

НАУЧНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ АДГЕЗИИ

В основе процесса склеивания лежит комплекс явлений, при этом наибольшее значение имеет адгезия. Природу и закономерности адгезии интенсивно исследуют разнообразными методами на различных объектах — от металлов и стекол до биологических клеток и полимеров. Однако до настоящего времени нет единой теории адгезии.

Давно, исследователи многих стран, пытались выяснить причины и характер образования связи, между поверхностями еще когда процессы склеивания не имели столь широкого применения, как в настоящее время.

Бехгольц и Нейман изучали прочность склеивания древесины разных пород и пришли к выводу, что на прочность склеивания значительное влияние оказывает природа подложки: порода дерева, капиллярная его структура, направление среза.

Гернгросс обратил впервые внимание на зависимость прочности от химического состава клея. Он также высказал мнение о наличии химических связей между клеем и поверхностью склеиваемой древесины. Он также отмечал, что обработка щелочью некоторых пород дерева, которые плохо склеиваются, повышает адгезию к ним клея.

Харди и Дево, изучая смачивающее действие жидкостей, подтвердили химическую природу процесса прилипания оливкового масла к стеклу; реакция происходит только на поверхности раздела фаз, не проникая вглубь.

Талмуд, Гороховский, Бреслер и другие считали, что на процесс склеивания решающее влияние оказывает изменение поверхностного натяжения поверхности на границе раздела фаз. Талмуд и Бреслер обнаружили в ряде случаев также наличие адсорбционных сил. Они считали, что явление адсорбции имеет место при креплении каучука к латуни: в результате вулканизации происходит адсорбция молекул каучука, которые, будучи ориентированными, вызывают изменение свойств всего склеиваемого слоя. На адсорбционные свойства оказывает влияние наполнитель, который может способствовать развитию адсорбционных сил при адгезии.

Макбен нашел, что наименьшим склеивающим действием обладают жидкости, а наибольшим — аморфные смолообразные вещества. Было также установлено, что часто клеящая способность клея увеличивается с увеличением температуры плавления. На адгезию, по его мнению, оказывает влияние наличие в молекулах клея высокомолекулярных групп (гидроксильных и карбонильных), поскольку они обуславливают прочную связь клей—субстрат.

По мнению Макбена, на адгезию большое влияние оказывает ориентация молекул в клеевом слое, которая распространяется вглубь на сотни молекулярных диаметров, причем наиболее сильная ориентация происходит на поверхности раздела фаз.

Макбен установил также, что прочность склеивания возрастает с уменьшением толщины клеевого слоя, так как увеличивается степень ориентации.

Как видно из сказанного выше, процесс склеивания рассматривается не как физико-химический процесс на поверхности раздела фаз, а как процесс, связанный со структурой субстрата и клеевого слоя. Таким образом эти рассуждения не дают полного представления о причинах адгезии.

До настоящего времени нет единой общепринятой теории адгезии, рассматриваемые ниже теории, имеют под собой реальную почву и содержат теоретическое обоснование.

Из электрической теории адгезии следует, что субстрат разделенный прослойкой адгезива, представляет собой конденсатор, разьединению обкладок которого препятствуют электрические силы.

В темноте, при отрыве пленки из каучука, нитроцеллюлозы и др. от стекла, металла и других поверхностей можно наблюдать разряды, сопровождаемые свечением и легким треском. Исследования показали, что после отрыва поверхность каучука заряжаются отрицательно, а поверхности стекла и металла — положительно.

Единственным объяснением, согласующимся со всеми экспериментальными данными, является следующее. Поверхности по границе раздела фаз, образовавшиеся при отрыве пленки, наэлектризованы противоположными зарядами в силу разделения друг от друга обкладок молекулярного электрического двойного слоя.

Следует отметить, что в случае нанесения на твердую поверхность пленки полимера из раствора, контакт получается безусловно лучше и, следовательно, плотность двойного электрического слоя больше. Однако после отрыва на воздухе плотность электризации на разьединенных элементах невелика, вследствие происходящего при разрыве разряда. Это явление подтверждается увеличением силы отдира с увеличением скорости отдира. Поэтому регистрируемый после разрушения заряд поверхностей составляет весьма малую долю первоначального заряда, успевающего рассеяться при разрыве. Дальнейшие исследования показали, что плотность электризации является постоянной величиной для каждой системы и зависит от химического строения молекул адгезива и подкладки.

Двойной электрический слой образуется вследствие перехода через фазовую границу электронов функциональных групп полимера (при наличии доноров и акцепторов) или вследствие ориентированной адсорбции полярных групп одной фазы на поверхности другой.

Сторонники диффузионной теории предполагают, что в подавляющем большинстве случаев адгезия обеспечивается только благодаря диффузии адгезива в субстрат. Согласно диффузионной теории, разработанной С. С. Воюцким и другими, адгезия полимеров, как и аутогезия, происходит вследствие диффузии линейных молекул или их

участков в субстрат и образования тем самым прочной связи между адгезивом и субстратом. Аутогезия сходна по характеру с адгезией, но представляет собой совершенно отличное явление. При аутогезии происходит самодиффузия молекул, т. е. диффундируют одинаковые молекулы, тогда как при адгезии, согласно диффузионной теории, происходит диффузия макромолекул различных типов.

Отправными точками диффузионной теории являются линейное строение высокополимеров и гибкость их молекул, позволяющая совершать им микроброуновское движение. В соответствии с диффузионной теорией адгезии способностью к диффузии могут обладать только адгезивы. Однако в случае нанесения клеящих материалов из растворов сами склеиваемые материалы могут набухать или растворяться под действием растворителя, вследствие чего молекулы субстрата приобретают значительную подвижность, а отсюда возможна диффузия молекул склеиваемого материала в клей. Оба эти процесса могут привести к исчезновению поверхности раздела фаз и к образованию прочного соединения, в ряде случаев превышающего прочность одного из элементов — клея или субстрата. Таким образом, адгезия вследствие диффузии представляет собой по существу, объемный процесс.

В отличие от адсорбционной теории адгезии, которая рассматривается ниже, диффузионная теория, как и электрическая, может объяснить несоответствие работы расслаивания работе, требующейся для преодоления молекулярных сил между поверхностью адгезива и субстрата. Диффузионная теория позволяет также объяснить зависимость работы адгезии от скорости расслаивания, если исходить из тех же предпосылок, на которых основано объяснение повышения прочности склеивания при увеличении скорости разрыва.

По аналогии с растворением одного вещества в другом процесс диффузии может рассматриваться как растворение одного полимера в другом.

Помимо теоретических рассуждений, в пользу диффузионной теории адгезии говорит влияние на адгезию полимеров следующих факторов:

- длительность контакта при склеивании,
- температуры склеивания или термической обработки клеевого соединения;

- молекулярного веса клея,
- формы молекул клея и полярности макромолекул.

Повышение длительности контакта клея и склеиваемого материала под давлением приводит к увеличению прочности. Так, при склеивании каучука с целлофаном работа отслаивания в первые двадцать суток возросла в три раза. Ни адсорбционная, ни электрическая теории не могут дать удовлетворительного объяснения зависимости прочности от длительности контакта адгезива и субстрата.

С точки зрения диффузионной теории адгезии это происходит потому, что макромолекулы полимера, ввиду их больших размеров проникают в субстрат (целлофан) очень медленно.

Как видно из изложенного выше, диффузионная теория базируется на проникновении молекул адгезива в межмолекулярное пространство субстрата и предусматривает «переплетение» молекул адгезива и субстрата, что гарантирует прочное соединение.

Диффузионная теория, однако, не дает теоретического представления о механизме образования связи адгезив—субстрат в случае склеивания металлов такими полимерными клеями, которые не переходят или переходят в трехмерную структуру при отверждении или при удалении растворителя.

Следовательно, диффузионная теория адгезии объясняет лишь некоторые явления склеивания высокополимерных материалов термопластичными клеями.

Согласно адсорбционной, или молекулярной теории, взаимодействие происходит на межмолекулярном уровне благодаря силам молекулярной природы — от дисперсионных до сил, обеспечивающих образование ковалентных связей.

Дебройн утверждал, что силы, возникающие на границе раздела, зависят от взаимодействия вторичных (межмолекулярных) сил и что именно вторичные силы обеспечивают адгезию, так как один и тот же клей обычно склеивает самые разнородные материалы, причем ввиду большой инертности пары адгезив—субстрат химическое взаимодействие между ними маловероятно.

Наиболее важным и не решенным окончательно до сих пор вопросом адсорбционной теории адгезии является вопрос о возможности создания достаточно прочной связи, например, клей—металл только за счет взаимодействия межмолекулярных сил.

Недостатком данной теории является отсутствие теоретической оценки характера и условий образования связи субстрат—полимер, поэтому во всех работах, посвященных молекулярным силам, обуславливающим адгезию, рассмотрение связи адгезии—субстрат подменяется рассмотрением адсорбции низко-молекулярных продуктов, т. е. совершенно иного процесса. В связи с этими получаются большие расхождения между экспериментальными и теоретическими данными.

В заключение следует отметить, что адсорбционная теория адгезии не может дать теоретическое обоснование многих особенностей связи адгезив—субстрат, хотя очевидно, что действие адсорбционных сил на поверхности раздела фаз может существовать.

Химическая теория адгезии дает представление о химическом происхождении связи полимер—субстрат. Наиболее характерным примером является привулканизация каучука к латуни. При изучении механизма крепления каучука к латунированной поверхности было най-

дено, что удовлетворительное крепление возникает при наличии серы в резиновой смеси.

Связь образуется вследствие взаимодействия серы с медью, что приводит к получению на поверхности латуни сульфида одновалентной меди. Этот сульфид либо реагирует с молекулой каучука по месту двойной связи, либо реагирует со свободной серой.

Объяснение образования адгезионной связи химическим взаимодействием между клеем и склеиваемым материалом не может быть достаточным, так как мы почти всегда имеем пары, которые не могут реагировать друг с другом.

Поэтому образование адгезионной связи вследствие химического взаимодействия является частным случаем адгезии.

Сторонники механической теории адгезии утверждают, что клеевое соединение образуется исключительно за счет механического зацепления полимера в неровностях соединяемых материалов.

Роль механической адгезии, безусловно, велика и, видимо, часто является определяющей при склеивании пористых материалов (древесины, пенопластов, бетона и т. д.) независимо от того, что могут существовать химические или иные связи адгезив — субстрат.

Несмотря на значительные успехи в исследованиях адгезионного взаимодействия, достигнутые за последнее время, нельзя утверждать, что механизм такого взаимодействия достаточно ясен. По мере накопления экспериментальных данных и развития теоретических представлений становилось ясным, что любой односторонний подход к явлению адгезии не может объяснить его достаточно полно. Можно считать, что положение даже усложнилось. Это связано главным образом с тем, что разработанные ранее теории адгезии претерпели значительную трансформацию. В настоящее время можно говорить о сближении ряда теорий по некоторым основным положениям. Это прежде всего касается оценки адгезионного взаимодействия (или прочности адгезионного соединения) и выявления роли факторов, влияющих на этот показатель. Теперь общепризнано, что при определении этой величины необходимо учитывать затраты энергии на деформацию субстрата или пленки адгезива, когезионные свойства последнего, роль остаточных напряжений, распределение напряжений в соединении и их однородность.

Таким образом, для решения практических задач необходимо выделить вклад физических или химических факторов в прочность и долговечность клеевых соединений. Это достаточно сложно и еще далеко не всегда возможно. Однако для практических целей часто достаточно качественно представлять себе, как тот или иной фактор влияет на условия образования адгезионной связи и ее поведение в процессе эксплуатации конкретного изделия.