

В результате обработки поверхности стеклянного волокна подобными аппретатами не происходит, конечно, полного замещения гидроксильных групп на поверхности стекла. Каждая OH-группа занимает на поверхности стекла площадь 16 Å<sup>2</sup>, а каждая группа  $\text{>Si-CH=CH}_2$  занимает площадь 32 Å<sup>2</sup>. Таким образом, вследствие чисто стерических препятствий все гидроксилы поверхности не могут быть замещены [32]. Наличие на поверхности волокон, обработанных аппретатами, свободных гидроксильных групп приводит к тому, что прочность связи, например, эпоксидных смол сохраняется достаточно высокой [14]. Однако применение аппретатов, способных химически взаимодействовать с эпоксидными, а также с фенольными и другими конденсационными смолами, приводит к получению более прочных соединений. Для этих смол эффективными оказываются аппретаты, содержащие фенильные аминогруппы и др.

Ниже показано влияние типа полярного заместителя в молекуле кремнийорганического аппрета на предел прочности при изгибе (в кгс/см<sup>2</sup>) эпоксидных стеклопластиков [31]:

	В сухом состоянии	После кипячения в воде в течение 2 ч
Без аппрета	4991	3619
...—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —NH <sub>2</sub>	5789	5397
...—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —O—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> <div style="margin-left: 100px;">  </div>	6832	6286
...—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> — 	6566	5551
...—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> — 	6917	5362

В то же время аппретовые, содержащие аминогруппу, способствующие повышению показателей физико-механических свойств стеклопластиков на основе фенольных и эпоксидных смол, оказались малоэффективными в случае полиэфирных смол. Такая избирательность действия аппретов еще раз подтверждает решающее влияние химических процессов, происходящих между компонентами системы стеклянное волокно — аппрет — связующее. Действие аппретов на основе кремнийорганических соединений также оказывается избирательным и зависит от характера групп, связанных с атомом кремния. Избирательность действия аппретов создает известные технологические трудности, что обусловило применение универсальных аппретов. Препараты этого типа содержат группы с двойными связями, а также фенольные ядра или аминогруппы. Поэтому они могут взаимодействовать как с полиэфирными связующими, так и с фенольными и эпоксидными смолами. Примером такого универсального аппрета является продукт взаимодействия аллилтрихлорсилана с резорцином [32—35] и продукт взаимодействия аллилового эфира 2,4,6-триметил-олфенола с винилтрихлорсиланом [36]. Имеются и другие виды универсальных аппретов [11, с. 240].

Некоторые исследователи придерживаются мнения, что влияние аппретов заключается в изменении условий смачивания аппретированного стеклянного волокна связующим [37—42]. Эти исследователи полагают, что силы, действующие между компонентами системы, имеют чисто физическую природу и сводятся к адсорбционному взаимодействию. Подобные взгляды в некоторой степени обоснованы. Например, обнаружено [43], что в эпоксидных стеклопластиках при использовании кремнийорганических аппретов имеется большое число воздушных включений. Это объясняется тем, что критическое поверхностное натяжение аппретующего слоя составляет 23 дин/см, в то время как

у эпоксидной смолы оно равно приблизительно 45—50 дин/см. Поэтому смачивание волокон связующим в данном случае неполное, что и приводит к возникновению упомянутых дефектов. Нужно стремиться к тому, чтобы улучшить условия смачивания: повысить  $\gamma_k$  аппретирующего слоя или понизить  $\gamma_k$  связующего, понизить вязкость смолы и т. д.

Несмотря на то, что смачивание играет важную роль при формировании различных адгезионных систем, в том числе стеклопластиков, основное значение в итоге приобретает способность к взаимодействию функциональных групп адгезива и субстрата. Взаимодействие связующего с аппретом и образование между ними химических связей обуславливают получение стеклопластиков, устойчивых к действию различных факторов и обладающих высокими физико-механическими показателями. Замена в аппретках функциональных групп, способных к взаимодействию со связующим, на инертные, например этильные, сопровождается понижением механической прочности стеклопластика [44]. Таким образом, эффективность применения гидрофобно-адгезионных веществ в производстве стеклопластиков является неоспоримой [11, 17]. Однако этот метод усиления адгезионного взаимодействия связующего со стеклянным волокном весьма трудоемок и имеет ряд недостатков. Поэтому большой интерес вызвал другой способ повышения физико-механических показателей стеклопластиков, заключающийся во введении в состав связующего небольших количеств активных добавок [14, 28, 45—48, 51].

Наиболее эффективными добавками в связующее также оказываются вещества, способные к химическому взаимодействию как со стеклом (при миграции к границе раздела), так и со связующим, в результате которого происходит дополнительное отверждение связующего и улучшаются его физико-механические свойства. В частности, введение аминоксодержащего кремнийорганического мономера АМ-2 (этоксисилан, содержащий аминогруппу в органическом радикале) в состав различных связующих приводит не только к повышению прочности связи неаппретированного стеклянного волокна к смоле, но и к повышению показателей физико-механических свойств пленок, полученных из связующего, а также физико-механических свойств стеклопластиков, полученных на основе этого связующего [49]:

	Связующее * без добавки	Связующее с добавкой 2% АМ-2
Сопротивление вырыву волокна из пленки связующего, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	192	260
Предел прочности пленок при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	550	620
То же, после кипячения в воде, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	520	600
Предел прочности стеклошпонов при растяжении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	6950	8930
То же, после кипячения в воде, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	4310	7120

\* Композиции из фенолоформальдегидной смолы и поливинилбутирала в соотношении 15 : 85 (БФ-4).

Ниже показано влияние добавок на предел прочности при изгибе (в кгс/см<sup>2</sup>) стеклопластиков с полиэфирным связующим [31]:

	Количество, %	В сухом состоянии	После кипячения в воде в течение 2 ч
Без добавки	—	3549	2282
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	0,5	4760	4053
	1,0	4641	3731
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)$   $\text{CH}_3$	0,5	6132	5257
	1,0	6398	6328

Можно модифицировать стекло методом ионного обмена в гетерогенной фазе, обрабатывая предварительно хлорированное стекло металлоорганическими соединениями. В этом случае также достигается повышение физико-механических показателей композиций [50].

Рассмотренные вопросы, конечно, далеко не исчерпывают всех проблем адгезионного взаимодействия в системе полимер — стекло. Большой интерес представляет вопрос о влиянии субстрата на свойства полимерного связующего. Применительно к стеклопластикам эта проблема имеет несколько аспектов. Во-первых, нужно учитывать, что гидроксильные группы поверхности стекла могут активно влиять на процесс отверждения некоторых связующих. Так, возникновение водородных связей между оксифенильными группами фенолоформальдегидной смолы и силанольными группами поверхности стекла приводит к снижению скорости и глубины отверждения смолы, следствием чего является пониженная прочность связи [52, 53]. Во-вторых, следует иметь в виду, что наличие сильно развитой поверхности раздела между связующим и субстратом в стеклопластиках может привести в конечном итоге к изменению структуры полимера [54, с. 65, 179].

Большое значение приобретают работы по изучению границы раздела стеклянное волокно — связующее и визуализации явлений на межфазной поверхности [55—58]. Перспективно для этих исследований применение электронного микроскопа, особенно сканирующего [58]. Несомненный интерес имеют работы, связанные с изучением внутренних напряжений в стеклопластиках (см. гл. IV), влиянием аппретов на релаксацию напряжений [88; 89, с. 18]. Однако следует признать, что наиболее важными факторами, определяющими надежность, долговечность и прочностные свойства стеклопластиков, являются адгезионная прочность на поверхности раздела стекло — связующее и способность компонентов композиции к химическому взаимодействию. У подавляющего большинства исследователей это не вызывает сомнений [11, 14, 15, 17, 59, 60, 70, 93, 94]. Но даже теперь, когда созданы веще-

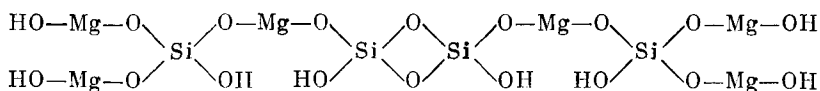
ства, повышающие интенсивность взаимодействия связующего со стекляннм наполнителем, вопросы адгезии связующего к стеклу по-прежнему остаются в центре внимания. Это объясняется тем, что граница связующее — стекло во многих случаях оказывается наиболее слабым местом системы [57, 61—64]. Поэтому продолжают поиски новых, более эффективных аппретов и изучается механизм их взаимодействия с наполнителем [60, 65—70]. В этой связи большой интерес представляют прямые методы исследования характера связей, возникающих между функциональными группами аппретов и поверхностью наполнителя.

В последнее время появилась новая группа армированных материалов — стеклонполненные термопласты [71, 72]. Для производства этих материалов широко используют полиамиды, поликарбонаты, полиметилметакрилат, полипропилен, полнэтилентерефталат, полистирол, фторопласты, полиэтилен, поливинилхлорид. Одной из важнейших проблем применения этих материалов также являются вопросы адгезии полимера и волокна. Ведутся широкие исследования методов обработки наполнителя. При использовании полистирола и полиметилметакрилата применяют стеклянный наполнитель, обработанный воланом, а также  $\gamma$ -метакрилоксипропилметоксисилоном, для полиэтилена и полипропилена — винилтриэтоксисилоном, аминоэтиламинопропилтриэтоксисилоном, для поливинилхлорида — аминопропилтриэтоксисилоном, бис( $\beta$ -оксиптил- $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном).

Стекловолокнистый наполнитель — стеклокорд — начинает находить применение и в шинной промышленности [73, 74]. Проблема связи эластомера со стекляннм волокном является одной из основных при разработке армированной системы эластомер — стеклокорд [73—76, 91]. Для повышения прочности связи в этой системе пытаются применять меркаптансодержащие кремнийорганические аппреты [75].

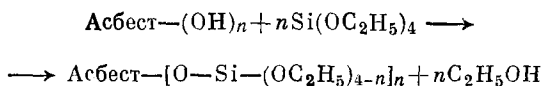
### Адгезия полимеров к некоторым минеральным волокнам

Кроме стекловолокна в качестве армирующих наполнителей находят применение волокна как природного происхождения, так и искусственные, среди которых следует прежде всего упомянуть асбест. Асбестом называют большое число минералов, отличных друг от друга по химическому составу и по физическим свойствам, но имеющих один общий признак — длинно- и тонковолокнистое сложение кристаллических агрегатов [77; 78, с. 7]. Наиболее широко распространены серпентиновый и амфиболитовый асбесты. Серпентины — продукты метаморфизма различных магнезиальных силикатов — можно рассматривать как соединения, ядра которых имеют состав  $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_2$ :





Волокнистая разновидность этого минерала называется хризотил-асбестом [77; 79, с. 197]. Длина волокон природного хризотил-асбеста достигает нескольких сантиметров, диаметр их очень мал. Эти столбчатые кристаллы плотно упаковываются, но под действием механических сил разделяются на мелкие волоконца. При помощи специальных приемов диспергирования можно добиться получения волокон диаметром от 200 до 500 Å. В настоящее время имеются убедительные доказательства того, что волокна хризотил-асбеста являются полыми: имеют внутренний капилляр диаметром около 150 Å. Другие разновидности асбеста принадлежат к минералам группы амфиболов. В качестве наполнителей наиболее часто используются хризотил- и антофиллит-асбесты. Присутствие на поверхности волокон асбеста гидроксильных групп обеспечивает их высокую усиливающую способность [80, 81]. Например, введение асбеста в состав клеевой композиции на основе кремнийорганической и фенолоформальдегидной смол (1 : 1) приводит к повышению прочности склеивания [80]. Причину такого влияния асбеста на прочностные свойства клеевого соединения следует искать в химическом взаимодействии наполнителя (асбеста) с полимером за счет участия в реакции остаточных функциональных групп смолы (алкокси-, адетокси-группы). В частности, между прокаленным асбестом, на поверхности которого содержится некоторое количество ОН-групп, и кремнийорганическим мономером может протекать следующая реакция:

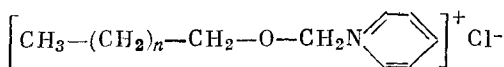


Возникшие структуры и обеспечивают улучшение термомеханических свойств клеевого соединения [80].

Химическое взаимодействие наполнителя со связующим лежит в основе получения нового класса термостойких материалов — полиорганосиликатов. Поверхностные гидроксильные группы силикатного наполнителя (например, асбеста) вовлекаются в процесс поликонденсации кремнийорганического связующего. Возникает сплитая структура, фрагментами которой являются частицы силикатного наполнителя, связанные ковалентными связями с полимерным связующим [82, 83]. В композициях подобного типа при температурах выше 300 °С постепенно выгорает органическое обрамление полиорганосилоксановых цепей, но кремнийкислородный каркас сохраняется, и целостность покрытия не нарушается. При температурах 700 °С и выше система превращается в обычный керамический материал [83].

При использовании асбеста в качестве наполнителя его поверхность модифицируют [84, 85]. Адсорбционное модифицирование поверхности наполнителя поверхностно-активными веществами — эффективный способ направленного изменения свойств наполнен-

ных материалов. Этот вопрос более подробно будет рассмотрен в гл. X. Здесь же в качестве примера приведем результаты [85] применения для модификации асбеста препарата 246-Н:



где  $n = 14-16$ .

Введение асбеста, модифицированного этим препаратом, в полиэтилен существенно повышает прочность композиции (рис. IX.4, а) и снижает водопоглощение (рис. IX.4, б).

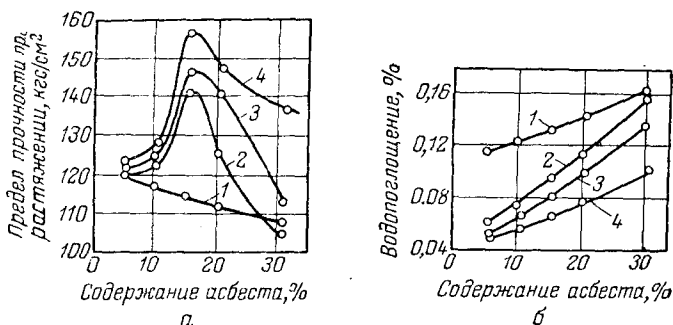


Рис. IX.4. Зависимость предела прочности при растяжении (а) и водопоглощения (б) полиэтилена [85] от содержания асбеста, немодифицированного (1) и модифицированного препаратом 246-Н в количестве 0,26% (2), 0,52% (3) и 0,78% (4).

Прочность паронита (наполненного асбестом каучука) определяется главным образом силами взаимодействия полимера с асбестовыми волокнами и в значительно меньшей степени — прочностью каучука. Наиболее высокая прочность связи в системе каучук — асбест достигается при использовании полярных каучуков [90]:

	Сопротивле- ние рас- слаиванию, гс/см
Полиизопреновый каучук СКИ-3 . . . . .	2430
Натуральный каучук . . . . .	3750
Бутадиен-стирольный каучук СКС-30 . . . . .	4243
Дивинил-2-метил-5-винилпиридиновый каучук СКМВП-15 . . . . .	6800
Бутадиен-нитрильный каучук СКН-40 . . . . .	5215

В числе других минеральных волокон, нашедших применение для производства армированных пластиков, можно упомянуть керамические волокна на основе кремнекислого алюминия (файберфракс), волокно рефразил (96%  $\text{SiO}_2$ ), волокно каофул, получаемое из каолина, и углеродные волокна [87, с. 64, 84]. Вопросы

адгезии связующих к углеродным волокнам, влияние адгезии на механические свойства и методы повышения адгезии рассмотрены в работах [92, 95—98].

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Рабинович А. Л. Введение в механику армированных полимеров. М., «Наука», 1970. 482 с.
2. Тарнопольский Ю. М., Скудра А. М. Конструкционная прочность и деформативность стеклопластиков, Рига, «Зинатне», 1966. 260 с.
3. Огибалов П. М., Суворова Б. В. Механика армированных пластиков. М., изд-во МГУ, 1965. 479 с.
4. Немец Я., Серенсен С. В., Стреляев В. С. Прочность пластмасс. М., «Машиностроение», 1970. 336 с.
5. Бажанов В. Л. и др. Пластинки и оболочки из стеклопластиков. М., «Высшая школа», 1970. 408 с.
6. Ван Фо Фы Г. А. Теория армированных материалов. Киев, «Наукова думка», 1971. 232 с.
7. Волокнистые композиционные материалы. Под ред. С. З. Бокштейна. М., «Мир», 1967. 284 с.
8. Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крона. М., «Мир», 1970. 672 с.
9. Армированные полимерные материалы. Под ред. З. А. Роговина, П. М. Валецкого, М. Л. Кербера. М., «Мир», 1968. 244 с.
10. Кортен Х. Т. Разрушение армированных пластиков. М., «Химия», 1967. 166 с.
11. Андреевская А. Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М., «Наука», 1966. 368 с.
12. Гуль В. Е. и др. Высокомолекулярные соединения, 1963, т. 5, с. 269.
13. Ito K. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, p. 155.
14. Киселев Б. А. Стеклопластики. М., Госхимиздат, 1961, 240 с.; Усп. хим., 1958, т. 27, с. 1101; ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, № 2, с. 179.
15. «Непрерывное стеклянное волокно». Под ред. М. Г. Черняка, М., «Химия», 1965. 320 с.
16. Заборовская Е. Э. и др. Материалы конференции «Адгезия и прочность адгезионных соединений». Сб. 2. М., МДНТИ им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 103.
17. Андреевская Г. Д. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 3.
18. Ширяева Г. В., Андреевская Г. Д., Белунова Л. В. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 103.
19. Андреевская Г. Д. и др. «Механика полимеров», 1965, № 1, с. 93.
20. Киселев Б. А. и др. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 76.
21. Браутман Л. В кн.: Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Браутмана и Р. Крона. М., «Мир», 1970, с. 414.
22. Киселев М. Р. и др. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 187.
23. Кривоносов А. И. Пласт. массы, 1970, № 3, с. 46.
24. Vascom W. D., Romans J. B. Ind. Eng. Chem., 1968, v. 60, № 9, p. 172.

25. Гуменюк В. С., Ягельский А. Н. Пласт. массы, 1970, № 6, с. 52.
26. Matting A., Kleiner W. «Kunststoffe», 1968, Bd. 58, S. 950.
27. Стеклопластики. Под ред. Ф. Моргана. М., Издательство, 1961. 481 с.
28. Ширяева Г. В., Андреевская Г. Д., Белунова Л. В. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. Р. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 103.
29. Иванова-Мумжиева В. Г. и др. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 73.
30. Голосова Л. В. Пласт. массы, 1962, № 8, с. 33.
31. Pluedemann E. e. a. Mod. Plast., 1962, v. 39, № 12, p. 135.
32. Сергеев Л. В., Байгожин А., Фаттахов С. Г. Высокомол. соед., 1962, т. 4, с. 977.
33. Strauss E. L. Mat. a. Methods, 1956, v. 43, № 106, p. 101.
34. Renner U. «Silikattechnik», 1961, Bd. 12, S. 532.
35. Перри Г. А. Склеивание армированных пластиков. Л., Судпромгиз, 1962, 256 с.
36. Trivinsanno N. M., Lee L. H., Skinner S. M. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 912.
37. McCarrу F. G. ASTM Bull., 1959, № 235, p. 63.
38. Bikerman J. J., McCarrу F. G. Glass. Ind., 1959, v. 40, p. 525.
39. Берштейн В. А. Пласт. массы, 1963, № 10, с. 30.
40. Zvonar V., Vasta M. Adhesiv. Age, 1965, v. 8, N 10, p. 38; Plast. u. Kaut., 1964, Bd. 11, S. 591.
41. Тихомиров Б. В., ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 867.
42. Wesbart H. «Kunststoffe», 1964, Bd. 54, S. 784.
43. Vascom W. D. Proc. 20 Anniv. Technol. Conf. SPI Reinfor. Plast., Div. Chicago, 1965, v. 15B, p. 1.
44. Bjorkstein Y., Yeeger L., Henning I. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, p. 1632.
45. Киселев Б. А. и др. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. А. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 30.
46. Киселев Б. А., Бодрова В. В. Пласт. массы, 1963, № 8, с. 36.
47. Vanderbilt V. M., Yaguzelski I. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Develop., 1962, v. 1, p. 188.
48. Vanderbilt V. M. Mod. Plast., 1959, v. 37, p. 125.
49. Горбаткина Ю. А. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 1911.
50. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М., Скворцова А. В. Пласты. масс., 1965, № 11, с. 67.
51. Михальский А. И. Усп. хим., 1970, т. 39, с. 2050.
52. Тростянская Е. Б., Пойманов А. М. и др. «Механика полимеров», 1965, № 1, с. 26; 1965, № 3, с. 8; 1965, № 5, с. 58.
53. Липатов Ю. С. ДАН БССР, 1961, т. 5, с. 69.
54. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных полимеров. Киев, «Наукова думка», 1967. 234 с.
55. Ehrenstein G. W. Kaut. u. Gummi, 1967, Bd. 20, S. 719.
56. Matting A., Ehrenstein G. «Kunststoffe», 1965, Bd. 55, S. 893.
57. Жердев Ю. В., Королев А. Я. Пласт. массы, 1968, № 10, с. 66.
58. Fischer W., Morbitzer L. Makromol. Chem., 1969, Bd. 9, S. 47.
59. Буров А. К., Андреевская Г. Д. Высокопрочные стеклопластики. М., изд-во АН СССР, 1961, 72 с.
60. Голубенкова Л. И. В кн.: Армированные полимерные материалы. Под ред. З. А. Роговина, П. М. Валецкого и М. Л. Карбера. М., «Мир», 1968, с. 91.

61. Matting A., Haferkamp H. «Kunststoffe», 1962, Bd. 52, S. 722.
62. Берштейн В. А., Петрова Л. В. Пласт. массы, 1965, № 11, с. 57.
63. James D. I., Stone M. P. Appl. Plast., 1965, v. 8, p. 49.
64. Малинский Ю. М., Трифель Б. Ю., Каргин В. А. Высокомол. соед., 1964, т. 6, с. 787.
65. Kirchner C. «Adhesion», 1969, № 7, p. 257.
66. Жердев Ю. В. Коллоидн. ж., 1969, т. 31, с. 201.
67. Мейтин Ю. В. и др. Пласт. массы, 1969, № 11, с. 55.
68. Кривоносов А. И. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 11 Б, с. 795.
69. Plueddemann E. P. J. Adhes., 1970, v. 2, p. 184.
70. Гутфройнд К. В кн.: Современные композиционные материалы. Под ред. Л. Б. Браутмана и Р. Р. Крона. М., «Мир», 1970, с. 220.
71. Иоффе В. В кн.: Армированные полимерные материалы. Под ред. З. А. Роговина, П. М. Валецкого и М. Л. Карбера. М., «Мир», 1968, с. 122.
72. Хоуард Р., Манн Дж. В кн.: Механические свойства новых материалов. Под ред. Г. И. Баренблата. М., «Мир», 1966. с.
73. Margocchi A., Gagnon R. K. Rubb. World, 1967, v. 156, № 5, p. 55.
74. Лыткина М. Б. и др. В кн.: Составление, перспективы развития и применения шинного корда. М., ЦНИИТЭНефтехим, 1971, с. 75.
75. Пат. США 3364059, 1966.
76. Vartung N. G., Kolek R. L. Adhesiv. Age, 1968, v. 11, № 6, p. 27.
77. Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М., Гостехиздат, 1937. 377 с.
78. Федосеев А. Д., Григорьева Л. Ф., Макарова Т. А. Волокнистые силикаты. М. — Л., «Наука», 1966. 184 с.
79. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Гостройиздат, 1959. 288 с.
80. Давыдов А. Б., Иванова З. Г. Пласт. массы, 1965, № 1, с. 46; Хим. пром., 1961, № 5, с. 44.
81. Deuel H. Macromol. Chem., 1959, Bd. 34, № 9, S. 206.
82. Кротиков В. А., Харитонов Н. П., Нилова Г. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, т. 2, с. 1689.
83. Харитонов Н. П. В кн.: Жаростойкие покрытия. Под ред. А. И. Борисенко. М., «Наука», 1965, с. 138.
84. Ревяко М. М., Полуянович В. Я. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1970, т. 13, с. 1669.
85. Ревяко М. М., Маркина А. Я. Пласт. массы, 1972, № 3, с. 68.
86. Шишко В. И. и др. Пласт. массы, 1972, № 3, с. 70.
87. Карролл-Порчинский Ц. Материалы будущего. М., «Химия», 1966. 239 с.
88. Grouthman L. J. J. Adhes., 1970, v. 2, № 7, p. 147.
89. Фрейдин А. С. Прочность и долговечность клеевых соединений. М., «Химия», 1971. 256 с.
90. Порошин Г. В. и др. «Каучук и резина», 1969, № 6, с. 23.
91. Яп. пат. 10819, 28/VII 1965.
92. Favre J. P., Perrin J. J. Mat. Sci., 1972, v. 7, p. 1113.
93. Акутин М. С. и др. «Механика полимеров», 1972, № 6, с. 1048.
94. Lotz E., Wood D., Barnes R. 26 Ann. Conf. Reinforc. Plast. Compos., Div. Proc., Washington, 1971, 14D/1—14D/6.
95. Reynolds W. N., Hanscox N. L. J. Phys. D. Appl. Phys., 1971, v. 4, № 11, p. 1747.
96. Ваер Е. е. а. 26 Ann. Conf. Reinforc. Plast. Compos., Div. Proc., Washington, 1971, 20E/1—203/10.

97. Herrick J. W., Laskaris A. T. 23 Int. Congr. Pure and Appl. Chem., Boston, 1971. Preprint, v. 2, sec. 1, p. 888.  
98. Пат. США 3627466, 3627570, 3627571, 1971.  
99. Giltrow J. P. A., «Composites», 1971, v. 2, p. 228.

## Глава X

### АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К ЧАСТИЦАМ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ЭФФЕКТ УСИЛЕНИЯ

#### Влияние адгезии полимеров к частицам наполнителя на эффект усиления

Механизм усиления полимеров порошкообразными наполнителями — явление чрезвычайно сложное и многогранное. В нашу задачу не входит всесторонний анализ во многом еще нерешенных проблем усиления, тем более что этому посвящены специальные монографии и сборники [1—3]. Нам необходимо рассмотреть вопросы, важные для установления связи между эффектом усиления и адгезией полимера к частицам наполнителя. Это даст возможность подходить к анализу системы полимер — наполнитель с тех же позиций, что и к любым системам адгезив — субстрат, т. е. учитывать химическую природу соединяемых материалов, наличие функциональных групп и их взаимодействие, пользоваться различными приемами модификации поверхности для повышения адгезии, применять основные положения молекулярной теории адгезии [4, с. 231, 261, 285].

Мысль о том, что сцепление полимера с наполнителем — один из главных факторов усиления высказывалась различными авторами [5—10], но экспериментальные подтверждения этих предположений появились только в последние годы. Так, для наполненных эластомеров разработана двойная тетраэдрическая модель, позволяющая по данным равновесного набухания рассчитывать число сцеплений полимер — наполнитель [11]. Было обнаружено, что измеренное таким образом число сцеплений хорошо коррелирует с числом поперечных связей вулканизата и его механическими свойствами [11].

Эффект структурообразования в суспензиях, вызванный взаимодействием между фазами, оценивается реологическими методами, в частности по предельному напряжению сдвига. Предельное напряжение сдвига в растворах полимеров, содержащих наполнители, существенно зависит от характера связи полимер — наполнитель. Наблюдается корреляция [12—14, 123] между статическим предельным напряжением сдвига суспензии наполнителя в растворе полимера и прочностью наполненных материалов (пленок). На рис. X.1 приведена корреляционная зависимость этих параметров для системы бутадиен-стирольный каучук —

каолин, обработанный поверхностно-активным веществом, построенная по данным, приведенным в работе [12].

Показано [15—18], что между прочностными свойствами вулканизатов и адгезией эластомера к наполнителю имеется непосредственная связь. Отмечена [15—17] корреляция механических свойств вулканизатов с адгезией эластомеров к различным наполнителям. Так, были изучены прочностные свойства эластомеров, наполненных стеклянным порошком, и адгезия эластомеров к поверхности стекла. Субстрат и наполнитель были модифицированы различными способами. Как следует из результатов,

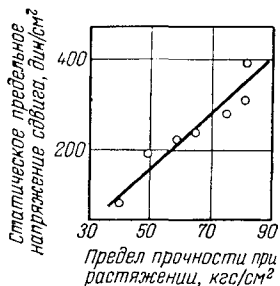


Рис. X.1. Корреляция предела прочности при растяжении вулканизата со статическим предельным напряжением сдвига суспензии наполнителя в растворе полимера.

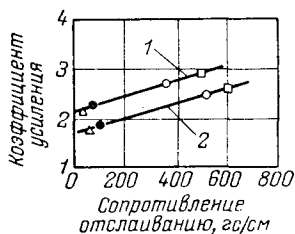


Рис. X.2. Зависимость коэффициента усиления каучуков СКБ (1) и СКН-40 (2) по раздиру от адгезии каучуков к стеклянной поверхности немодифицированной (●), модифицированной диметилхлорсиланом (△), винилтрихлорсиланом (○) и аллилтрихлорсиланом (□).

приведенных на рис. X.2 [15], наблюдается корреляция между усиливающими свойствами наполнителей и адгезией к ним эластомеров.

Таким образом, имеются уже не только качественные доказательства влияния адгезии полимера к частицам наполнителя на эффект усиления, но и количественные результаты. Рассмотрим факторы, обуславливающие взаимодействие полимера с порошкообразными наполнителями различной природы.

### Взаимодействие полимеров с сажами

Большинство исследователей [2, с. 188; 3, с. 263; 18—25] считает, что химия поверхности сажи оказывает на процесс усиления решающее влияние, поскольку механизм усиления тесно связан с адсорбцией и взаимодействием функциональных групп макромолекул с активными центрами поверхности. Коснемся этих вопросов несколько подробнее.

Поверхность частиц большинства видов саж весьма неоднородна. Кристаллиты, из которых построены сажевые частицы, выступают на поверхность под разными углами. Поэтому на по-

верхности сажевых частиц могут находиться и базисные плоскости, и краевые атомы, и некоторое число атомов «неорганизованного» углерода из аморфных областей [19, 23—27]. «Боковые выходы» кристаллитов в основном определяют химизм поверхности сажевой частицы, так как именно здесь сосредоточены насыщенные и ненасыщенные углеводороды, соединения, содержащие кислород и серу [19, 23—28]. Кроме того, на поверхности сажевых частиц имеются ароматические многоядерные структуры, а также группы и атомы, содержащие неспаренные электроны [19, 24—31]. Обнаружено два различающихся парамагнитных центра: один принадлежит перекисным радикалам и характеризуется широким асимметричным сигналом ЭПР, другой относится к семихионным радикалам с характерным для них узким сигналом ЭПР [26]. Кислород на поверхности сажевых частиц обнаружен в карбоксильных, карбонильных, фенольных группах и их свободнорадикальных ароксильных формах, в хинонах и гидрохинонах [19, 24—26, 32—37]. Особенно большим содержанием кислорода характеризуются канальные сажи [37].

Необходимо учитывать, что сажа, по существу, представляет собой материал с системой полисопряженных связей, поэтому рассматривать сажи как наполнители необходимо с позиций химии полисопряженных систем [144].

Неполярные молекулы могут взаимодействовать с поверхностью саж за счет дисперсионных сил, и поэтому на адсорбцию таких молекул не влияет наличие на поверхности адсорбента кислородсодержащих групп. Наоборот, адсорбция полярных молекул на саже очень чувствительна к изменениям природы поверхности саж, так как кроме дисперсионных сил возникают водородные связи, диполь-дипольные взаимодействия и другие виды связи. Эти закономерности наблюдаются не только при адсорбции на саже низкомолекулярных соединений [19, 38—43], но и при адсорбции на ней соединений с большим молекулярным весом — моделей макромолекул [19, 44], а также самих макромолекул [19, 25, 45—47]. Показано, что циклогексан адсорбируется на поверхности исходной и окисленной саж одинаково, так как происходит только неспецифическое дисперсионное взаимодействие [32]. Молекулы ароматических соединений взаимодействуют с поверхностью саж за счет дисперсионных сил и образуют  $\pi$ -комплексы ароматических ядер с функциональными группами поверхности сажи, содержащими протонизированный водород. Поэтому адсорбция нафталина и бензола на исходной саже выше, чем на саже, лишенной кислородсодержащих групп [39].

Окисление поверхности канальной сажи смесью азотной и серной кислот резко повышает адсорбцию нафталина и бензола [39]. Нагревание саж при высокой температуре в отсутствие кислорода приводит к графитированию поверхности. Электронно-микроскопические исследования [38] и микродифракция электронов [48] показали, что поверхность таких саж образована главным образом



базисными гранями высокоорганизованных кристаллитов графита. Это своего рода эталон однородной поверхности [39]. Как и следует ожидать, графитирование мало влияет на адсорбцию предельных неполярных адсорбатов (например, циклогексана [39]), но снижает адсорбцию углеводородов, способных к специфическому взаимодействию с функциональными группами адсорбента, например бензола и нафталина [39]. Такая же тенденция наблюдается при адсорбции сквалена и сквалана. Возможность специфического взаимодействия  $\pi$ -электронов сквалена и сквалана с протонизированным водородом кислородсодержащих групп поверхности сажи является причиной повышения адсорбции

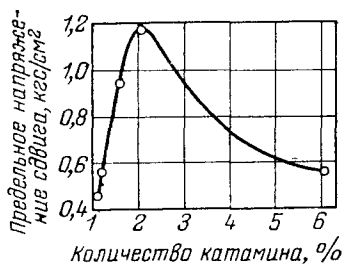
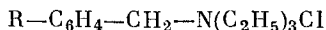


Рис. X.3. Зависимость статистического предельного напряжения сдвига раствора НК с канальной сажой от количества катамина [46].

действия каучука с сажой. При введении небольшого количества катамина наблюдается резкое возрастание предельного напряжения сдвига в растворе НК, содержащем канальную сажу (рис. X.3).

Анализ данных об адсорбции на сажу высокомолекулярных адсорбатов — макромолекул каучуков — свидетельствует о сложности протекающих процессов. В одних случаях удаление кислорода с поверхности сажи несколько снижает прочностные свойства саженаполненных резин [24, 35, 47, 50, 51], с другой стороны, уменьшение кислородсодержащих групп повышает сорбцию каучука [47]. Создается впечатление, что наиболее активные (в отношении взаимодействия с каучуком) центры на поверхности сажи — это лишенные кислорода участки поверхности, содержащие трехвалентный углерод, или двойные связи гексакарбонных групп [47]. Некоторые исследователи считают [24], что химическая активность поверхности сажи, лишенной кислорода, увеличивается в результате повышения концентрации неспаренных электронов после удаления кислорода. Во всяком случае, удаление с поверхности саж кислорода может привести к повышению физико-механических показателей вулканизатов [24]. Эти противоречивые результаты объясняются тем, что с поверхностью

на окисленных сажах по сравнению с адсорбцией на графитированных сажах [44]. Катионоактивные соединения, например амины, адсорбируются на саже необратимо, причем окисление сажи повышает хемосорбцию аминов [52]. Активным модификатором сажи является катамин:



где R — алкильный радикал с 12—18 атомами С.

Углеводородный радикал катамина ориентируется в сторону полимерной среды, улучшая условия взаи-

сажи взаимодействуют не только макромолекулы каучука, но и другие ингредиенты. Поэтому сажа оказывает каталитическое влияние на процесс вулканизации [2, с. 188; 19; 21; 24; 35, 47].

Если оценки влияния количества функциональных групп на свойства вулканизатов противоречивы, то графитизация сажи всегда приводит к однозначному результату: резко снижается эффект усиления. Подобно тому как графитизация уменьшает адсорбцию на саже веществ, способных к специфическому взаимодействию с активными группами адсорбента [44, 45], так в данном случае полное отсутствие активных функциональных групп исключает возможность химического взаимодействия каучука с наполнителем и является причиной резкого снижения физико-механических свойств вулканизатов. Ниже приведены показатели некоторых физико-механических свойств резин на основе НК и БСК, наполненных сажей типа ЕРС и вулканизованных с применением сантокура [24]:

	НК		БСК	
	необработанная сажа	графитированная сажа	необработанная сажа	графитированная сажа
Модуль при 300%-ном удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	121	38	104	35
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	254	252	228	210
Сопротивление раздиру при 100 °С, кгс/см . . . . .	44	33	33,6	16,6

Между адсорбционной способностью сажи и ее усиливающими свойствами имеется определенная корреляция [57]. Например, полибутадиен СКБ-50ср в большей степени адсорбируется на саже ДГ-100, чем на саже ТМ-100. Вулканизаты на основе СКБ-50ср, наполненные сажей ДГ-100, превосходят по механическим свойствам вулканизаты с сажей ТМ-100.

К таким хорошо известным явлениям, как получение нерастворимого сажекаучукового геля [53], также следует подходить с позиций специфического взаимодействия полимера с поверхностью сажи. В частности, причину появления сажекаучукового геля многие исследователи видят во взаимодействии радикалов или механически активированных макромолекул каучуков с активными центрами на поверхности сажи [47—49, 54—56]. Другие считают, что образование сажекаучукового геля происходит за счет кислородсодержащих групп [52]. Кислород воздуха, как и свободные стабильные радикалы, является акцептором макро-радикалов, поэтому на воздухе или в присутствии специально введенных акцепторов радикалов сажекаучукового геля образуется значительно меньше, чем в инертной среде [56]. Какие химические группы на поверхности сажевых частиц взаимодействуют с полимерными радикалами, возникшими в процессе механохимических превращений, окончательно не установлено. Однако

ясно, что сажевую частицу можно рассматривать как полифункциональный акцептор радикалов [55]. О влиянии количества сажекаучукового геля на свойства вулканизатов также нет единого мнения. Одни авторы утверждают, что связь отсутствует [25], другие обнаруживают корреляцию между содержанием сажекаучукового геля в резиновой смеси и прочностью вулканизата [54]:

Количество сажекаучукового геля, %	0	35	45	48	51
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	24,5	44,5	48,4	60,0	56,0

Итак, несмотря на сложность процессов, обуславливающих эффект усиления каучуков сажами, вполне отчетливо выявляется общая закономерность: усиливающая способность саж непосредственно связана с интенсивностью взаимодействия на границе раздела каучук — сажа, т. е. с адгезией. Когда усиливающие свойства сажи выражены более сильно, изучение поверхности разрушения вулканизата [20, 58, 66] показывает, что разрыв не всегда происходит по границе каучук — сажа. С поверхности раздира в этом случае удается экстрагировать очень мало сажи [21, 66]. И наоборот, когда сажа обладает слабыми усиливающими свойствами, с поверхности раздира удается экстрагировать больше сажи [21, 66], так как ослабленной оказывается граница каучук — сажа, и в процессе разрушения обнажается большее количество сажевых частиц [20].

Рассмотренные в этом разделе вопросы, касающиеся взаимодействия полимеров с сажами, конечно, не исчерпывают сложной проблемы усиления резин. В системе эластомер — сажа большую роль могут играть такие явления, как ориентирующее влияние поверхности сажевых частиц и упорядочение макромолекул эластомера вблизи поверхности раздела [2, с. 188; 59—62], а также выравнивание напряжений в процессе деформации [63—65, 3].

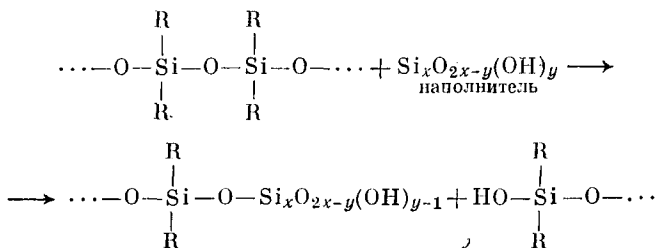
### Взаимодействие полимеров с минеральными наполнителями

В качестве наполнителей эластомеров и пластмасс иногда применяют минеральные вещества: белую сажу, аэросил, кварцевый песок, стеклянный порошок, каолин, тальк, бентонит, слюду. Наличие гидроксильных групп на поверхности перечисленных субстратов определяет особенности процессов, протекающих на границе раздела. Необходимо напомнить, что связь Si—O в перечисленных минералах сильно поляризована. Поэтому взаимодействие полимеров с данными субстратами нельзя объяснить только реакциями функциональных групп. Мы уже отмечали это выше и считаем необходимым подчеркнуть опять, что поверхность субстрата может оказаться активной даже и по отношению к инерт-

ному адгезиву. Под действием силового поля твердой поверхности в условиях формирования системы адгезив — субстрат может изменяться электронная конфигурация макромолекул адгезива, и это обуславливает возникновение различных взаимодействий. К сожалению, эта сторона вопроса применительно к системам адгезив — субстрат практически не изучена; основное внимание уделяется взаимодействию функциональных групп.

Рассмотрим некоторые примеры, характеризующие влияние подобного взаимодействия на свойства композиции. Установлено, что взаимодействие желатина и полиметилметакрилата с поверхностью стекла более интенсивное, чем слабополярного полистирола [1, 67—69]. Поэтому такие свойства композиций, как температуры стеклования и размягчения, способность к набуханию, изменяются в присутствии стекла более значительно у полиметилметакрилата и желатина, чем у полистирола — полимера, слабо взаимодействующего с поверхностью стекла.

Полидиметилсилоксан, содержащий коллоидную двуокись кремния, образует гель, подобный сажекаучуковому гелю [86]. В данном случае, очевидно, происходит образование силоксановых связей между полимером и поверхностными гидроксильными группами наполнителя [25, 87]:



Поверхность аэросила, силикагеля, кварцевого песка и других кремнезёмов часто модифицируют, используя их способность к реакции с различными силанами и силоксанами [70—78, 88—97]. В ИК-спектрах микропористого стекла, кварцевого песка и аэросила, обработанных метилхлорсиланом, появляется интенсивная полоса поглощения  $2965 \text{ см}^{-1}$ , характерная для метильных групп. При нагревании указанных адсорбентов, модифицированных триметилхлорсиланом, в вакууме при  $400^\circ\text{C}$  привитые к поверхности группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  не разрушаются. Интенсивность полосы  $2965 \text{ см}^{-1}$  не уменьшается под действием различных растворителей, а также при кипячении в 0,5%-ном растворе аммиака и при вакуумировании [94] при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Обработка кремнезема (аэросила) аminosиланами также сопровождается прививкой органосилильных групп к поверхности. Доказательством этого являются ИК-спектры обработанных образцов (рис. X.4), в которых появляются полосы валентных колебаний метильных групп. Кроме того, в спектре образца



ристики композиций без силана, содержащие различные наполнители, примерно одинаковы. Причина, очевидно, заключается в том, что бутадиен-стирольный сополимер химически не взаимодействует ни с одним из этих наполнителей. Введение в систему

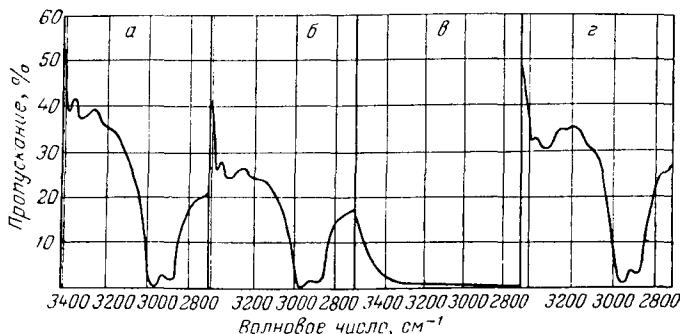


Рис. X.5. ИК-спектры поглощения при сорбции паров метакриловой кислоты на аминоорганосиле [75]:

*a* — исходный аминоорганосил; *б* — после 10 мин контакта с парами метакриловой кислоты; *в* — после 12 ч контакта; *г* — то же после откачки в течение 1,5 ч при 220 °С.

небольших количеств винил-2-метоксисилана изменяет картину. Когда наполнителем является кварц, глинозем и боросиликатное стекло, сопротивление композиции изгибу повышается в 2—3 раза. Винилсилан, содержащий легко гидролизующиеся группы (в данном случае, этокси- и метоксигруппы), химически взаимодействует с поверхностными гидроксильными группами наполнителей силикатной природы. С помощью винильной группы силан связывается с молекулами полимера, содержащими большое количество двойных связей. Так осуществляется химическое сшивание компонентов системы, приводящее к получению высокопрочного материала. Каолин и тальк также имеют гидроксильные группы на поверхности, но их усиливающие свойства выражены слабее, что, очевидно, связано с более низкой механической прочностью

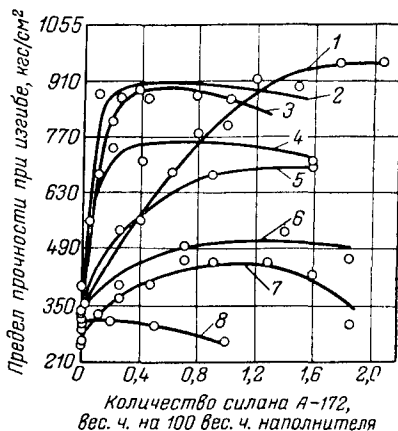
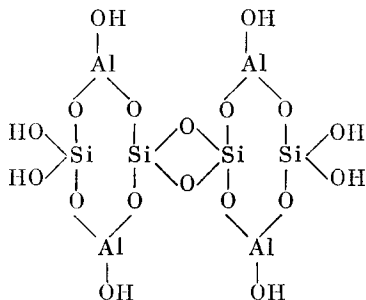


Рис. X.6. Зависимость прочности наполненного бутадиен-стирольного сополимера [79] от количества силана:

1 — окись алюминия; 2 — кварцевый песок с диаметром частиц 17 мкм; 3 — кварцевый песок с диаметром частиц 5 мкм; 4 — порошок боросиликатного стекла; 5 — гидрат окиси алюминия; 6 — каолин; 7 — тальк; 8 — карбонат кальция.

самих частиц наполнителя [79]. На поверхности частиц безводных солей, например на карбонате кальция и сульфате бария, гидроксильные группы отсутствуют, поэтому введение силана неэффективно [79].

Одним из типичных минеральных наполнителей является каолин  $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , структурную формулу которого можно представить так:



Каолин кристаллизуется в моноклинной системе и дает тонкие пластинки — чешуйки, кремнекислородные тетраэдры которых образуют соли [81]. Тонкоизмельченный каолин имеет чешуйки толщиной 0,05 мкм и диаметром 0,3—0,4 мкм [81], но чаще диаметр частиц колеблется от 1 до 10 мкм. Наличие гидроксильных групп на поверхности частиц каолина определяет усиливающие свойства этого наполнителя. Изучение ИК-спектров тонких срезов наполненных каолином каучуков [82] показывает изменение интенсивности полосы поглощения для группы OH ( $3700 \text{ см}^{-1}$ ). Усиливающее действие каолина может быть существенно повышено модификацией его поверхностно-активными веществами [12—14, 123, 124, 83—85], которые должны вступать в химическое взаимодействие с поверхностью минерала. Например, такое поверхностно-активное вещество, как стеариновая кислота, адсорбируется на поверхности каолина только за счет межмолекулярных связей, и усиливающий эффект в данном случае отсутствует. В частности, не наблюдается структурообразования в модельных системах — суспензиях наполнителей в растворах изучаемых полимеров, а также не повышается сопротивление разрыву вулканизатов (рис. X.7, а). Если модификатором является октадециламин (ОДА), химически взаимодействующий с поверхностью наполнителя, проявляется четко выраженный эффект усиления (рис. X.7, а). Весьма любопытно, что замена каолина карбонатом кальция приводит к противоположному результату (рис. X.7, б): в этом случае стеариновая кислота химически связывается с поверхностью наполнителя, образуя ориентированный адсорбционный слой стеарата кальция [12], а ОДА оказывается неспособным к химическому взаимодействию с этим наполнителем.

Поливинилхлорид не усиливается карбонатом кальция, активированным стеариновой кислотой, несмотря на то что слой

стеарата кальция прочно фиксирован на поверхности частиц наполнителя. Для того чтобы вызвать структурообразование в этом случае, пришлось применить хлорированный адсорбционный слой. Замена стеариновой кислоты дихлорстеариновой и

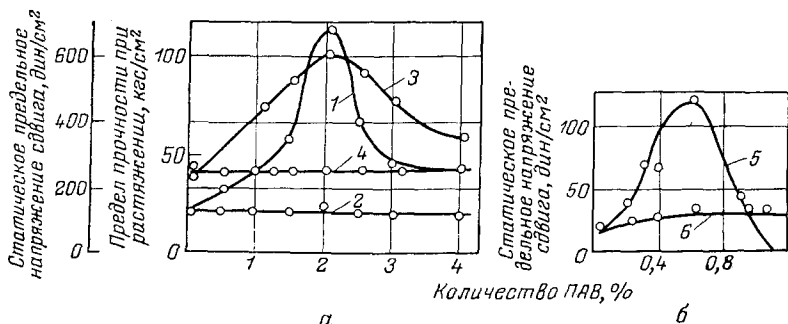


Рис. X.7. Зависимость статического предельного напряжения сдвига (1, 2, 5, 6) и предела прочности при растяжении (3, 4) системы ККС-30 + каолин (а) и ККС-30 + карбонат калия (б) от количества ПАВ:

1, 3, 6 — ОДА; 2, 4, 5 — стеариновая кислота.

хлорпеларгоновой в качестве модификаторов карбоната кальция приводит к заметному повышению структурообразования (рис. X.8). Важно отметить, что структурообразование в модельных системах

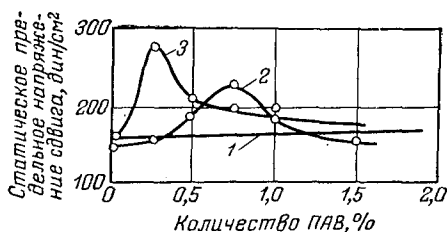


Рис. X.8. Зависимость статического предельного напряжения сдвига от типа поверхностно-активного вещества в системе раствор поливинилхлорида в дихлорэтане — суспензия карбоната кальция [12]: 1 — стеариновая кислота; 2 — дихлорстеариновая кислота; 3 — хлорпеларгоновая кислота.

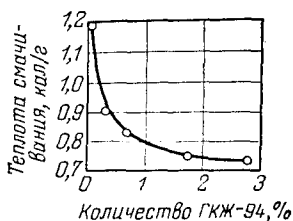


Рис. X.9. Зависимость теплоты смачивания каолина водой [85] от степени гидрофобизации жидкостью ГХЖ-94.

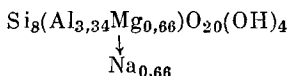
полностью воспроизводит изменение прочностных свойств вулканизатов, так что этот метод оценки усиливающих свойств наполнителя заслуживает внимания [12].

Тепловой эффект взаимодействия каолина с полиметилметакрилатом составляет 2,4 ккал/моль, что объясняется возникновением водородных связей карбонильных групп ПММА с гидроксильными группами каолина [85]. Это приводит к наличию



значительного количества неэкстрагируемого с поверхности каолина малополярными растворителями ПММА. В противоположность этому полистирол экстрагируется с поверхности каолина полностью даже бензолом, что указывает на слабое взаимодействие данного полимера с наполнителем [85]. Гидрофобизация каолина кремнийорганической жидкостью ГКЖ-94 значительно снижает теплоту смачивания (рис. X.9). После такой обработки наполнителя бензол элюирует практически весь ПММА из его композиции с наполнителем [85].

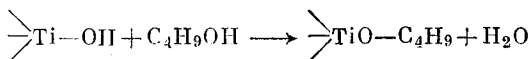
Бентонит принадлежит к алюмокремневым гидратам слоистой структуры и состоит из монтмориллонита (90%) и бейделита. В монтмориллоните избыточный отрицательный заряд алюмокремнийкислородного слоя, вызванный частичной заменой ионов  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ , уравнивается слоем ионообменных катионов, например  $Na^{+}$ :



Слои бентонита чрезвычайно тонки — около  $10 \text{ \AA}$ , но обычно такой дисперсности достигнуть не удается и толщина слоя составляет  $200\text{--}250 \text{ \AA}$ .

Усиливающие свойства бентонита также непосредственно связаны с его химической природой. В частности, бентонит оказывает усиливающее действие на полиметилметакрилат, но является инертным наполнителем для полистирола [83, 84]. Очевидно, между гидроксильными группами поверхности бентонита и кислородными группами полиметилметакрилата образуются водородные связи, и молекулы полимера прочно закрепляются на поверхности частиц наполнителя [83]. От наполненного бентонитом полиметилметакрилата кипячением в бензоле удастся отмыть 80% полимера, а оставшиеся 20% оказываются прочно связанными с наполнителем. Полистирол в аналогичных условиях отмывается полностью [83]. В том, что именно гидроксильные группы поверхности бентонита ответственны за его усиливающее действие по отношению к полиметилметакрилату, убеждают опыты по аминированию бентонита октадециламмоний-ионом [84]. Экранирование поверхности уменьшает доступность гидроксильных групп, и условия для образования водородных связей ухудшаются. Усиливающее действие аминированного бентонита ослабляется [84].

Адсорбционные свойства таких пигментов, как двуокись титана и окись алюминия, во многом определяются химией их поверхности и, в частности, наличием гидроксильных групп [13, 98—109, 119]. Например, было обнаружено, что двуокись титана рутильной модификации хемосорбирует бутиловый спирт:



По такому же механизму происходит взаимодействие двуокиси титана и с кремнийорганическими соединениями (диметилдихлорсиланом, винилтриэтоксисиланом и др.) [98]. Именно на этом основаны методы гидрофобизации двуокиси титана. Легко гидролизующиеся кремнийорганические соединения типа  $\text{RSiX}_3$  или  $\text{R}_2\text{SiX}_2$  (где X — атом хлора, метокси- или этокси- группа и т. д.) образуют на поверхности пигмента тонкую пленку (10—200 Å), химически связанную с субстратом [103].

Сополимер винилхлорида с винилацетатом и метакриловой кислотой [107] имеет с поверхностью  $\text{TiO}_2$  прочную адсорбционную связь. В спектре  $\text{TiO}_2$  с адсорбированным сополимером наблюдается полоса поглощения иона  $\text{COO}^-$  (с максимумом при

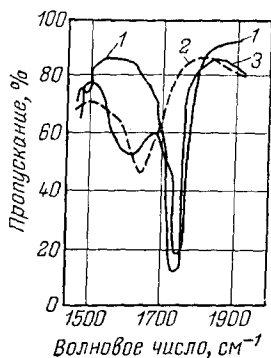


Рис. X.10. ИК-спектры сополимера [107] винилхлорида с винилацетатом и метакриловой кислотой (1), исходной двуокиси титана (2) и двуокиси титана после адсорбции сополимера (3).

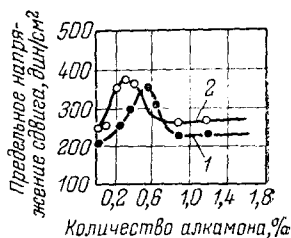
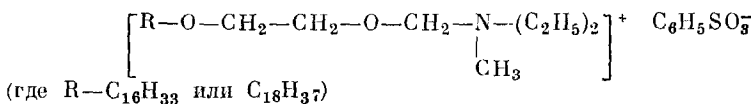


Рис. X.11. Зависимость статического предельного напряжения сдвига суспензии двуокиси титана в толуольном растворе акриламидного сополимера (1) и гидроксилсодержащего акрилового сополимера (2) от степени модификации двуокиси титана алканом [109].

1580  $\text{cm}^{-1}$ ), присущего поверхностным солеобразным соединениям (рис. X.10). Показано [109], что модификация поверхности  $\text{TiO}_2$  алканом



приводит к повышению прочности структуры  $\text{TiO}_2$  в толуольном растворе акриламидного сополимера и гидроксилсодержащего акрилового сополимера (рис. X.11).

На рис. X.12 приведена зависимость предельного напряжения сдвига полиэфира, наполненного двуокисью титана анатазной модификации, от количества алкана и показано, что эта характеристика коррелирует с адгезией пленок к подложкам (стеклу).

В работах [120—123] изучено взаимодействие других минеральных наполнителей [муллита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), барита, окиси

цинка, окиси хрома, доломита] с полимерами и выявлены закономерности, аналогичные рассмотренным выше. Для примера на рис. X.13 приведена зависимость предельного статического напряжения сдвига в суспензии окиси цинка, модифицированной стеариновой кислотой, в перхлорвиниловой смоле от количества модификатора. Аналогичный вид имеет подобная зависимость [123] и для системы перхлорвиниловая смола — суспензия каолина (модификатор — октадециламин), перхлорвиниловая смола — суспензия доломита (модификатор — стеариновая кислота). Обнаружено [123], что прочность пленок, полученных из суспензий

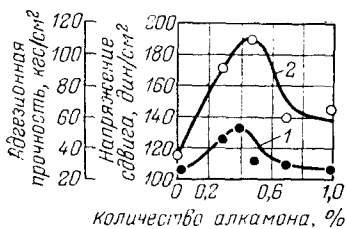


Рис. X.12. Зависимость статического предельного напряжения сдвига в системе полиэфир — анатаз (1) и адгезионной прочности полиэфирных пленок, наполненных анатазом, к стеклу (2) от степени модификации анатаза алкамоном [118].

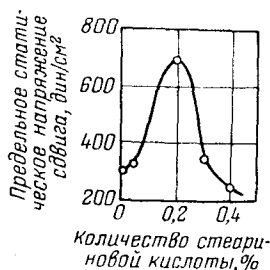


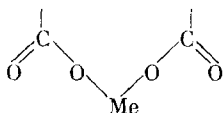
Рис. X.13. Зависимость статического предельного напряжения сдвига суспензии окиси цинка в перхлорвиниловой смоле от степени модификации окиси цинка стеариновой кислотой [123].

с максимальным структурообразованием, также максимальна. Для этих же пленок характерно минимальное значение внутренних напряжений и максимальное значение адгезионной прочности.

Таким образом, для минеральных наполнителей кислотного характера (например, каолина) наиболее эффективными являются модификаторы катионоактивного типа (например, октадециламин), а для наполнителей основного характера (например, окиси цинка) эффективны анионоактивные модификаторы (например, стеариновая кислота). Необходимым условием эффективности модификатора является его способность к хемосорбционному взаимодействию с поверхностью частиц твердой фазы. Лучшими свойствами обладают те покрытия и эмали, в которых наполнители модифицированы оптимальным количеством ПАВ, отвечающим максимуму структурирования модельных суспензий [12—14, 123, 124].

Своеобразной системой адгезив — субстрат можно считать карбоксилсодержащие каучуки в комбинации с окисями и гидроокисями металлов, солями металлов. Как известно, эти вещества вызывают структурирование карбоксилатных каучуков [110—115]. Ненаполненные вулканизаты, получаемые с использованием окис-

лов металлов, не требуют введения наполнителей. В связи с этим возникает вопрос о характере солеобразных связей, образующихся в каучуке и приводящих к таким резким изменениям свойств. Некоторые исследователи считают, что высокая прочность подобных вулканизатов, а также эффект ориентации при растяжении связаны с гетерогенной природой сетки [113—115]. При взаимодействии карбоксильной группы полимера с макрочастицей окиси металла на ее поверхности образуется средняя соль [142]



Контакт между отдельными полимерными макромолекулами осуществляется на поверхности макрочастиц металлического окисла. Кроме того, средние соли, растворимые в каучуке, способствуют образованию межмолекулярных (водородных) связей.

Таким образом, ионные связи в сочетании с водородными обеспечивают создание прочных структур, ответственных за специфические свойства вулканизата, причем водородные связи, возникающие в этой системе, очевидно, весьма прочны, так как ионизированный характер карбоксильной группы обуславливает повышение электроотрицательности карбоксильного кислорода, участвующего в образовании водородной связи с гидроксильной группой соседней молекулы. Но как бы ни была велика роль водородных связей в этой системе, решающее значение, по-видимому, имеет гетерогенное взаимодействие карбоксильных групп с окислами металлов и образованием солевых связей, т. е. химическая реакция между субстратом (окислом металла) и адгезивом (карбоксилсодержащим полимером). Приведенные на рис. X.14 ИК-спектры систем карбоксилсодержащих каучук — окисел металла убедительно доказывают протекание такой химической реакции. Как видно из представленных данных, в ИК-спектре каучука, не содержащего окислов металлов, имеется характерная полоса  $1725\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ , принадлежащая валентным колебаниям карбонильной группы. В ИК-спектре каучука, содержащего 10%  $\text{ZnO}$ , после вулканизации происходят характерные изменения. Это выражается прежде всего в исчезновении полосы карбонильного поглощения ( $1725\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ ) и появлении новой полосы ( $1540\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ ), соответствующей асимметричному валентному колебанию группы  $\text{COO}^-$ . Как известно, подобные изменения происходят при превращении карбоновых кислот в соли [116]. Расчет изменения интенсивности полосы поглощения  $1701\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что карбоксильные группы вступают в реакцию солеобразования более чем на 75%, т. е. практически полностью [117]. Налицо типичный пример интенсивного химического взаимодействия адгезива и субстрата.

В гл. I мы касались вопроса о взаимодействии полимеров с коллоидными металлами и подчеркивали возможность возникновения химических связей в этих системах. Продукты взаимодействия полимеров с коллоидными металлами — металлополимеры — нашли широкое применение [125, 126]. Возможность улучшения механических свойств полимеров при совмещении с коллоидными металлами обусловлена взаимодействием полимеров с поверхностью наполнителя [126, с. 160].

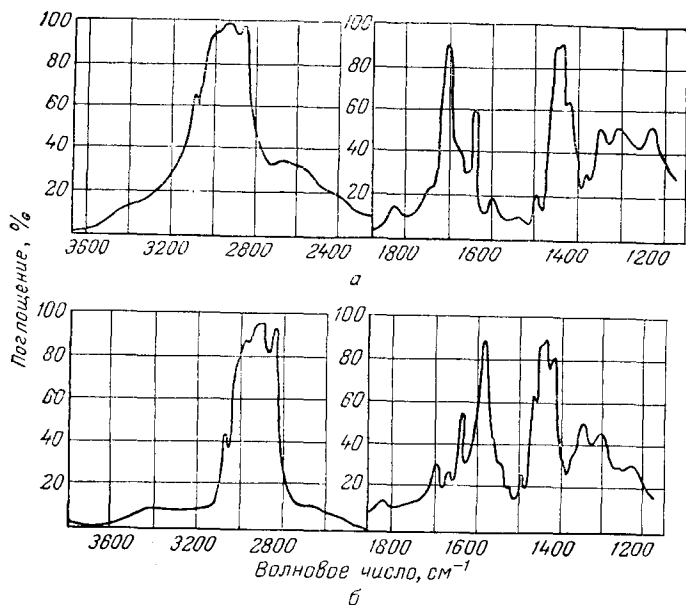
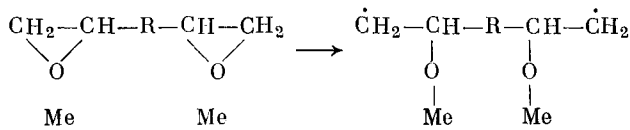


Рис. X.14. ИК-спектр поглощения [117] каучука СКД-1 (5,1% МАК), без добавки (а) и с 10% ZnO (б).

Так, при введении коллоидного металла в эпоксидную смолу может происходить [126] раскрытие эпоксидных циклов по схеме



В ИК-спектре наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения в области  $915 \text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями эпоксидных циклов (рис. X.15).

При нагревании до  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  в термограмме эпоксидной смолы никаких существенных изменений не происходит, а на термограмме смеси смолы с коллоидным свинцом отчетливо виден экзотермический эффект, имеющий максимум при  $253 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. X.16). При

этом происходит полное отверждение смолы [126]. Интенсивное взаимодействие макромолекул эпоксидной смолы с поверхностью частиц металла сопровождается уширением линий резонансного поглощения в спектре ЭПР, что хорошо видно на рис. X.17. Введение в смесь эпоксидной смолы с полисульфидным каучуком коллоидного свинца значительно повышает механические показатели композиции (рис. X.18).

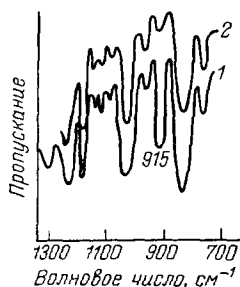


Рис. X.15. ИК-спектры эпоксидной смолы [126], содержащей 14 вес. ч. высокодисперсного свинца до нагревания (1) и после нагревания при 210 °С в течение 45 мин (2).



Рис. X.16. Термограмма [126] чистой эпоксидной смолы (1) и эпоксидной смолы, содержащей 14 вес. ч. высокодисперсного свинца (2).

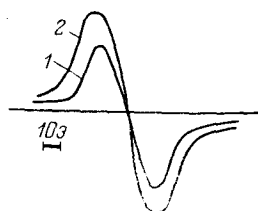
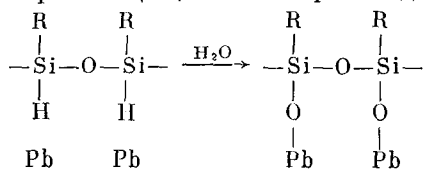


Рис. X.17. Спектры ЭПР [126] смеси эпоксидной смолы с полисульфидным каучуком без свинца (1) и 30% свинца (2).

В случае полиалкилсилоксанов взаимодействие с коллоидным металлом, например свинцом, может происходить по схеме



На образование металлополимера по этой схеме указывает то обстоятельство, что наличие в цепи полимера групп  $\text{>Si-H}$  и  $\text{>Si-OH}$  способствует протеканию реакции [141]. Наличие хемосорбционного взаимодействия полярных групп поликапроамида с поверхностью высокодисперсных частиц различных металлов подтверждается экзотермическим эффектом в области температур 230—240 °С, что видно из термограмм, представленных на рис. X.19.

Не исключено, что взаимодействие частиц коллоидных металлов с полимерами происходит и по другим механизмам. Так, в присутствии следов воды на поверхности коллоидных металлов образуются окислы, и раскрытие эпоксидного цикла протекает не по радикальному механизму. Присутствие следов воды может

оказать влияние и на механизм взаимодействия полиалкилсилоксанов с коллоидным свинцом.

С проблемой получения наполненных систем связаны и другие вопросы. Например, было показано [127—130, 133], что поверхность наполнителя влияет на свойства и структуру значительного объема связующего. Это объясняется тем, что активные функциональные группы поверхности наполнителя принимают участие в процессе отверждения. Кроме того, макромолекулы связующего при взаимодействии с частицами наполнителя изменяют свою конформацию. Слой полимера в зоне контакта с наполнителем

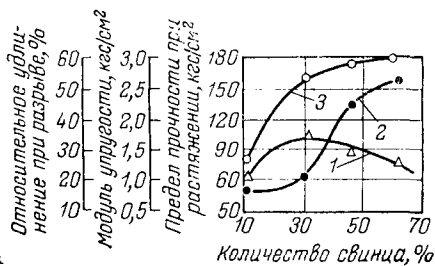


Рис. X.18. Зависимость относительного удлинения при разрыве (1), модуля упругости при растяжении (2) и предела прочности при растяжении (3) системы эпоксидная смола — полисульфидный каучук от содержания высокодисперсного свинца [126].

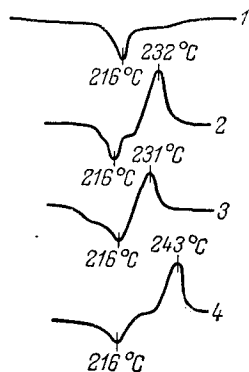


Рис. X.19. Термограммы [126] поликапроамида исходного (1) и содержащего 25% кобальта (2), 25% никеля (3) и 30% железа (4).

отличается плотной упаковкой, наличием надмолекулярных образований и т. д. (см. гл. II). Для наполненных систем «пристенный эффект», т. е. зависимость свойств полимеров от наличия твердой поверхности, выражен особенно четко, так как суммарная поверхность контакта полимер — твердое тело в этих системах чрезвычайно велика. В случае кристаллизующихся полимеров поверхность наполнителя не только является адсорбентом, но и оказывает зародышеобразующее действие, что представляет несомненный интерес [131, 132, 134, 140].

Концентрация внутренних напряжений в наполненных системах на границе раздела полимер — наполнитель также явление достаточно общее, имеющее большое влияние на свойства наполненных систем (см. гл. III). К сожалению, этому вопросу посвящено немного работ. В некоторых исследованиях было показано, что модификация поверхности наполнителей дает возможность изменять внутренние напряжения в наполненных пленках и другие физико-механические свойства [135—138].

1. Липатов Ю. С. Физико-химия наполненных систем. Киев, «Наукова думка», 1967. 234 с.
2. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука. М., «Химия», 1968. 216 с.
3. Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. М., «Химия», 1968. 483 с.
4. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.
5. Талмуд Д. Л. Природа, 1933, № 7, с. 1.
6. Талмуд Д. Л., Бреслер С. Е. Поверхностные явления. М., Гостехтеоретиздат, 1934. 132 с.
7. Weidner C. L., Grosker G. J. *Rubb. Chem. Technol.*, 1960, v. 33, p. 1323.
8. Кошелев Ф. Ф., Климов Н. С. Общая технология резины. М., Госхимиздат, 1958. 480 с.
9. Лукомская А. И. Коллоидн. ж., 1961, т. 23, с. 429.
10. Ребиндер П. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1963, № 8, с. 162.
11. Ренер Дж. В кн.: Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. М., «Химия», 1968, с. 141.
12. Толстая С. Н., Бородина В. Н., Таубман А. Б. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 446.
13. Таубман А. Б., Толстая С. Н., Михайлова С. С. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 356.
14. Бородина В. Н. «Каучук и резина», 1965, № 1, с. 15.
15. Ворюцкий С. С., Раевский В. Г., Ягнятинская С. М. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, т. 9, с. 114; Высокомол. соед., 1966, т. 8, с. 1493; «Каучук и резина», 1964, № 7, с. 16; в кн.: Адгезия и прочность адгезионных соединений. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского. 1968, № 1, с. 50.
16. Раевский В. Г. и др. Высокомол. соед., 1965, т. 7, с. 1504.
17. Ягнятинская С. М. Кандидатская диссертация. МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1966.
18. Pickett A. *Rubb. Plast. Age*, 1964, v. 45, № 10, p. 1175.
19. Stickney P. V., Falb R. D. *Rubb. Chem. Technol.*, 1965, v. 37, p. 1299.
20. Prestridge E. B. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1963, v. 7, p. 27.
21. Муллинз Л. Химия и технол. полимеров, 1960, № 4, с. 41.
22. Watson J. M., Parkinson D. *Ind. Eng. Chem.*, 1955, v. 47, p. 1053.
23. Studebaker M. *Rubb. Chem. Technol.*, 1957, v. 30, p. 1400.
24. Sweitzer C. W., Burgess K. A., Lyon F. *Rubb. World*, 1961, v. 143, № 5, p. 73; *Rubb. Chem. Technol.*, 1961, v. 34, p. 709.
25. Краус Дж. В кн.: Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. М., «Химия», 1968, с. 116.
26. Лежнев Н. Н. и др. «Каучук и резина», 1965, № 9, с. 16.
27. Heckman F. A. *Rubb. Chem. Technol.*, 1964, v. 37, p. 1245.
28. Зув В. П., Михайлов В. В. Производство сажи. М., «Химия», 1965. 318 с.
29. Лежнев Н. Н. и др. ДАН СССР. 1965, т. 160, с. 861.
30. Collins R. L., Ball M. D., Kraus G. J. *Appl. Phys.*, 1959, v. 30, p. 56.
31. Kraus G., Collins R. L. *Rubb. World*, 1958, v. 139, p. 219.
32. Руселев А. В., Козлов Г. А., Лыгин В. И. ЖФХ, 1965, т. 39, с. 1256.
33. Donnet J., Papirer E. *Rev. gén. caout.*, 1965, v. 42, p. 389.
34. Clark G. L., Ecker A. C., Burton R. L. *Ind. Eng. Chem.*, 1949, v. 41, p. 201.
35. Печковская К. А. Свойства сажи и методы их определения. М., Госхимиздат, 1961. 95 с.



36. Rivlin D. Rubb. Chem. Technol., 1963, v. 36, p. 729.
37. Кельцев В. В., Теснер П. А. Сажа — свойства, производство и применение. М., Гостоптехиздат, 1952. 172 с.
38. Киселев А. В. Усп. хим., 1956, т. 25, с. 705; ЖФХ, 1961, т. 35, с. 233.
39. Киселев А. В., Ковалева Н. В., Хопина В. В. ЖФХ, 1964, т. 38, с. 2095.
40. Авгуль Н. Н. В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Под ред. А. В. Киселева. М., изд-во МГУ, 1957, с. 34.
41. Авгуль Н. Н. и др. ДАН СССР, 1953, т. 92, с. 105; 1952, т. 86, с. 95; 1953, т. 89, с. 97.
42. Дубинин М. М., Заверина Е. Д. ДАН СССР, 1953, т. 92, с. 111.
43. Дубинин М. М., Серпинский В. В. ДАН СССР, 1954, т. 99, с. 1033.
44. Киселев А. В., Шикалова И. В. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 374.
45. Бобачева Е. К., Киселев А. В., Эльтеков Ю. А. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 656; «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 2, с. 18.
46. Лежнев Н. Н. и др. «Каучук и резина», 1965, № 2, с. 16.
47. Догадкин Б. А., Скородумова З. В., Фельдштейн М. С. Коллоидн. ж., 1960, т. 22, с. 663.
48. Watson W. F. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1281.
49. Stickney P. B., Falb R. D., Rubb. Chem. Technol., 1964, v. 37, p. 1311.
50. Shaffner E. D., Smith W. R. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 286.
51. Крылова И. А. В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 100.
52. Кулешова И. Д., Толстая С. Н., Таубман А. Б. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 6, с. 19.
53. Twiss D. J. Soc. Chem. Ind., 1925, v. 44, p. 106t.
54. Кузьминский А. С., Любчанская Л. И., Раковский К. С. ДАН СССР, 1968, т. 181, с. 144.
55. Уотсон К. В кн.: Усиление эластомеров. Под ред. Дж. Крауса. М., «Химия», 1968, с. 201.
56. Юрцева Е. С. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 203.
57. Малеев И. И. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 97.
58. Andrews E. H., Walsh A. Proc. Phys. Soc., 1958, v. 72, p. 42; J. Polymer Sci., 1958, v. 23, p. 39.
59. Westlinning H., Butenuth G., Leineweber G. Makromol. Chem., 1961, Bd. 50, № 1, S. 253.
60. Butenuth G. Rubb. Chem. Technol., 1964, v. 37, p. 326.
61. Westlinning H. Kolloid Z., 1966, Bd. 211, № 1, S. 276.
62. Schränkler F. Kaut. u. Gummi, 1961, Bd. 14, № 3, S. 61.
63. Александров А. П., Лазуркин Ю. С. ДАН СССР, 1944, т. 45, с. 308.
64. Бартечев Г. М., Вишницкая Л. А. Коллоидн. ж., 1956, т. 18, с. 185.
65. Ребиндер П. А., Маргаритов В. В. Журн. резин. пром., 1935, т. 12, с. 491.
66. Каменский А. Н. и др. «Механика полимеров», 1967, № 2, с. 291.
67. Липатов Ю. С. и др. Высокомол. соед., 1963, т. 5, с. 290.
68. Липатов Ю. С., Павлюченко Г. М. Высокомол. соед. 1960, т. 2, с. 1564.

69. Соломко В. П. и др. Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 305.
70. Неймарк И. Е., Чуйко А. А., Слнпякова И. Б. Высокотемп. соед., 1961, т. 3, с. 711.
71. Чуйко А. А. и др. «Каучук и резина», 1963, № 6, с. 31.
72. Чуйко А. А., Чуйко Е. А. В кн.: Синтез и физико-химия полимеров. Под ред. К. А. Корнева. Киев, 1964, с. 83.
73. Чуйко А. А. и др. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 903.
74. Гарасенко Ю. Г., Усков И. А., Соломко В. П. Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 86.
75. Тертых В. А. Коллоидн. ж., 1966, т. 28, с. 278.
76. Чуйко А. А. и др. Укр. хим. ж., 1966, т. 32, с. 371.
77. Неймарк И. Е. и др. Изв. вузов. Технология легк. пром., 1962, № 2, с. 60.
78. Grooms M. C., Boggs F. W., Ewart R. H. Kaut. u. Gummi, 1959, Bd. 12, № 7, S. 179.
79. Vanderbilt B. M., Jaguzelski I. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. a. Devel., 1962, v. 1, p. 188.
80. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., Госстройиздат, 1959, 280 с.
81. Вернадский В. И., Курбатов С. М. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. М., Гостехтеоретиздат, 1937. 377 с.
82. Суйто Э., Аракава М. РЖХим, 1965, реф. 9С79; 1964, реф. 15С506.
83. Усков И. А. и др. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 31.
84. Усков И. А. и др. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 94.
85. Усков И. А. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 217.
86. Warrick E., Lauterbur P. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 486.
87. Ratnode W., Wilcock D. J. Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, p. 358.
88. Кротова Н. А., Морозова Л. П. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., изд-во АН СССР, 1964, с. 322.
89. Киселев А. В., Лыгин В. И., Соломонова И. Н. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 324.
90. Кротова Н. А., Морозова Л. П., Дерягин Б. В. ДАН СССР, 1969, т. 129, с. 149.
91. Stöber W., Kolloid Z., 1956, Bd. 149, S. 391.
92. Киселев А. В. Вестн. МГУ, 1961, № 5, с. 29.
93. Галкин Г. А. Коллоидн. ж., 1963, т. 25, с. 129.
94. Голубенкова Л. И. и др. Высокотемп. соед., 1962, т. 4, с. 1354; Пласт. массы, 1966, № 2, с. 27.
95. Тертых В. А., Бурушкина Т. Н., Чуйко А. А. В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев. «Наукова думка», 1965, с. 85.
96. Бабкин Ю. Ю., Киселев А. В., Королев А. Я. ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 373.
97. Киселев В. В., Лыгин В. И. Усп. хим., 1962, т. 31, с. 351.
98. Виноградова Л. М. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1964, № 4, с. 22.
99. Богачева Е. К., Киселев А. В., Эльтеков Ю. А. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 793.
100. Натансон Э. М., Химченко Ю. И., Ульберг Э. Р. В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1965, с. 119.
101. Уваров А. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 7.

102. И с и р и я н А. А., У ш а к о в а Е. В. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 18.
103. Е р м о л а е в а Т. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1961, № 5, с. 46.
104. Б о г а ч е в а Е. К., Н о в и к о в а В. Н., Э л ь т е к о в Ю. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 2, с. 18.
105. Г о л с т а я С. Н., М и х а й л о в С. С., У в а р о в А. В. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 78.
106. Ф р е й д и н А. С. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 82.
107. Э р м а н В. Д. и др. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 100.
108. Г о р д и е н к о В. П., С о л о м к о В. П. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 227.
109. К у л е ш о в а И. Д., Т о л с т а я С. Н., Т а у б м а н А. Б. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1970, № 6, с. 17.
110. В г о w n Н. Р. *Rubb. Chem. Technol.*, 1957, v. 30, p. 1347.
111. В г о w n Н. Р., A n d e r s o n J. E. In: *Handbook of Adhesives*. Ed. by I. Skeist, New York, 1962, p. 255.
112. К о п ы л о в Е. П., Л а з а р я н ц Э. Г., Э п ш т е й н В. Г. *Высокомолекулярное соед.*, 1965, т. 7, с. 5, 23.
113. Д о л г о п л о с к Б. А. и др. «Каучук и резина», 1957, № 3, с. 11.
114. Д о л г о п л о с к Б. А. и др. «Каучук и резина», 1957, № 6, с. 1.
115. П о д д у б н ы й И. Я., Э р е н б у р г П. Г., С т а р о в о й - т о в а Е. И. ДАН СССР, 1958, т. 120, с. 535.
116. Б е л а м и Л. *Инфракрасные спектры молекул*. М., Издательство, 1957. 590 с.
117. К у л ь к о в а А. Б., Н е л ь с о н К. Б. В кн.: *Химические свойства и модификация полимеров*. Под ред. Г. С. Колесникова. М., «Наука», 1964, с. 142.
118. С у х а р е в а Л. А. и др. В кн.: *Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий*. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 157.
119. К а п е в с к а я Е. А. и др. В кн.: *Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий*. Под ред. П. И. Зубова. М., «Наука», 1966, с. 152.
120. Г о р д и е н к о В. П., С о л о м к о В. П. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 227.
121. Г о л с т а я С. Н. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 6, с. 1.
122. А н г а р с к а я Э. Я. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1971, № 4, с. 56.
123. Г о л с т а я С. Н. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1969, № 4, с. 26.
124. Т а у б м а н А. Б. и др. ДАН СССР, 1962, т. 142, с. 407.
125. Н а т а н с о н Э. М. *Коллоидные металлы*. Киев, изд-во АН УССР, 1959. 347 с.
126. Н а т а н с о н Э. М., У л ь б е р г Э. Р. *Коллоидные металлы и металлополимеры*. Киев, «Наукова думка», 1971. 348 с.
127. Т р о с т я н с к а я Е. Б., П о й м а н о в А. М. «Механика полимеров», 1965, № 3, с. 8; 1965, № 5, с. 58.
128. Т р о с т я н с к а я Е. Б., П о й м а н о в А. М., К а з а н - с к и й Ю. П. *Пласт. массы*, 1964, № 8, с. 20.
129. П о й м а н о в А. М. и др. «Механика полимеров», 1969, № 6, с. 1018; 1970, № 1, с. 54.
130. П о й м а н о в А. М. и др. «Механика полимеров», 1968, № 4, с. 677.

131. Я х н и н Е. Д., Е г о р о в Ю. В., Е в к о Э. И. ДАН СССР, 1967, т. 176, с. 385. Высокомол. соед., 1969, т. 11Б, с. 722.
132. А в е р б а х Э. П., Я х н и н Е. Д., Т а у б м а н А. Б. Коллоидн. ж., 1971, т. 33, с. 787.
133. Т а р а с е н к о Ю. Г., У с к о в И. А. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Под ред. Ф. Д. Овчаренко. Киев, «Наукова думка», 1971, № 3, с. 61.
134. Ж а р и н о в а Г. А. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных структур. Под ред. Ф. Д. Овчаренко. Киев, «Наукова думка», 1971, № 3, с. 90.
135. З у б о в П. П. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1963, № 6, с. 28; 1964, № 5, с. 29.
136. С у х а р е в а Л. А., П а т у р о е в В. В., Ж и д е л е в а В. К. Стронг. матер., 1965, № 3, с. 23.
137. С у х а р е в а Л. А. и др. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 3, с. 46.
138. С у х а р е в а Л. А. и др. «Механика полимеров», 1968, № 6, с. 1127.
139. Х и м ч е н к о Ю. П., Р а д к е в и ч Л. С., Н а т а н с о н Э. М. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Под ред. Ф. Д. Овчаренко, Киев, «Наукова думка», 1971, № 3, с. 85.
140. Б у х и н а М. Ф., Д е р б е н е в а А. П., В о д з и н с к а я Н. Л. В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Под ред. Ю. С. Липатова, Киев, «Наукова думка», 1971, с. 233.
141. Т е р т ы х Л. И., У л ь б е р г З. Р., Д е й н е г а Ю. Ф. В кн.: Композиционные полимерные материалы и их применение. Гомель, 1972, № 1, с. 3.
142. Н и к о л а е в а Н. С., Т а р а с о в а З. Н., З а й д е с А. Л. Коллоидн. ж., 1972, т. 34, с. 100.
143. Б е р л и н А. А. Авт. свид. 73019, 1947; Бюлл. изобр. 1950, № 1.
144. Б е р л и н А. А. и др. Химия полисопряженных систем. М., «Химия», 1972. 272 с.

## Г л а в а X I

### ОСНОВНЫЕ ПУТИ НАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Физико-химические закономерности адгезии полимеров, изложенные в первой части монографии, и экспериментальный материал, приведенный во второй части, позволяют выработать единый подход к проблеме адгезии полимеров, теоретической основой которого является молекулярная теория адгезии [1—4]. Таким образом, учитываются физико-химические особенности полимерных адгезивов, закономерности взаимодействий полимер — субстрат и факторы, обуславливающие прочность адгезионного соединения. По существу, это единственно возможная позиция, позволяющая анализировать проблемы адгезии всесторонне, в то время как другие теории адгезии рассматривают частные вопросы: диффузию при формировании адгезионного соединения, реологические эффекты, закономерности деформации и разрушения адгезионных соединений. Эти вопросы, как мы видели, рассматриваются и молекулярной теорией адгезии, но именно как частные вопросы при анализе той или иной стороны проблемы.

Практические рекомендации, вытекающие из анализа приведенного выше материала с позиций молекулярной теории адгезии, сводятся к следующему. Для направленного воздействия на адгезионную прочность необходимо, во-первых, выбрать оптимальный тип адгезива для данного субстрата и заданных условий эксплуатации адгезионного соединения; во-вторых, подготовить поверхность субстрата к нанесению адгезива; в-третьих, выбрать оптимальные условия формирования адгезионного соединения. Наконец, часто приходится выбирать оптимальную форму и размеры адгезионного соединения, допустимые пределы нагружения, т. е. решать вопросы, связанные с механикой адгезионного соединения. Подготовка поверхности субстрата включает, естественно, не только ее очистку, но зачастую и модификацию, причем модификация может заключаться в окислении поверхности для повышения ее полярности, в прививке на поверхность соответствующих мономеров, в обработке поверхностно-активными веществами и т. д. Выбор оптимального адгезива для данного субстрата также может быть решен по-разному: изменением дозировки компонентов с активными функциональными группами, введением специальных добавок (с учетом особенности применяемого субстрата), введением в адгезив пластификаторов, подбором растворителя и т. д. Кроме того, выбирая оптимальный тип адгезива, следует постоянно иметь в виду когезионную прочность адгезива. Часто достижение интенсивного взаимодействия адгезива с субстратом и создание возможно более прочного адгезива достигаются компромиссным путем, так как эти проблемы оказываются трудно совместимыми.

Выбор оптимального типа адгезива для данного субстрата и данных условий работы адгезионного соединения является, по существу, ключевым условием создания адгезионного соединения. С анализа этой проблемы мы начнем рассмотрение методов направленного регулирования прочности адгезионных соединений.

### Выбор оптимального типа адгезива. Модификация адгезива

Взаимодействие функциональных групп адгезива и субстрата изучено достаточно подробно, однако оптимальное содержание активных групп в адгезиве зачастую подбирают эмпирически, так как в большинстве случаев отсутствует пропорциональность между адгезионной прочностью и содержанием в адгезиве функциональных групп. Эта зависимость часто имеет экстремальный характер. С увеличением содержания функциональных групп адгезионная прочность, достигнув определенного предела, перестает возрастать, и даже начинает снижаться. Последнее обстоятельство связано, очевидно, с уменьшением подвижности макромолекул адгезива, возрастанием их жесткости и трудностью достигнуть наиболее выгодные положения относительно активных

центров поверхности субстрата. Поэтому приходится экспериментально подбирать для каждой системы адгезив с оптимальным содержанием функциональных групп. Это сложная и кропотливая работа, но она приводит к созданию высокопрочных адгезионных систем. Выше были приведены многочисленные примеры подбора оптимального содержания функциональных групп в адгезивах и показано, насколько эффективным оказывается иногда даже незначительное изменение числа тех или иных групп. Так, вводя в полимеры акрилового и метакрилового рядов карбоксильные, гидроксильные, нитрильные, амидные и эпоксидные группы, удалось получить материалы, имеющие высокую адгезию к различным субстратам (металлам, стеклу, дереву) [100—106]. Небольшого содержания гидроксильных групп в клеевой композиции оказалось достаточно для того, чтобы предел прочности при сдвиге склеенного дуралюмина повысился на один порядок.

В резинокордных системах наблюдается аналогичная зависимость [107, 108]. Высокая прочность связи в этих системах достигается с помощью латексов на основе полимеров (или сополимеров), содержащих активные функциональные группы: карбоксильные, гидроксильные, пиридиновые и другие, способные к взаимодействию с поверхностью одного или обоих субстратов данной системы. Путем хлорирования полиэтилена можно существенно повысить его адгезию к целлофану [109].

При соединении двух различных субстратов адгезив должен быть дифильным, т. е. иметь сродство к обоим субстратам. Поэтому дифильные адгезивы должны содержать различные по полярности и реакционной способности группы. Например, повышение влагостойкости двуслойного материала на основе целлофана и полиэтилена достигается с помощью меламиноформальдегидной смолы, способной к взаимодействию как с гидроксильными группами целлюлозы, так и с кислородсодержащими группами окисленной поверхности полиэтилена [110]. Для создания прочного резино-тканевого каркаса шины также применяются дифильные адгезивы (пропиточные составы): они имеют высокую адгезию и к полярным полимерам волокон и к слабополярным эластомерам, входящим в состав резиновой смеси. Необходимость соединять два материала с резко различными свойствами возникает при производстве стеклопластиков. И в этом случае применяют дифильные соединения, являющиеся, по существу, адгезивами аппретуры. Наиболее высокие показатели прочностных свойств имеют стеклопластики, в которых в качестве аппретов применяют соединения, способные химически взаимодействовать как с поверхностью стекла, так и с функциональными группами полимерных связующих. Ориентированный монослой стеариновой кислоты, повышающий адгезию неполярного полимера (полиэтилена) к металлу, — также своеобразный дифильный адгезив. При креплении резин к металлам применяют клеи, обладающие высокой адгезией к обоим

соединяемым материалам. Резину с кожей склеивают каучуковыми клеями, содержащими добавки, способные обеспечить адгезию к коже.

Иногда необходимые для взаимодействия с поверхностью субстрата функциональные группы вводят в адгезив путем модификации. Инертный адгезив модифицируют окислением или введением в его состав активных добавок. Особенно эффективной оказывается модификация адгезива прививкой. На рис. XI.1

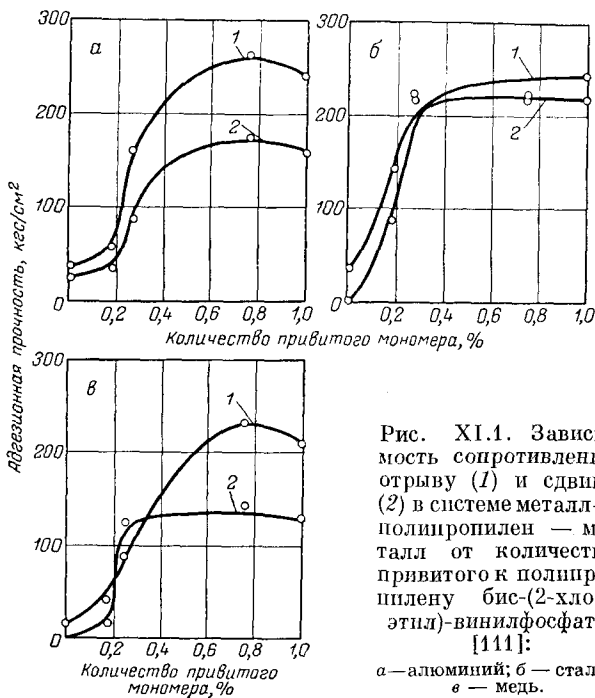


Рис. XI.1. Зависимость сопротивления отрыву (1) и сдвигу (2) в системе металл — полипропилен — металл от количества привитого к полипропилену бис-(2-хлорэтил)-винилфосфата [111]:

а — алюминий; б — сталь; в — медь.

показано, как изменяется сопротивление отрыву и сдвигу в системе полипропилен — металл в зависимости от количества привитого к полипропилену бис(2-хлорэтил)-винилфосфоната. Прививка осуществлялась на порошкообразном полипропилене. Необходимо подчеркнуть, что прочностные свойства полимера при этом практически не изменялись, поэтому резкое повышение адгезии следует объяснить влиянием химической природы модифицированного полимера. Важно, чтобы оплавление порошкообразного модифицированного полипропилена производилось непосредственно на металле. В этом случае звенья привитого мономера, по мнению авторов [111], получают возможность в процессе плавления полимера реагировать с поверхностью субстрата. При нанесении на металл расплавленного модифицированного полипропилена концентрация активных групп на поверхности

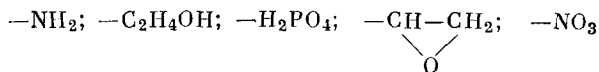
раздела оказывается значительно меньше и эффект повышения адгезии существенно снижается. Влияние на адгезию вида и количества прививаемых на поверхность полипропилена мономеров весьма специфично. Однако можно отметить общую тенденцию: наиболее активны мономеры, имеющие функциональные группы с акцепторными свойствами. Анализ данных табл. XI.1 убеждает в этом. Авторы [111] полагают, что между модифицированным [например, бис(2-хлорэтилвинил)-фосфатом] полипропиленом и металлом происходит хемосорбционное взаимодействие с образованием координационных или ионных связей.

Таблица XI.1. Зависимость сопротивления отрыву в системе металл — полипропилен — металл от типа прививаемого \* к полипропилену мономера [105]

Прививаемый мономер	Сопротивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>		
	алюминий	сталь	медь
Полипропилен исходный	21	42	7
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$	98	105	98
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}(\text{OH})_2$	84	140	91
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	84	77	70
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	45	105	38
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	63	56	21
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	35	84	49

\* Доза излучения 1 Мрад.

Эффективность модификации полимера прививкой показана в работе [146], в которой исследовали зависимости усилия расслаивания в системе полиэтилен — алюминиевая фольга от количества и типа прививаемого к полиэтилену модификатора. Полиэтилен модифицировали прививкой групп



Сопротивление расслаиванию изменялось по кривой с четко выраженным максимумом; в точке максимума адгезионная прочность возрастает в приведенной последовательности, и в случае прививки  $-\text{CH}-\text{CH}_2$  в 2 с лишним раза превосходила адгезионную



прочность исходного образца.



Подобные примеры [111, 129, 146] убеждают в решающем влиянии процессов, протекающих на границе раздела фаз, на прочность адгезионных соединений. Возникает вопрос, какие виды взаимодействия на границе раздела адгезив — субстрат более предпочтительны.

Наличие у адгезива и субстрата групп, способных к образованию водородных связей, комплексов с переносом зарядов, ион-дипольных и других взаимодействий, еще не означает, что в этой системе может быть легко достигнута высокая адгезионная прочность. Число функциональных групп адгезива и субстрата, вступивших во взаимодействие, лишь косвенным образом связано с их общим количеством, а иногда эта связь вообще отсутствует. На первый план выступает вопрос о взаимном соответствии структурных параметров адгезива и субстрата, о доступности функциональных групп соединяемых материалов. Химическая инертность таких материалов, как полиэтилентерефталат, полипиромеллитимид и политетрафторэтилен, также связана, очевидно, в первую очередь со стерическими факторами. В большинстве случаев значительная часть функциональных групп на поверхности раздела адгезив — субстрат по тем или иным причинам не участвует во взаимодействии. Поэтому каждое молекулярное взаимодействие функциональных групп на границе раздела фаз «на учете». Нужно стараться не допускать уменьшения числа этих взаимодействий.

Итак, мы видим, что вопрос о взаимодействии функциональных групп адгезивов с соответствующими группами поверхности субстратов достаточно сложен и требует индивидуального подхода при анализе каждой конкретной системы. Следует учитывать не только наличие и тип функциональных групп в макромолекулах адгезива, но и пространственное строение полимера, длину и гибкость макромолекул, характер и прочность надмолекулярных образований.

Говоря о молекулярном взаимодействии на границе раздела адгезив — субстрат, следует подчеркнуть, что функциональные группы контактирующих фаз не равноценны с точки зрения их вклада в адгезионную прочность. Предпочтение следует отдавать полярным группам с подвижным атомом водорода или легко реагирующими с группами, содержащими подвижный атом водорода, а также группам, имеющим гетероатомы с необобщенными электронами. Примеры, приведенные выше, подтверждают это обстоятельство: гидроксильные, карбоксильные, эпоксидные, изоциановые, винилпиридиновые и нитрильные группы, находясь в молекулах адгезива или на поверхности субстрата, могут обеспечить высокую адгезионную прочность. Можно предполагать, что высокой адгезии к металлам удастся достичь, вводя в состав покрытий и клеев компоненты с хелатоформными группами [112], а также различными электроноакцепторными группами. Определенного эффекта следует ожидать от полимеров с системой

сопряженных связей. Например, можно представить себе полимерный адгезив из гибких макромолекул, имеющих боковые звенья с системой  $\pi$ -сопряжений, в частности на основе ароматических циклов. С увеличением длины цепи эффект сопряжения и электронное сродство увеличиваются, а ионизационный потенциал падает. Подобные адгезивы могли бы оказаться универсальными, так как они могут выступать и в роли акцепторов, и в роли доноров электронов.

При химическом взаимодействии на границе раздела адгезив — субстрат наибольшего эффекта следует ожидать тогда, когда процесс протекает с низкой энергией активации [113]. Чем меньше энергия активации, тем большее число связей возникнет на единице поверхности раздела адгезив — субстрат. Последнее обстоятельство чрезвычайно важно именно для случая адгезионной связи, так как при этом установление молекулярных контактов затруднено. К числу процессов, протекающих с низкими энергиями активации, относятся реакции образования комплексов с переносом заряда (КПЗ). Образование КПЗ в полимерах может происходить более интенсивно, чем в соответствующих низкомолекулярных соединениях. Кроме того, эти процессы протекают без выделения побочных продуктов, что также чрезвычайно важно для достижения высокой адгезионной прочности.

Адгезионные соединения в процессе эксплуатации могут подвергаться действию высоких температур, растворителей, влаги, ионизирующих излучений и других факторов. Для обеспечения устойчивости к этим воздействиям целесообразно создавать химические связи между молекулами адгезива и субстрата. Даже дальнедействующие электростатические силы, обусловленные взаимным притяжением обкладок двойного электрического слоя, в некоторых случаях не могут конкурировать с химическими связями. Например, в среде с высокой диэлектрической проницаемостью притяжение обкладок двойного электрического слоя может значительно снизиться, а химические связи не нарушаются.

### Подготовка поверхности субстрата.

#### Модификация субстрата

Важнейшим способом направленного регулирования прочности адгезионного соединения является, несомненно, подготовка поверхности субстрата. Прежде всего следует указать на такую из основных мер, как очистка поверхности перед нанесением адгезива. Особенно велико значение чистоты поверхности для материалов с высокой поверхностной энергией — металлов, стекол. Способность этих субстратов адсорбировать пары и газы, а также загрязняться маслами общеизвестна. Поверхности полимерных субстратов менее адсорбционноспособны, но вопросы чистоты применительно к ним также актуальны. Некоторые из этих материалов подвержены влиянию кислорода, озона, влаги, различных

атмосферных воздействий. Кроме того, поверхность полимерных субстратов оказывается загрязненной низкомолекулярными фракциями полимера, мономерами, различными ингредиентами, входящими в состав полимеризационной смеси или полимерной композиции. Существенное влияние на прочность адгезионного соединения могут оказать вещества, выделяющиеся в процессе установления адгезионной связи. Это могут быть побочные продукты, образующиеся при химических реакциях, пары растворителя, газообразные вещества, выделяющиеся из субстрата при повышении температуры. Скапливаясь на границе раздела, эти вещества нарушают контакт между адгезивом и субстратом и вызывают снижение адгезионной прочности.

Подобные вещества могут образовать зону, показатели механических свойств в которой оказываются низкими; в результате резко ухудшается адгезионная прочность. Поэтому удаление подобных «слабых слоев» — один из эффективных способов повышения адгезионной прочности [148]. Следует упомянуть о таких операциях, как удаление замазливателей с поверхности стеклянного волокна при производстве стеклопластиков и очистка поверхности металлов перед склеиванием и нанесением покрытий. В этой связи напомним также о влиянии авиважных препаратов на прочность связи в резинотканевых системах. Считают, что повышение адгезии к полиэтилену после обработки его поверхности пламенем, коронным разрядом или окислителями обусловлено не только появлением на поверхности активных функциональных групп, но и удалением различных загрязнений, создающих ослабленную зону [110, 132, 148].

Одним из распространенных методов подготовки поверхности субстрата является создание искусственного микрорельефа, придание шероховатости гладкой поверхности. В шинной, обувной промышленности, в различных отраслях резинотехнической промышленности важнейшей технологической операцией для достижения необходимой прочности связи является предварительная механическая обработка — шероховка поверхности резины. Механическую обработку поверхности проводят также при склеивании металлов и нанесении на поверхность металлов покрытий. Различными способами — шлифованием, зашкуриванием, опескоструиванием, травлением можно значительно повысить показатель доступности поверхности и, таким образом, адгезионную прочность. Увеличивая шероховатость поверхности субстрата, можно иногда достичь лучшего растекания жидкого адгезива. Но очевидно, что значение механического заклинивания, даже при склеивании пористых субстратов, далеко не самое главное. Если увеличение площади соприкосновения адгезива с субстратом не сопровождается изменением природы поверхности и не отражается на характере сил, возникающих между молекулами адгезива и субстрата, повышение адгезии может быть относительно невелико. Механическая обработка поверхности субстрата ока-

зывается весьма эффективным методом повышения адгезионной прочности, если сопровождается удалением с поверхности загрязнений и примесей. Например, при шероховке поверхности вулканизата перед склеиванием основная цель, очевидно, не увеличение возможной поверхности контакта, а удаление поверхностного окисленного слоя резины.

Имеется много методов модификации поверхности субстрата. Поверхность малоактивных субстратов, например таких, как полиэтилен, полипропилен, фторопласт, для повышения адгезии подвергают окислению [5—15, 64, 67], действию электрических разрядов [7—11, 16—26, 52—61, 68, 130, 133, 134], пламени [9—11, 17, 19, 27, 66], ультрафиолетового света [7, 11, 28, 63, 137], газообразного хлора [7, 11, 29, 30], ионизирующего излучения [7, 8, 10, 31, 32], а также действию некоторых других агентов [33—35, 62, 65, 131, 143, 144]. Природа процессов, протекающих при этих видах обработки, различна. Так, под действием галогенов, галогенводородов, органических галогенсодержащих соединений происходит прививка к поверхности субстрата, главным образом по двойным связям. Воздействие на поверхность субстрата электрического поля, ионизирующего излучения, ультрафиолетового света сопровождается деструкцией макромолекул, их окислением и образованием на поверхности функциональных групп, что можно обнаружить, например, по ИК-спектрам [5, 37—40]. Перечисленные методы модификации поверхности инертных субстратов — это по существу методы повышения поверхностной энергии. Напомним, что необходимым условием смачивания поверхности субстрата адгезивом является соблюдение неравенства

$$\gamma_{\text{субстрат}} > \gamma_{\text{адгезив}}$$

Для самопроизвольного растекания адгезива по поверхности субстрата необходимо:

$$\gamma_{\text{субстрат}} > \gamma_{\text{адгезив}} + \gamma_{\text{адгезив/субстрат}}$$

Поверхностное натяжение инертных субстратов невелико, и поэтому выполнение неравенств затруднительно. Повышение поверхностной энергии субстрата в тех случаях, когда  $\gamma_{\text{субстрат}} < \gamma_{\text{адгезив}}$  должно способствовать улучшению смачивания, улучшать молекулярный контакт и в итоге увеличивать адгезионную прочность.

Возможно, что некоторые из перечисленных методов модификации поверхности инертных субстратов приводят к дополнительному структурированию приповерхностного слоя субстрата и, следовательно, повышению его когезионной прочности, что, в свою очередь, обуславливает повышение прочности адгезионного соединения.

Наиболее распространенным методом модификации поверхности полиолефинов является обработка пламенем газовой горелки.

Чем выше температура пламени, тем быстрее и эффективнее обработка. При такой обработке на поверхности полимера в результате окисления образуются полярные группы, которые способствуют повышению взаимодействия с адгезивом или покрытием. Интересен описанный недавно метод модификации поверхности полимеров с помощью плазменной форсунки [24]. Он имеет существенные преимущества перед методом обработки коронным разрядом в электрическом поле. Коронный разряд концентрируется на дефектах полимерного образца (микроскопических порах, отверстиях, включениях электропроводящих примесей) и увеличивает их в результате пробоя. При обработке плазменной форсункой разряд происходит на некотором удалении от обрабатываемого образца и не разрушает поверхность.

При обработке в электрическом поле в воздушном пространстве между электродами возникает коронный (тихий) разряд, что сопровождается появлением озона, окисляющего поверхность пленки. Ионизирующие излучения кислород и озон, присутствующие на поверхности полимера, окисляют его; образуются карбонильные, карбоксильные и гидроксильные группы.

Эффективным и простым методом обработки полиэтилена является воздействие на него озоном, некоторыми кислотами и окислителями. Показано, что из минеральных кислот и окислителей (олеум, хромовая смесь, гипохлорит натрия, перекись водорода) наиболее сильно действует олеум, содержащий 40—60%  $SO_3$ , и хромовые смеси различного состава [36]. После обработки полиэтилен хорошо смачивается водой и другими полярными жидкостями и прочно склеивается полярными клеями. Измерение сопротивления сдвигу клеевых соединений полиэтилена и дуралюмина [15, 36], полученных с применением клея ПУ-2 (на основе полиуретана), показывает, что прочность связи резко возрастает:

	Сопротивле- ние сдвигу, кгс/см <sup>2</sup>
Контрольный образец . . . . .	1
Образец, обработанный олеумом	
40% . . . . .	75
60% . . . . .	74
Образец, обработанный хромовой смесью . . . . .	90

Поверхность модифицированного полиэтилена неоднократно изучали спектроскопическим методом [5, 15, 37—40]. В частности, было обнаружено [5, 15] (рис. XI.2), что при окислении поверхности значительно увеличивается интенсивность полос, характерных для карбонильных ( $1670—1680\text{ см}^{-1}$ ), спиртовых и эфирных ( $1020—1070\text{ см}^{-1}$ ), а также гидроксильных ( $3400\text{ см}^{-1}$ ) групп. Одновременно возрастает адгезия полиэтилена к целлофану [5] (рис. XI.3).

Модификация поверхности полиэтилена фотохимическим хлорированием также приводит к значительному повышению адгезии к нему полярных полимеров [7]. В результате химического хлорирования происходит замещение атомов водорода в цепи и присоединение хлора по двойным связям.

Поверхность полиэтилена обрабатывали также надуксусной кислотой [5]. В этом случае



Рис. XI.2. ИК-спектры [5] неокисленного полиэтилена (1), полиэтилена, окисленного надуксусной кислотой (2), полиэтилена, окисленного хромовой смесью (3).

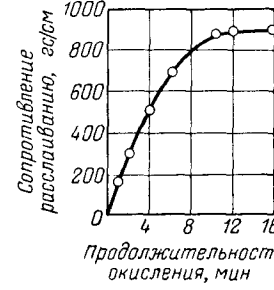


Рис. XI.3. Зависимость прочности связи полиэтилена с целлофаном от продолжительности окисления хромовой смесью поверхности полиэтилена [5].

сопротивление расслаиванию в системе полиэтилен — целлофан сильно возросло:

	Соппротивле- ние расслаива- нию, гс/см
Полиэтилен необработанный . . . . .	0
Полиэтилен, обработанный хромовой смесью . . . . .	900
Полиэтилен, обработанный надуксусной кислотой	2000

Эффективна обработка поверхности полиэтилена и других инертных полиолефинов окислителями. В частности, так удалось повысить адгезию полиэтилена к металлу [41, 42]. Адгезионная прочность в системе полиэтилен — целлофан может быть существенно повышена в результате интенсивной тепловой обработки полиэтиленовой пленки [43, 44] (рис. XI.4). При температуре экструзии (220—250 °C и выше) наблюдается резкое возрастание адгезионной прочности. Механизм взаимодействия на границе раздела адгезив — субстрат в этом случае обусловлен, очевидно, образованием водородных связей между гидроксильными группами целлофана и кислородсодержащими группами окисленного полиэтилена.

Адгезия к политетрафторэтилену без соответствующей обработки его поверхности вообще невозможна. Обработка поверхности политетрафторэтилена в большинстве случаев основана на способности щелочных и щелочноземельных металлов химически взаимодействовать с ним. Например, широко применяют обработку раствором металлического натрия в жидком аммиаке [45—49]. Натрий взаимодействует с полимером, выделяется фторид натрия, и в цепи полимера возникают двойные связи. В ИК-спектрах модифицированного политетрафторэтилена обнаружены полосы, характерные для двойных связей, сопряженных двойных связей, а также для группы  $\text{C}=\text{N}_2$  и  $\text{C}=\text{N}_3$  [50].

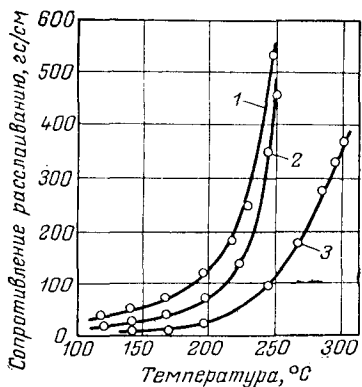


Рис. XI.4. Зависимость прочности связи от температуры экструзии полиэтилена в системе полиэтилен — целлофан [44]:

1 — целлофан, модифицированный раствором смолы без глицирина; 2 — то же с глицирином; 3 — промышленный целлофан (12% глицирина).

и нафталином. Обработанный так полимер окрашивается в серо-коричневый цвет. По способности склеиваться полимер не уступает обработанному раствором натрия в аммиаке, но, поскольку технология обработки нафталином и натрием в тетрагидрофуране проще, чем в аммиачном, ей следует отдать предпочтение.

Обработка поверхности политетрафторэтилена расплавленным ацетатом калия или вообще алкоксипроизводными металлов I, II и III групп периодической системы [36, 47, 50, 121] также эффективно повышает прочность связи. В ИК-спектре полимера, обработанного ацетатом калия, наблюдается интенсивная полоса поглощения, соответствующая сопряженным двойным связям, а также полоса поглощения, соответствующая карбонильным группам [50]. Наличие этих групп связано, по-видимому, с реакцией нуклеофильного замещения атома фтора на ацетокси-группы [36, 50].

Возможен и иной механизм реакции. Ацетат калия при повы-

шенной температуре разлагается, и выделившийся калий взаимодействует с полимером, отрывая атомы фтора. Это подтверждается [47] потемнением поверхности полимера после обработки расплавленным ацетатом калия вследствие образования на ней системы сопряженных двойных связей. Реакция модификации ацетатом калия протекает достаточно быстро и приводит к резкому возрастанию адгезии к политетрафторэтилену клеев, содержащих активные функциональные группы (табл. XI.2).

Таблица XI.2. Зависимость прочности связи полярных клеев с политетрафторэтиленом от продолжительности обработки его поверхности ацетатом калия [36]

Продолжительность обработки, с	Сопротивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>		Продолжительность обработки, с	Сопротивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>	
	клей ПУ-2	клей ВС-350 *		клей ПУ-2	клей ВС-350 *
0	Не склеивается	Не склеивается	180	104	98
			240	94	98
5	То же	То же	480	111	110
10	»	»	600	109	111
30	84	53			
60	107	110			

\* На основе поливинилацетата, аллюксисилана и фенолоформальдегиднофурфурольной смолы.

Известен метод модификации политетрафторэтилена дифенилдиоксановым комплексом калия [69] в течение 1 ч при 50—60 °С. Обработанный полимер приобретает способность склеиваться с различными металлами, полиэтиленом, аминопластиками, текстолитом и другими материалами с помощью различных клеев. Наилучшие результаты [69] достигаются с полиуретановым клеем ПУ-2 (сопротивление сдвигу около 130 кгс/см<sup>2</sup>).

Кроме описанных методов модификации поверхности политетрафторэтилена существуют и другие [46, 48, 135]. Например, поверхность политетрафторэтилена подвергают действию радиации в присутствии мономера, который полимеризуется на поверхности полимера, создавая покрытие, к которому затем легче подобрать подходящий адгезив [46, 48].

Политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) по химической инертности уступает политетрафторэтилену, но все же обладает очень высокой стойкостью к действию кислот, окислителей, перекисей и щелочей. Адгезия полимеров к необработанному политрифторхлорэтилену — невысокая. Активация поверхности проводится главным образом аминами [46]. Обработка поверхности политрифторхлорэтилена аминоаллилметакрилатом, получают возможность приклеивать к такой поверхности полиакрилаты [46].



Обработка фторопласта-3 расплавом ацетата калия также резко повышает адгезию к полярным клеям (рис. XI.5). Описаны методы обработки поверхности полиформальдегида, полиамида, полиэтилентерефталата и других полимеров [70—72], приводящие к существенному повышению адгезии различных клеев к таким субстратам.

Получил широкое распространение метод повышения адгезии клеев к вулканизированному резинам, заключающийся в химической модификации поверхности резины. Например, обработка поверхности резины концентрированными минеральными кислотами

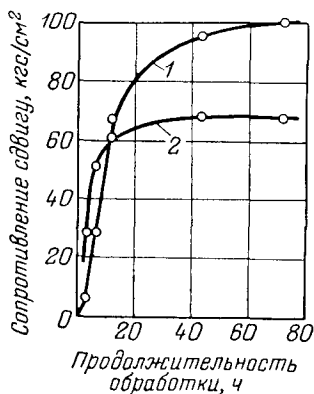


Рис. XI.5. Зависимость сопротивления сдвигу от продолжительности обработки поверхности фторопласта в системе сталь — клей — фторопласт [36]:

1 — клей на основе полиуретанов (ПУ-2);  
2 — клей на основе фенолоформальдегидной смолы (ВК-32-200).

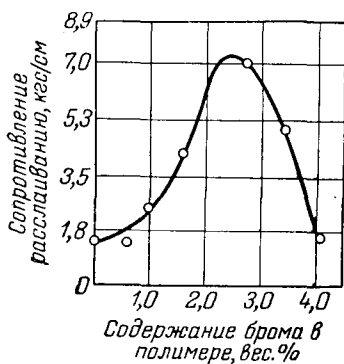


Рис. XI.6. Зависимость сопротивления расслаиванию от содержания брома в клеевой прослойке из бромбутилкаучука в системе бутил — каучук — клей НК [80].

придает ей способность склеиваться адгезивами на основе фурурольных смол [73]. В кожевенно-обувной промышленности распространен аналогичный метод, заключающийся в модификации поверхности резины серной кислотой [74, 75]. Кроме кислот применяют окислители (хлорную воду, перекись водорода, перманганат калия, бромную воду, раствор иода), газообразный хлор и надкислоты [76—78].

Большие трудности возникают при получении многослойных резиновых изделий из резин, изготовленных на основе полимеров разной степени ненасыщенности. Примером может служить крепление бутилкаучука к другим полимерам. Для повышения адгезии бутилкаучука к другим полимерам [79—82] наибольший интерес представляют методы галогенирования. Бромированный бутилкаучук, например, имеет высокую адгезию к самым различным каучукам [80], в частности к бутилкаучуку. И в этом случае

можно обнаружить экстремальную зависимость адгезионной прочности от числа функциональных групп в полимере (рис. XI.6).

Окисление поверхности гуттаперчи концентрированной серной кислотой резко повышает адгезию к ней перхлорвинила [77]. Прочность связи перхлорвинила с поверхностью необработанной гуттаперчи составляла  $0,126 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>2</sup>, после обработки —  $3,98 \times 10^4$  эрг/см<sup>2</sup>, причем после обработки серной кислотой число двойных связей в молекулах гуттаперчи уменьшилось и одновременно появились карбонильные группы.

Несомненный интерес представляет так называемый ионный способ галогенирования поверхности резин [145]. При этом наряду с присоединением по двойным связям протекают реакции замещения водорода в метильной группе и даже в фенильном кольце, что обеспечивает высокую степень модификации поверхности. Этот метод позволяет проводить хлорирование, бромирование и иодирование поверхности.

Адгезионные свойства субстратов могут быть изменены путем прививки. Этот метод применяется для различных волокон [123—128, 136] и инертных полимеров [46, 48]. Прививку осуществляют с помощью источников высокой энергии или в электрическом поле.

Широко распространена модификация металлов [83—91; 92, с. 121; 93—95; 116—118; 140—142] оксидированием, фосфатированием, обработкой нафтенатами. В частности, известен такой способ подготовки алюминия, как анодирование — электрохимическая обработка, в результате которой на поверхности появляется окисная пленка [83]. Пленка состоит из плотноупакованных ячеек в виде гексагональных призм, направленных по нормали к поверхности ее роста. Диаметр пор в пленках составляет в среднем  $125 \text{ \AA}$ .

Оксидирование поверхности железа [84] проводят в условиях, способствующих образованию только  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Специальной обработкой медной подложки добиваются образования на поверхности тонкого слоя черной окиси меди; при этом адгезия к меди электроизоляционных покрытий (политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена, винилиденфторида) возрастает [85].

Кроме создания на поверхности металла окисных пленок определенной структуры для повышения прочности связи используют другие методы, например фосфатирование [86—89]. Фосфатные покрытия получают, обрабатывая поверхность металлов растворами однозамещенных солей ортофосфорной кислоты. Образуются пленки фосфатов металлов, имеющие кристаллическую структуру и отличающиеся большой пористостью. Например, прочность крепления резины к металлу в результате фосфатирования возрастает в 1,5—2 раза [90—91].

Нанесение на поверхность субстрата адсорбционных слоев и применение поверхностно-активных веществ — также распространенные и достаточно эффективные методы воздействия на адгезию. При этом важно, чтобы адсорбат был способен

к хемосорбционному взаимодействию с поверхностью субстрата и одновременно обладал способностью к интенсивному взаимодействию с адгезивом, т. е. имел дифильный характер. Примеры подобных дифильных ПАВ рассмотрены в гл. X, в которой описаны методы обработки наполнителей.

Один из наиболее простых методов повышения адгезии полиэтилена к металлу состоит в нанесении на поверхность металла мономолекулярного слоя жирной кислоты [96—98]. Для этого пользуются широко известным методом Лэнгмюра — Блоджет. Мономолекулярные слои дифильных веществ можно наносить на поверхность и механохимическим способом, заключающимся в полировке поверхности металлов пастами на основе соответствующих дифильных веществ и абразивного порошка. Более простой способ нанесения мономолекулярных слоев на поверхность металла заключается в применении растворов дифильных веществ. Например, можно нанести слои стеариновой или олеиновой кислот, окуная образцы в растворы этих кислот [99, 119, 138].

С помощью меченой стеариновой кислоты установили [98], что расслоение в образцах, покрытых монослоем кислоты по методу Лэнгмюра — Блоджет, никогда не происходит по границе полиэтилен — металл, а всегда сопровождается когезионным разрушением полиэтилена. Весьма любопытен также факт высокой упорядоченности полимера в области, примыкающей к границе раздела. При изучении под микроскопом поперечного среза полиэтилена, от которого отделили алюминий (растворением в щелочи), было обнаружено [98], что в области, примыкающей ранее к поверхности металла, расположены кристаллические образования — сферолиты, сгруппированные в направлении, перпендикулярном к поверхности. Толщина этого слоя весьма велика и достигает 50 мкм. На противоположной поверхности пленки полиэтилена этого не наблюдалось. Очевидно, стеариновая кислота не только химически взаимодействует с поверхностью металла, но и обуславливает ориентацию молекул наносимого затем расплава полимера.

Повышение стабильности адгезионного соединения полиэтилена с алюминием может быть достигнуто при обработке поверхности металла толуилендиизоцианатом, а также  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом [139]. С модифицированной таким образом поверхностью полиэтилен может взаимодействовать благодаря наличию кислородсодержащих групп, возникающих при нагревании [139].

Обработка фторорганического каучука  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом повышает прочность связи с металлом при использовании фенольно-каучукового клея в 30 раз [147]. Найдены методы модификации и других инертных субстратов [147].

Среди методов модификации субстратов различной природы следует упомянуть введение в субстрат специальных добавок. Введение в резину соединений с подвижным атомом хлора (бензотрихлорид, хлорсульфополиэтилен) резко повышает прочность связи резины с кордом, если применяется адгезив на основе винил-

пиридинового лактеса. Введение в полиолефины низкомолекулярных полиамидов повышает адгезию к этим материалам различных клеев [122].

В ряде случаев возникает необходимость снижения адгезии. Эффективна обработка поверхности субстрата, нанесение на субстрат антиадгезионных покрытий. В частности, обработка поверхности стали продуктом совместного гидролиза метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана резко снижает адгезию. Образованная на поверхности субстрата и химически связанная с ним полисилоксановая пленка отверждается при повышенной температуре, инициатором отверждения служит диэтилдикаприлат олова. Расположенные на поверхности неполярные метильные радикалы снижают адгезию к такому субстрату полимеров с полярными группами (табл. IX.3). Следует подчеркнуть, что силоксановая жидкость, применяемая для обработки металла, должна обладать способностью взаимодействовать с поверхностью химически. Если между металлом и пленкой не существует химических связей, эффект снижения адгезии незначителен. Например, пленки из полидиметилсилоксановой жидкости удерживаются на поверхности металла только межмолекулярными связями и не могут значительно снизить адгезию, так как, вероятно, удаляются с поверхности металла вместе с адгезивом [117]. Наличие в полидиметилсилоксановой жидкости небольшого числа гидроксильных групп (2,7%) приводит к прочному закреплению ее на металле и к значительному снижению прочности связи. Однако наиболее эффективным антиадгезивом оказалась полидиметилгидроксисилоксановая жидкость (табл. XI.3). Применение этого антиадгезива

**Таблица XI.3. Влияние условий обработки поверхности стали полидиметилгидроксисилоксановой жидкостью [117] на прочность склеивания стали полнуретановым клеем ПУ-2**

Условия обработки	Концентрация катализатора (диэтилкаприлат олова), %	Режим отверждения пленки		Сопrotивление отрыву, кгс/см <sup>2</sup>
		температура, °C	продолжительность, ч	
Без обработки	—	—	—	344
Обработка				
полидиметилгидроксисилоксановой жидкостью	0	20	24	285
	0	20	60	199
	0	200	2	0
	2	20	24	17
	2	20	48	0
полидиметилсилоксановой жидкостью без гидроксильных групп	—	200	2	241
полидиметилсилоксановой жидкостью с 2,7% гидроксильных групп	—	200	2	40

устраивает адгезию к стали не только полиуретанового клея, но и клея БФ-4 (на основе фенолоформальдегидной смолы, модифицированной ацетальми), а также эпоксидного клея [117].

### Прочие методы активного воздействия на прочность адгезионных соединений

Выбор оптимального адгезива и подготовка поверхности субстрата являются важнейшими способами активного воздействия на прочность адгезионного соединения, но они не исчерпывают всего разнообразия возможностей регулирования адгезионной прочности. Так, весьма эффективным оказывается выбор оптимальных условий формирования адгезионных соединений.

В реальных условиях для достижения достаточно полного контакта адгезива с субстратом приходится понижать вязкость адгезивов, наносить адгезив в вакууме или, наоборот, под давлением, повышать температуру. Необходимо при этом учитывать специфику полимерных адгезивов, их способность к механическому стеклованию под давлением, деструкцию при повышенной температуре. Только учитывая эти факторы, можно выбрать оптимальные условия формирования адгезионного соединения. Известна эффективность подобных приемов, например, при склеивании металлов, производстве слоистых пластиков, резиноканевых конструкций и т. д.

Специфика рассмотренных нами полимерных адгезивов во многих случаях определяет особенности системы адгезив — субстрат, а в итоге — адгезионную прочность. Вторичные структурные образования, возникающие уже в умеренно концентрированных растворах полимеров, обуславливают не только специфический характер адсорбции полимеров на твердых поверхностях, но и вообще особенности взаимодействия макромолекул с различными субстратами. Так, развернутая форма полимерной цепи способствует улучшению условий взаимодействия полимера с поверхностью, а глобулярная препятствует созданию достаточно большого числа контактов и иногда не позволяет достичь высокой адгезионной прочности. В ряде случаев (например, при использовании «плохого» для данного полимера растворителя) макромолекулы полимера, несмотря на способность к специфическому взаимодействию с твердой поверхностью, все-таки не адсорбируются на субстрате и проявляют повышенную склонность к структурообразованию. В растворах или дисперсиях некоторых полимеров конформация макромолекул зависит от рН. Обнаружено также влияние рН на прочность адгезионной связи [114].

Такие факторы, как вид и устойчивость надмолекулярных образований в вязкотекучем адгезиве, должны оказывать не меньшее влияние на адгезионную прочность. К сожалению, эти вопросы пока недостаточно изучены. Если полимер в процессе формирования адгезионного контакта находится в вязкотекучем

состоянии, то, как правило, наблюдается более высокая прочность связи, чем в случае, когда тот же полимер применяется в виде раствора. Это обстоятельство связано не только с уменьшением внутренних напряжений в пленке адгезива, но и с возможностью более совершенной ориентации полимерных молекул на твердой поверхности и достижением более полного контакта.

Многие вопросы формирования адгезионного контакта рассмотрены в гл. III. Можно эффективно влиять на адгезионную прочность и долговечность адгезионных соединений, воздействуя на внутренние напряжения. Как следует из материала, приведенного в гл. IV, значение внутренних напряжений зависит от рецептуры адгезива — типа и дозировки наполнителя, мягчителя, отвердителя, растворителя. Обработка наполнителей с помощью ПАВ — один из методов понижения внутренних напряжений; другой эффективный метод — применение структурных пластификаторов.

Условия формирования адгезионного соединения — температурный режим, скорость нагревания и охлаждения, а также толщина слоя, форма и размеры адгезионного соединения влияют на значение внутренних напряжений.

Повышение интенсивности взаимодействия молекул на границе раздела фаз, создание условий, при которых между молекулами адгезива и субстрата обеспечивается возможно более полное взаимодействие, — на наш взгляд [14], наиболее универсальный и эффективный способ повышения адгезионной прочности (если прочность соединяемых материалов достаточно высока).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Басин В. Е., Берлин А. А. В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 7.
2. Берлин А. А., Басин В. Е. Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. I. МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 22.
3. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969. 320 с.
4. Басин В. Е., Берлин А. А. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1969, т. 14, с. 19.
5. Берлин А. А., Булачева С. Ф., Морозов Ю. Л. Пласт. массы, 1962, № 10, с. 3.
6. Ziccardelli J. J. Mod. Plast., 1962, v. 40, № 3, p. 126.
7. Субботин А. А. ДАН СССР, 1962, т. 143, с. 925.
8. Синегуб, Лавренко А. А. «Лакокрасочные материалы и их применение», 1965, № 2, с. 42.
9. Rev. Prod. Chim., 1963, v. 66, № 1310, p. 287.
10. Visser P. J. «Plastica», 1962, v. 15, p. 282.
11. Австрал. пат. 213132, 1960.
12. Яп. пат. 21020, 1961.
13. Schradeg W. H., Vodnar M. J. Plast. Techn., 1957, v. 3, p. 988.
14. Anderson M. D., Vodnar M. J. Adhesiv. Age, 1964, v. 7, № 11, p. 25.
15. Борисова Ф. К. и др. Коллоидн. ж., 1966, т. 28, с. 792.

16. Kref t L., D o b o c z k y Z. Plastverarb., 1962, № 3, S. 169.
17. B a n i s c h F. J. Mod. Plast., 1963, v. 35, p. 221.
18. N o l l P. B., A l l i s t e r J. E. Paper, Filma Foil. Conv., 1963, v. 37, № 10, p. 46.
19. B ü c h e l K. F. Brit. Plast., 1964, v. 3, p. 142.
20. M o z i s e k M., S t a r o b a J. Kaut. a. plast. hmoty, 1962, № 11, p. 411.
21. Пат. США 3018189, 3021270, 3023126, 1962; 2879396, 1959.
22. Англ. пат. 921276, 1960.
23. L e e d s S. «Adhäsion», 1962, Bd. 6, S. 73.
24. M a n t e l l R. M., O r m a n d W. L. Ind. Eng. Chem., 1964, v. 56, p. 300.
25. G e s s e r H. D., L o n g R. J. Polymer Sci., 1967, v. 5, B, № 6, p. 469.
26. B i l l e H. S. Plastics, 1967, v. 32, № 353, p. 179.
27. P e n t k e r t H. «Kunststoffe», 1958, Bd. 48, S. 3.
28. Австрал. пат. 240538, 1962.
29. Англ. пат. 921287, 1960.
30. Пат. ФРГ 895972, 1953.
31. S c h o n h o r n H., H a n s e n R. H. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 1461.
32. Яп. пат. 8675, 1961.
33. Пат. США 3161702, 1962.
34. W e k s b e r g H. E., W e b b e r J. B. Mod. Plast., 1959, v. 36, № 11, p. 101.
35. M a n a k a K., T o m i o k a T. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, p. 3635.
36. К о р о л е в А. Я. В кн.: Клей и технология склеивания. Под ред. Д. А. Карташова. М., Оборонгиз, 1960, с. 35; Адгезия и прочность адгезионных соединений. Материалы конференции. Сб. I. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1958, с. 14.
37. B a u m B. J. Appl. Polymer Sci., 1959, v. 2, p. 281.
38. B e a c h e l l H. G., T a r b e t G. W. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, p. 451.
39. R u g g F. M., S m i t h I. I., R e s o n R. C. J. Polymer Sci., 1954, v. 13, p. 535.
40. R o s s m a n K. J. Polymer Sci., 1956, v. 19, p. 141.
41. N i s h i u c h i M. J. Adhesiv. Soc. Japan, 1966, v. 2, p. 239.
42. N a k a o K., Y e h e m o t o T., N i s h i u c h i M. J. Adhesiv. Soc. Japan, 1966, v. 2, p. 248.
43. D e H o f f G. R., M c L a u g h l i n T. F. Mod. Plast., 1963, v. 41, № 3, p. 107.
44. Ф о м и н а Л. Л., И ш е в с к и й Г. М., Г у л ь В. Е. Пласт. массы, 1966, № 6, с. 44.
45. Л а з а р М., Р а д с Р., К л и м а н Н. Фторопласты. М., «Энергия», 1965. 904 с.
46. Ч е г о д а е в Д. Д., Н а у м о в а З. К., Д у н а е в с к а я Ц. С. Фторопласты. М., Госхимиздат, 1960. 192 с.
47. П е р е п е л к и н В. П. Склеивание фторопласта-4. Ленинград. ДНТП. Сер. синтез. матер., 1962, вып. 2.
48. B e n d e r l y A. J. Appl. Polymer Sci., 1962, v. 6, p. 221.
49. S c h m i d t J. E., M a t h e y s A. L., H o r n b l o w e r W. J. Prod. Eng., 1963, v. 64, p. 11, 43.
50. Б о р и с о в а Ф. К. и др. Коллоидн. ж., 1965, т. 27, с. 320.
51. К о р о л е в А. Я. и др. Пласт. массы, 1962, № 5, с. 37.
52. S c h o n h o r n H., R y a n F. W., H a n s e n R. H. J. Adhesiv., 1970, v. 2, № 4, p. 93.
53. П а л и д о в Н. М. и др. Пласт. массы, 1969, № 11, с. 71.
54. Э й ч и с А. П. и др. Электр. обработка материалов, 1970, № 5, с. 38.
55. G r e g o r y B. H., H e n k e l R. N. Brit. Plast., 1970, v. 43, № 8, p. 72.

56. Франц. пат. 1579289, 1968.
57. Kim C. Y., Goring D. A. I. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 15, p. 1357.
58. Пат. США 3391044, 1962.
59. Hall J. R. e. a. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, p. 2085.
60. Подволоцкая М. Д. и др. Пласт. массы, 1968, № 11, с. 45.
61. Morris C. E. M. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, p. 2171.
62. Morris C. E. M. J. Appl. Polymer Sci., 1971, v. 15, p. 501.
63. Подволоцкая М. Д. и др. Пласт. массы, 1969, № 10, с. 54.
64. Olsen D. A., Ostergaas A. J. J. Polymer Sci., 1969, v. 7, A1, p. 1921.
65. Olsen D. A., Ostergaas A. J. J. Polymer Sci., 1969, v. 7, A1, p. 1913.
66. Пйрроя Э. К., Вийкна А. Х., Тинт А. А. Пласт. массы, 1972, № 5, с. 38.
67. Vaszkin A., Ter-Minassian-Sragal L. J. Polymer Sci., 1971, C, № 34, p. 243.
68. Козлов В. Т. и др. «Каучук и резина», 1973, № 1, с. 44.
69. Перепелкин В. П., Скундипа Ф. Э., Никитина Д. М. Авт. свид. 136555, 1960; Бюлл. изобр., 1961, № 5.
70. Пат. США 2764502, 1956.
71. Яп. пат. 18531, 1961.
72. Weguems D. «Plastica», 1964, v. 17, p. 18.
73. Rubb. Age, 1945, v. 56, p. 400.
74. Сапегин Ф. А. Авт. свид. 98076, 1952; Бюлл. изобр., 1950, № 6.
75. Нисневич Е. А., Азарх Ф. Е. Труды ЦНИИ кож. пром., 1953, № 20, с. 56; 1961, № 89, с. 979.
76. Воюцкий С. С. и др. ДАН СССР, 1950, т. 73, с. 747.
77. Кротова Н. А., Морозова Л. П. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. Под ред. Б. В. Дерягина. М., «Наука», 1964, с. 31, 322.
78. Пат. ФРГ 895972, 1953; 1040230, 1959.
79. Пат. США 2392590, 2405943, 1946; 2442068, 1948; 2583387, 2631984, 1952; 305682, 1956; 2952291, 1960.
80. Morrissey R. T. Ind. Eng. Chem., 1955, v. 47, p. 1562.
81. Luffter S. N. Rubb. Age, 1956, v. 79, p. 633.
82. Калуженина К. Ф. и др. «Каучук и резина», 1959, № 8, с. 13.
83. Дринберг А. Я., Гуревич Е. С., Тихомирова А. В. Технология неметаллических покрытий. М., Госхимиздат, 1957. 588 с.
84. Пат. США 3085034, 1958.
85. Jackson L. C. «Plating», 1964, v. 51, p. 1178.
86. Новые материалы в технике. Под ред. Е. Б. Тростянской, Б. А. Колачева, С. И. Сильвестровича. М., «Химия», 1964, с. 534.
87. Пат. ФРГ 974365, 1960; 1090047, 1961.
88. Англ. пат. 866377, 1961.
89. Франц. пат. 1258855, 1258854, 1961.
90. Палехова С. Г., Кандидова Е. В. «Каучук и резина», 1961, № 4, с. 56.
91. Новак Н. И., Тимошина Н. П. «Каучук и резина», 1964, № 7, с. 48.
92. Михалев И. И., Колобова З. Н., Батизат В. П. Технология склеивания металлов. М., «Машиностроение», 1965. 280 с.
93. Кардашев Д. А., Заманский И. М. Пласт. массы, 1963, № 2, с. 72.
94. Black J. M., Bloomquist R. F. Ind. Eng. Chem., 1958, v. 50, p. 918.
95. Levine H. Ind. Eng. Chem., 1962, v. 54, № 3, p. 22.
96. Adhesiv Age, 1963, v. 6, № 2, p. 29.
97. Tremain E. H. Plast. Technol., 1963, v. 9, № 2, p. 11.
98. Schonhorn H. J. Polymer Sci., 1963, A1, p. 2343, 3523.



99. Спицын В. И. и др. ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 865; 1967, т. 177, с. 1138; 1968, т. 178, с. 141.
100. Берлин А. А., Баранова В. Н. Авт. свид. 123273, 1948; Бюлл. изобр., 1959, № 20.
101. Берлин А. А., Макарова Т. А. Авт. свид. 123312, 1948; Бюлл. изобр., 1959, № 2; 122879, 1950; Бюлл. изобр., 1959, № 19.
102. Берлин А. А., Кравцова В. А., Родионова Е. Ф. Авт. свид. 77902, 1947; Бюлл. изобр., 1950, № 2.
103. Берлин А. А., Родионова Е. Ф., Дабагова А. К. В кн.: Сборник статей по общей химии. Т. 2. Под ред. С. Н. Данилова. М., изд-во АН СССР, 1953, с. 1554, 1560.
104. Берлин А. А., Макарова Т. А., Родионова Е. Ф. Программа XI Конференции по высокомолекулярным соединениям. М., изд-во АН СССР, 1959, с. 10.
105. Берлин А. А., Соловьева В. Н., Хомякова С. К. Программа XI Конференции по высокомолекулярным соединениям. М., изд-во АН СССР, 1959, с. 12.
106. Берлин А. А., Попова Г. Л., Исаева Е. Ф. Высокомол. соед., 1959, т. I, с. 951, 957; ДАН СССР, 1958, т. 123, с. 282.
107. Узина Р. В., Басин В. Е., Достян М. С. «Каучук и резина», 1958, № 7, с. 13.
108. Басин В. Е. Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1962.
109. Mc Laren A. D. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, p. 652; Paper Trade J., 1948, v. 126, p. 139; Bull. ASTM, 1948, v. 155, p. 50; Mod. Plast., 1954, v. 31, p. 114.
110. Hansen R. H., Schonhorn H. J. J. Polymer Sci., 1966, v. 4, B, № 3, p. 203.
111. Lewis A. F., Forrestal J. In: Recent Development of Adhesion Science. ASTM Spec. Techn. Publ., № 360. Philadelphia, 1963, p. 59.
112. Берлин А. А. В кн.: Успехи химии и технологии полимеров. Под ред. З. А. Роговина, № 3. М., Госхимиздат, 1960, с. 3.
113. Шмурак И. Л., Узина Р. В., Берлин А. А. «Каучук и резина», 1963, № 6, с. 27.
114. Берлин А. А., Узина Р. В., Шмурак И. Л. Высокомол. соед., 1960, т. 2, с. 832.
115. Королев А. Я., Давыдов П. В., Виноградова Л. М. В кн.: Адгезия полимеров. Под ред. П. В. Козлова. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 137.
116. Gerbert D. Plast. u. Kaut., 1970, Bd. 17, S. 813.
117. Naga S. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, p. 1729.
118. Англ. пат. 1161087, 1966.
119. Борисова Ф. К. и др. Пласт. массы, 1968, № 11, с. 57.
120. Белага Ж. В., Контарь А. А. Пласт. массы, 1971, № 2, с. 65.
121. Сошко А. И. и др. «Физико-химическая механика материалов», 1970, т. 6, № 5, с. 74.
122. Пат. ГДР 50947, 1966.
123. Англ. пат. 893904, 1962.
124. Гным Н. П. и др. В кн.: Модификация свойств полимеров и полимерных материалов. Под ред. Ю. С. Липатова, Киев, «Наукова думка», 1965, с. 5.
125. Куриленко А. И. и др. ДАН СССР, 1964, т. 156, с. 372.
126. Куриленко А. И., Глухов В. И. В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов. Под ред. П. А. Ребиндера. Рига, «Зинатне», 1967, с. 605.
127. Куриленко А. И. и др. В кн.: Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. Под ред. Г. Д. Андреевской. М., «Наука», 1967, с. 90.

128. Куриленко А. И., Никулина И. Г., Данилов Е. П. Высокомол. соед., 1967, т. 9, А, с. 2576.
129. Латыпов Т. и др. Научн. труды Ташкентского ун-та, 1969, вып. 349, с. 3.
130. Brown Ph., Swanson J. «Tappi», 1971, v. 54, p. 2012.
131. Пат. США 3361589, 1964.
132. Sykes J. M., Hoag T. P. J. Polymer Sci., 1969, v. 7, A1, p. 1385.
133. Bersin R. L. Adhesiv. Age, 1972, v. 15, № 3, p. 37.
134. Сорочишин А. Г., Вахрушина Л. А. Пласт. массы, 1970, № 3, с. 24.
135. Бюрат С. В., Амбарцумян А. Х., Мкртчян Р. А. Пласт. массы, 1967, № 7, с. 20.
136. Данилов Е. П. и др. Высокомол. соед., 1969, т. 11, А, с. 1747.
137. Пат. США 3607536, 1968.
138. Виноградова Л. М., Королев А. Я. Высокомол. соед., 1969, т. 11, Б, с. 126.
139. Бейдер Э. Я. и др. Высокомол. соед., 1970, т. 12, Б, с. 222.
140. Sykes J. M., Hoag T. P. J. Polymer Sci., 1971, v. 9, A2, № 5, p. 887.
141. Дзенис М. Я., Калнинь М. М., Карливан В. П. В кн.: Модификация полимерных материалов. № 3. Под ред. Ю. Я. Эйдук. Рига, «Зинатне», 1972, с. 59.
142. Mc Callum J. R., Rankin C. T. J. Polymer Sci., 1971, v. 9, B, № 10, p. 751.
143. Яп. пат. 38031, 1963.
144. Пат. США 3607536, 1968.
145. Орлов В. А., Притыкин Л. М. В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 18.
146. Кабанов В. Я., Спицын В. И. ДАН СССР, 1973, т. 210, с. 650.
147. Королев А. Я. В кн.: Новые клеи и технология склеивания. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1973, с. 13.
148. Бикерман Я. О. Высокомол. соед., 1968, т. 10, А, с. 974, Усп. хим., 1972, т. 41, с. 1431.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение мы считаем целесообразным обратить внимание на наиболее важные, но недостаточно изученные, а также нерешенные проблемы адгезии полимеров.

Особое внимание следует уделить изучению микрорельефа поверхности субстрата, ее гетерогенности методом визуализации активных центров поверхности, раскрытию природы их действия, измерению поверхностной энергии. Это важно при изучении закономерностей формирования адгезионного соединения. Смачивание поверхности субстрата адгезивом, влияние полимерной природы адгезива на смачивание, зависимость смачивания от деформации субстрата — все эти вопросы еще недостаточно изучены, хотя их значение для понимания механизма адгезии полимеров несомненно.

Прочность адгезионных соединений и механизм их разрушения являются частью общей проблемы прочности и разрушения твердых тел. Однако некоторые аспекты адгезионной прочности требуют специальных исследований, например механические свойства модифицированных слоев полимеров. Ориентирующее влияние твердой поверхности, эффект дальнего действия поверхностных сил приводит к образованию в зоне контакта полимера с твердой поверхностью слоев, отличающихся по структуре и механическим свойствам от основной массы полимера и оказывающих большое влияние на адгезионную прочность.

Особенности совместной деформации полимера в контакте с субстратом, а также влияние адгезива на свойства субстрата (разновидность эффекта Ребиндера) — специфичные и весьма важные аспекты прочности адгезионных соединений и гетерогенных систем вообще.

Адгезия — чрезвычайно многогранное явление. Многие прикладные вопросы адгезионной прочности — типичные многофакторные задачи, которые до настоящего времени решаются сугубо эмпирически, в частности вырыванием одного из факторов. Для решения подобных многофакторных задач весьма перспективен переход от традиционного эксперимента к применению математического планирования.

Основополагающее значение для понимания механизма адгезии полимеров имеет, несомненно, выявление характера взаимодействия адгезива с поверхностью субстрата. В частности, представляется необходимым более широко исследовать каталитические эффекты на границе адгезив — субстрат, а также молекулярные и химические силы, действующие в зоне контакта. Для понимания механизма адгезии важными являются вопросы адсорбции. Адсорбция полимеров имеет свои специфические особенности и всестороннее исследование этих особенностей — одна из важнейших задач дальнейшего изучения механизма адгезии.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### Адгезивы

- для бумаги 259—261
  - древесины 255 сл.
  - каучуков и резин 250 сл.
  - кожи 262—264
  - полимеров 248—250
  - резиноткапневых систем 273 сл.
  - латексно-смоляные 39, 40, 164, 165, 273
  - на основе изоцианатов 276, 277
  - эпоксидные 278
- Адгезиометры 230
- Адгезионная прочность 7—9
- влияние внутренних напряжений 171 сл.
  - зависимость от механического эффекта 164 сл.
  - — температуры и давления формования 123
  - — толщины слоя адгезива 168 сл.
  - и каталитическое влияние металлов 312, 313
  - количество наполнителя 311
  - количество пластификатора 300, 301
  - критическое поверхностное натяжение смачивания 80
  - плотность энергии когезии 82, 83
  - смачивание 80, 81
  - содержание полярных групп 248, 249
  - — функциональных групп 38—41, 275, 276, 302, 364, 365
  - соотношение поверхностных энергий адгезива и субстрата 79
  - температура термообработки 300, 309

### Адгезионная прочность

- методы измерения 215 сл.
  - температурно-временная зависимость 188 сл.
- Адгезионное разрушение 161, 162
- Адгезионный контакт, формирование 93 сл.
- Адгезия 5
- и смачивание 79—81
  - механика армированных материалов 326—328
  - эффект усиления 341 сл.
  - к древесине и бумаге 254
  - каучукам и резинам 250—254
  - коже 261—264
  - металлам 297 сл.
  - минеральным волокнам 335—338
  - неорганическим волокнам 326 сл.
  - органическим волокнам 270 сл.
  - пластмассам 247—250
  - частицам дисперсных наполнителей 341 сл.
  - связующего к наполнителю в стеклопластиках 328—335
  - теории 15 сл., 38 сл.
  - термодинамика 76 сл.
- Адсорбционная теория адгезии 6, 38 сл.
- Адсорбция 29, 35
- адгезива на поверхности субстрата 20 сл.
  - и молекулярный вес 24
  - функциональные группы 25—27
  - низкомолекулярных веществ 24
  - полимеров из растворов 23—25
- Активированная диффузия 126 сл.

- Альбуминовые клеи 256, 262  
 Анизотропия  
 масштабного эффекта 171  
 смачивания 120, 121  
 Аппреты 37, 183, 203, 330—332  
 Армирующие наполнители 328 сл.  
 Асбест 335—337  
 Аутогезия 132, 247  
 Аш-метод (Н-метод) 223, 224, 227
- Бедекера — Фрейндлиха* уравнение 22  
 Белковые клеи 255, 258, 262  
 Бумага 259—261
- Ван-дер-ваальсовы силы 15  
*Венцеля—Дерягина* уравнение 108  
 Взаимодействие адгезива с субстратом 28 сл.  
*Вильгельми* метод 73, 75  
 Влажностные напряжения 180, 181  
 Внутренние напряжения 169, 170, 171 сл.  
 влажностные 180, 181  
 в композиционных материалах 181—184  
 влияние аппретов 183  
 — влаги 180, 184  
 — пластификаторов и наполнителей 176, 177  
 возникающие при эксплуатации 184, 185  
 временные 171  
 зависимость от адгезионной прочности 178—180  
 — — режима формования 174, 175  
 — — толщины слоя покрытия 175, 176  
 и влажность среды 178  
 изменение в процессе старения 178, 180  
 и продолжительность термообработки 174  
 — степень кристалличности полимера 178  
 механические методы измерения 233—236  
 остаточные 171, 179  
 равномерность распределения 185—188  
 термические 171—174  
 усадочные 172, 173  
 физические методы измерения 236, 237
- Водородные связи 15  
 Волокна  
 минеральные 335—338  
 неорганические 326 сл.  
 органические 270 сл.  
 Восходящая диффузия 127  
 Временные напряжения 171
- Гиббса—Гельмгольца* уравнение 53  
 Гистерезис  
 адсорбции 35  
 капиллярный 117, 118  
 смачивания 78, 108, 109, 121  
 Глютиновые клеи 255, 256  
 Графитизация сажи 345
- Дальнодействие поверхностных сил 19, 20  
 Двойной электрический слой 201  
 Декорирование 98, 99, 141  
 Десорбция 29  
 Деформация  
 адгезионных соединений 194 сл.  
 субстратов 120  
 Динамические методы измерения адгезионной прочности 226—228  
 поверхностного натяжения 73, 75, 76  
 Динамометры 220, 230  
 Дифильный адгезив 273, 365  
 Диффузия 24, 84, 85, 126 сл.  
 Долговечность адгезионных соединений 216  
 Донорно-акцепторное взаимодействие 15, 16  
 Древесина 254 сл.  
*Дюпре* уравнение 78  
*Дюпре—Юнга* уравнение 78, 109
- Замасливатели 329, 330  
 Зародышеобразование 140 сл.
- Измерение адгезионной прочности 215 сл.  
 голографический метод 229  
 динамические методы 226—228  
 метод решетчатого надреза 228  
 методы неравномерного отрыва 216—220  
 — равномерного отрыва 220—222  
 — сдвига 222—226  
 неразрушающие методы 229  
 по коэффициенту трения качения 228  
 — критическим напряжениям 228  
 приборы 229, 230  
 Изотермы адсорбции полимеров 22, 25, 26
- Казеиновые клеи 256, 260, 262  
 Капиллярное поднятие жидкости 113, 115  
 Капиллярный гистерезис 117, 118  
 Каучуки 32, 33, 248 сл.  
 Когезионное разрушение 161  
 Комплексы с переносом заряда 16  
 Конденсированные тела, взаимодействие 17—19

- Консольный метод измерения внутренних напряжений 234, 235
- Коэффициент диффузии 127—129, 131—134, 137, 138
- растекания 70
- шероховатости 108, 111
- Краевой угол см. Угол смачивания
- Краевой эффект 185, 186
- Критическое натяжение растекания 70
- Критическое поверхностное натяжение смачивания 66, 71, 72, 79
- и параметр растворимости 71, 72
- Латексно-смоляные адгезивы 39, 40, 164, 165, 273
- Латексы 30, 39, 40, 273—276
- Люминесцентный анализ 231, 232
- Масштабный фактор 168, 170, 171, 186
- Металлы 297 сл.
- Метод(ы)
- Вильгельми 73, 75
- измерения адгезионной прочности 215 сл.
- внутренних напряжений 233 сл.
- поверхностного натяжения 73 сл.
- поверхностной энергии 54 сл.
- изучения диффузии 128—130, 133
- микрорельефа поверхности 94 сл.
- смачивания 114, 115
- исследования адсорбции 22
- обработки поверхности субстрата 104, 107
- Цисмана 66—70
- Механическая теория адгезии 165
- Механический эффект 164 сл.
- Микрогеометрия поверхности 93 сл.
- Микроинтерферометры 95, 96
- Модификация адгезива 369 сл.
- асбеста 336, 337
- минеральных наполнителей 347 сл.
- сажи 344, 345
- стеклянного волокна 333, 334
- субстрата 252, 369 сл.
- Молекулярная теория адгезии 6, 7, 15 сл., 38 сл.
- Молекулярное взаимодействие 15 сл.
- Набухание 30
- Наполнители, взаимодействие с полимерами 346 сл.
- Неактивированная диффузия 126
- Неравномерный отрыв 216—220
- Неразрушающие методы измерения адгезионной прочности 229
- Неспецифическая диффузия 127 сл.
- Обработка
- поверхности стекла 290—297
- субстрата 167
- полиэфирного корда 276, 277
- стеклянного волокна 328 сл.
- целлюлозных волокон 271, 272
- Объемная диффузия 126, 128
- Окисные пленки 103, 104, 303, 310, 313, 314
- Ориентационный эффект 139
- Остаточные напряжения 171, 179
- Отслаивание 216—220
- Параметры шероховатости 94
- Парахор 70, 71
- Периметр смачивания 110, 111, 121
- Плотность энергии когезии 72, 82, 83
- Поверхностная диффузия адгезива 126, 134—136
- Поверхностная энергия 79
- и поверхностное натяжение 54, 58
- методы измерения 54—57
- расчета 62—68
- неорганических субстратов 53 сл.
- полимерных субстратов 60 сл.
- связь с физико-химическими и термодинамическими параметрами 58
- Поверхностное натяжение 53, 54, 58
- адгезивов 73 сл.
- и микрорельеф поверхности 101
- парахор 70, 71
- плотность 70
- методы измерения 73—76
- Подготовка поверхности
- металла 315—317
- субстрата 369 сл.
- Показатель доступности 104
- Полисопряженные системы 42
- Полуактивированная диффузия 126, 131
- Полярность адгезива 248, 249
- Пористые субстраты 105, 106
- Предельное напряжение сдвига 30, 341, 342
- Приборы для измерения адгезии 229, 230
- Пристенный эффект 19
- Пропитка пористых субстратов 114—117
- Профилографы 95
- Профилометры 95
- Пуазейля уравнение 114
- Работа адгезии 69, 78, 215
- Равномерный отрыв 220—222
- Разрушение адгезионных соединений 161 сл.
- методы изучения 230—233
- электрические явления 201—203

- Разрывные машины 230  
Расслаивание 216—220  
Растекание 77, 108—112, 116, 117  
Резинотканевые системы 273 сл.  
Резины, адгезия 250 сл.  
Рельеф и структура поверхности  
    субстратов 100 сл.  
    бумаги и кожи 106  
    волокон 102, 103  
    древесины 105, 106  
    металлов 103, 104  
    неорганических стекол 105  
    пленок 101
- Сажа, взаимодействие с полимерами 342 сл.  
Самодиффузия 126, 133  
Свободная поверхностная энергия 76  
Сдвиг 222—226  
*Симхи, Фриша и Эйриха* уравнение 21  
Смачивание 10, 76—78, 81, 114, 115, 117, 328, 332, 333  
    и шероховатость 108  
    кинетика 109  
Смешанное разрушение 161  
Статические методы измерения  
    адгезионной прочности 216—226  
    поверхностного натяжения 73, 74  
Стекание адгезива с поверхности  
    субстрата 118, 119  
Стекло 288 сл.  
Стеклопластики 328 сл.  
Субстраты  
    неорганические 288 сл.  
    органические 247 сл.  
Суперкорд 102
- Температурно-временная зависимость  
    адгезионной прочности 188 сл.  
Теория пластического контакта 124  
Термические напряжения 171—174  
Термодинамика адгезии 76 сл.  
Термокапиллярное течение 112  
Термоосмотическое скольжение 112  
Трещины 103  
Тупиковые поры 117
- Угол  
    отслаивания 217  
    смачивания 57, 77, 78, 80, 81, 108, 110, 117
- Удельная  
    поверхностная энергия 53  
    работа отслаивания 215
- Уравнение  
    Бедекера—Фрейндлиха 22  
    Венцеля—Дерягина 108  
    Гиббса—Гельмгольца 53  
    Дюпре 78  
    Дюпре—Юнга 109  
    изотерм адсорбции полимеров 22  
    Пуазейля 114  
    Симхи, Фриша и Эйриха 21  
Усадочные напряжения 172, 173  
Усиление полимеров порошкообразными наполнителями 341 сл.  
Усилие отслаивания (расслаивания) 215
- Флексометр 230  
Формирование адгезионного контакта 93 сл.  
    влияние микрорельефа поверхности субстрата 94 сл.  
    вязких адгезивов с субстратом 122 сл.  
    жидкого адгезива с субстратом 107 сл.
- Хемосорбция 35, 36  
Химическая модификация  
    бумаги 261  
    вискозных волокон 279  
    полиэфирного корда 277, 278  
    стекла 290 сл.  
    целлюлозных волокон 261  
Химическая сварка 247, 248, 252
- Цисмана* метод 66—70
- Чистота поверхности 106, 107
- Шероховатость  
    поверхности 93 сл., 370  
    п растекание 110  
    — смачивание 108
- Электрорелаксационная теория адгезии 190  
Эллипсометрия 22  
Эпитаксия 140  
Эффект  
    дальнего действия 7, 19, 20, 139, 145  
    соседних звеньев 6  
    усиления 341 сл.



*Альфред Анисимович Берлин*  
*Вячеслав Ефимович Басин*

## ОСНОВЫ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

Редактор *Медникова Г. М.*  
Технический редактор *Косачева Г. И.*  
Художник *Дударев В. Г.*  
Корректор *Хрипунова М. С.*

Т-04982. Сдано в наб. 19/ХІІ 1973 г. Подп. к печ. 22/ІІІ 1974 г.  
Формат бумаги 60 × 90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2.  
Усл. печ. л. 24,5+1 п. л. вкл. на мел. бум. Уч.-изд. л. 29,56.  
Тираж 6000 экз. Зак. 736. Изд. № 35. Цена 1 р. 70 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромьнка, 23.  
Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном  
комитете Совета Министров СССР по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговле.  
196006, г. Ленинград, Московский пр.; 91

CD4

---

26804

~~44-142~~

5