

Адгезия. Общие представления

Прежде чем перейти непосредственно к рассмотрению вопросов адгезии, остановимся на некоторых понятиях и рассмотрим основные преимущества и недостатки клеевых соединений.

Адгезия – это склеивание, сцепление между разнородными телами.

Адгезия – это молекулярная связь между поверхностями приведенных в контакт разнородных тел.

Адгезия – это термодинамическая работа, которую необходимо совершить для разделения в равновесных условиях двух приведенных в контакт тел.

Адгезия – это явление, которое позволяет клеевому слою передавать нагрузку от субстрата клеевому соединению.

Клеевое соединение – узел изделия, изготовленный с использованием клея.

Прочность клеевого соединения определяется в первую очередь механическими свойствами субстратов (субстрат – это твердый материал в клеевом соединении, соединяемый с помощью клея) и клеевого слоя.

Адгезионная прочность (практическая адгезия) – это измеренная механическая прочность адгезионного соединения.

Кроме клеевого соединения для соединения материалов могут использоваться механические крепежи (гвоздями, заклепками, винтами), а также сварка. Одно из основных отличий клеевого соединения от соединения с помощью механических крепежных элементов заключается в том, что механический крепежный элемент должен проникать через субстрат, чтобы осуществить сборку узла. При проникновении механического крепежного элемента через субстрат, в нем возникает полость, что приводит к возникновению концентраторов напряжений, что может вызвать ухудшение многих механических свойств субстрата, так и всего механического

соединения. Другие преимущества и недостатки клеевого соединения приведены ниже (Таблица 1).

Таблица 1 – Достоинства и недостатки клеевого соединения

Достоинства	Недостатки
<ul style="list-style-type: none"> • долговечность; • равномерное распределение напряжений; • отсутствие поверхностных дефектов; • легкое соединение разнородных материалов; • не требуют высоких нагрузок (в т.ч. ударных) при сборке; • дополнительно: способность к герметизации; • обычно не требуется специальное оборудование (максимум – термостат); • уменьшение массы конструкции 	<ul style="list-style-type: none"> • прочность сильно зависит от подготовки субстрата; • относительно высокая стоимость хороших адгезивов; • клеевое соединение – внутреннее; • не всегда обеспечивается требуемая теплостойкость; • зачастую производительность мала; • сложность повторной переработки клеевых слоев; • в состав клея часто входят токсичные вещества

Любая система адгезив-субстрат характеризуется не только величиной адгезионной прочноти, но и типом нарушения связи между компонентами, т.е. характером разрушения. Возможные варианты разрушения клеевого соединения, представлены ниже (Рисунок 1).

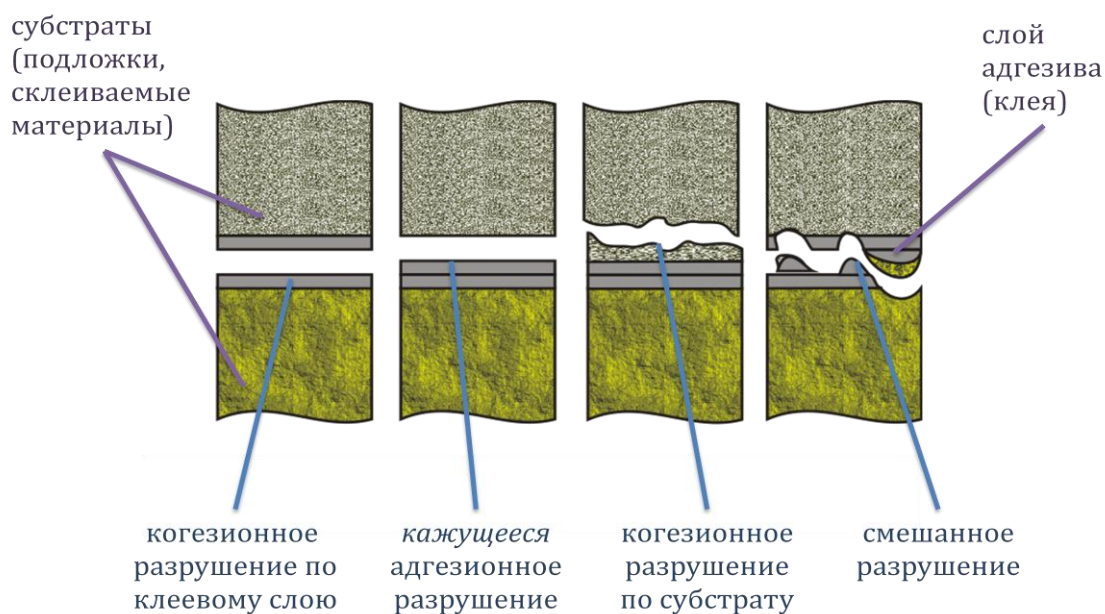


Рисунок 1 – Типы разрушения клевого соединения

С точки зрения потребителей клеев, когезионное разрушение по клеевому слою или субстрату является предпочтительным, т.к. такой вид разрушения дает определенную гарантию, что он действительно обладает необходимой клеящей способностью. Правильно спроектированное клеевое соединение часто демонстрирует когезионное разрушение по субстрату.

Разрушение смешанного типа (сочетание кажущегося адгезионного и когезионного) появляется из-за наличия загрязнений в клее или на поверхности субстрата или может являться следствием выбора метода испытания, который использовался для оценки эксплуатационных свойств клевого соединения.

Механизм формирования адгезионного соединения состоит из следующих стадий:

1. Нанесение адгезива
2. Растекание адгезива по поверхности субстрата и его смачивание
3. Равновесное установление адгезионного контактка, зависящее от макромолекулярных свойств адгезива и процессов адсорбции и диффузии

4. Формирование химической и физической структуры адгезива при отверждении, сопровождающееся возникновением поверхностного слоя, отличающегося по свойствам от объема. Эта стадия включает в себя также усадку адгезива, возможную кристаллизацию, выделение новых фаз и т.д.

Для объяснения связи между физико-химическими свойствами материалов с действительной адгезионной прочностью клеевого соединения используются теории адгезии.

Теории адгезии

Термодинамическая теория адгезии

На рисунке представленном ниже (Рисунок 2), изображены реальные клей и субстрат.

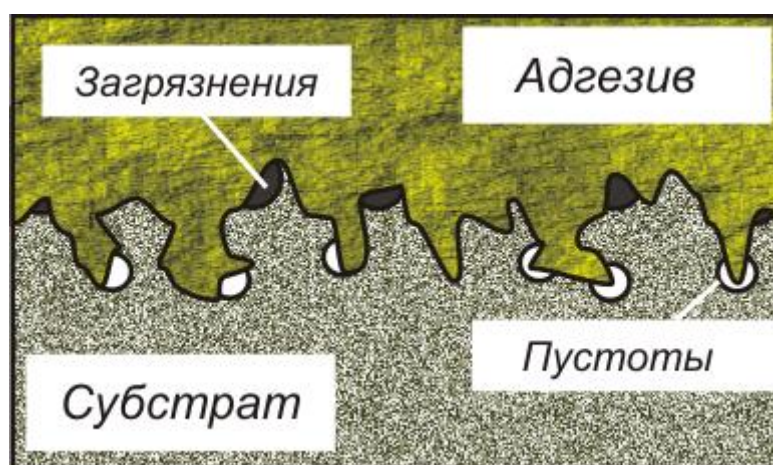


Рисунок 2 – Реальное клеевое соединение

Можно отметить следующие особенности реального клеевого соединения:

- Поверхность субстрата не является абсолютно чистой
- Поверхность криволинейна
- Реальный адгезив имеет конечную вязкость и в большинстве случаев для клея необходима реакция отверждение и его вязкость быстро растет в зависимости от продолжительности после его нанесения, что

чаще всего приводит к незаполнению нижней части пор и как следствие – к образованию пустот

Как было сказано ранее, возникающие пустоты увеличивают на периферии дефекта действующую на удалении нагрузку, что часто вызывает рост дефекта.

Для обеспечения удовлетворительной силы адгезии клей и субстрат должны вступать в тесное взаимодействие. Тесный контакт, как известно, реализуется только в случае, когда клей самопроизвольно растекается по поверхности субстрата, обеспечивая максимальный контакт на границе раздела и уменьшая до минимума соприкосновение с другими фазами.

Если при нанесении жидкости на твердое тело происходит самопроизвольное увеличение площади контакта, то имеет место смачивание. Равновесие капли на поверхности твердого тела (без учета шероховатости поверхности и действия сил тяжести) подчиняется уравнению Юнга

$$\cos\varphi = \frac{\gamma_{тг} - \gamma_{тж}}{\gamma_{гж}},$$

где φ – угол смачивания (угол между поверхностью твердого тела и касательной к контуру капли, проведенной через точку, в которой соприкасаются все три фазы, измеренный со стороны жидкости); $\gamma_{тг}$, $\gamma_{тж}$, $\gamma_{гж}$ – поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, газ – жидкость соответственно (Рисунок 3).

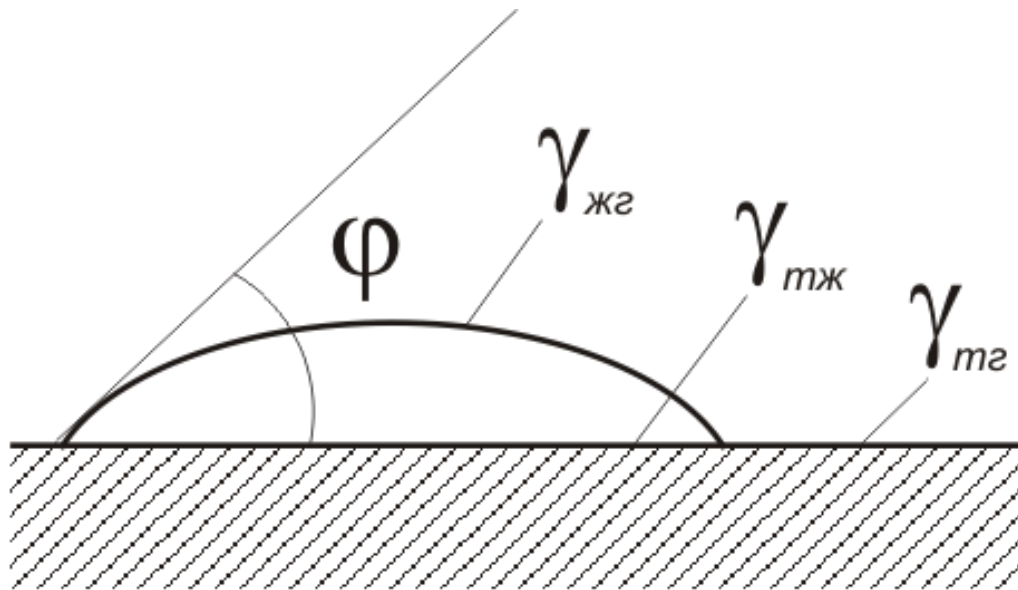


Рисунок 3 – Положение капли жидкости на поверхности твердого тела

При условии $\gamma_T < \gamma_{ТЖ}$ и $\cos\varphi < 0^\circ$ жидкость не смачивает поверхность; при $\varphi < 90^\circ$ имеет место частичное смачивание; при $\varphi = 0^\circ$ реализуется полное смачивание или растекание жидкости по поверхности твердого тела.

Адгзия жидкости к твердому телу может быть описана уравнением Дюпре, определяющим работу по замене поверхности твердое тело жидкость на поверхность твердое тело – газ (пар) и жидкость – газ (пар)

$$W_a = \gamma_T + \gamma_{ж} - \gamma_{ТЖ}$$

В сочетании с уравнением Юнга получаем уравнение Дюпре-Юнга, которое позволяет оценить величину равновесной работы адгезии жидкости к твердому телу, которую нужно затратить на разделение фаз

$$W_a = \gamma_{ж}(1 + \cos\varphi).$$

Такая картина складывается при рассмотрении идеального случая. В реальности приходится учитывать ряд дополнительных факторов. Одним из таких факторов является адсорбция на поверхности субстрата паров и газов, вызывающая уменьшение свободной энергии твердого тела. Таким образом,

для достижения высокой адгезии необходимо выполнение следующих условий:

1. Поверхностное натяжение субстрата должно быть больше поверхностного натяжения адгезива. Другим словами, для удовлетворительной силы адгезии необходимо выбирать клей, поверхностная энергия которого меньше поверхностного натяжения поверхности на которую он наносится. Однако, следует учитывать несоблюдение правила полярности: полярные адгезивы, имея обычно более высокое поверхностное натяжение, чем неполярные субстраты, плохо смачивают их и не образуют прочной связи с неполярным субстратом, в то время как неполярные и слабополярные адгезивы могут иметь более низкое поверхностное натяжение, чем полярные субстраты, хорошо смачивают их и образуют достаточно прочную связь.
2. Чем меньше угол смачивания, тем более полно реализуется смачивание.
3. Также критерием способности к созданию прочного адгезионного соединения может служить соотношение плотностей энергии адгезии полярных субстрата и адгезива. При близких значениях плотностей энергии когезии полимеров адгезионная прочность должна достигать максимума.

Механическая теория

Рассмотрим вариант, когда один или оба субстрата являются непроницаемыми по отношению к клею. Предположим, что соединение между клеем и субстратом находится в плоскости, как показано ниже (Рисунок 4, а). Клинья вводят в край резко выраженной границы раздела между субстратами А и В. Распространение трещины происходит, как показано стрелками на рисунке. В этом случае необходимы незначительные затраты энергии для того, чтобы разделить субстраты и возможно точное разделение субстратов.

Реальная поверхность, приводимая в контакт, всегда имеет некоторую шероховатость, по которой может растекаться клей (Рисунок 4, б). Если клей может вытеснять воздух, находящийся в порах у поверхности, то оба материала будут находиться в тесном контакте, который представляет собой извилистую линию.

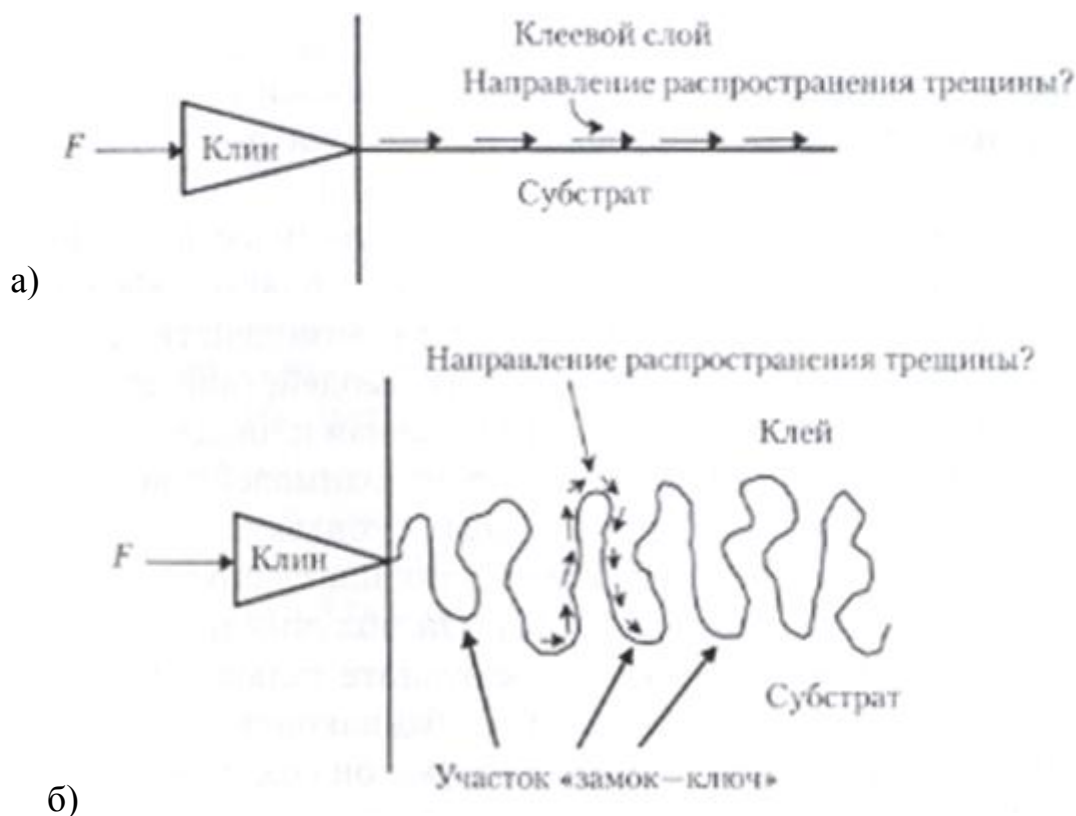


Рисунок 4 – Поверхности, приводимые в контакт

- а) Резко выраженная граница раздела между субстратами А и В. Требуются незначительные затраты энергии для разделения субстратов б) Реальная поверхность, имеющая некоторую шероховатость:

Если ввести клин в край этого соединения, то при передаче напряжения может не обнаружиться резкого разделения поверхностей. Более того, для распространения трещины через клеевое соединение направление прикладываемого усилия должно искривляться.

Некоторые из таких изгибающихся силовых линий проходят внутри клеевого соединения. В большинстве случаев клеевой слой испытывает

большую нагрузку, чем субстрат. Если клей (или субстрат) пластически деформируются в процессе разрушения соединения, то расходуется энергия и прочность клеевого соединения становится более высокой.

Другими причинами, объясняющими положительное влияние шероховатости поверхности на прочность клеевого соединения, является эффект зацепления, а также увеличение физической площади контакта в результате придания поверхности шероховатости, является.

Механическая теория адгезии была разработана еще в 20-х годах Мак-Беном. Согласно этой теории, адгезия рассматривается как следствие механического заклинивания адгезива в порах и неровностях субстрата. Наибольшее адгезионное взаимодействие осуществляется при использовании жидких субстратов, которые способны легко затекать в поры и трещины с последующим отверждением.

Выделяют три случая в которых механический фактор способен играть значительную роль: во-первых, когда поры субстрата имеют неправильную форму и расширяются от поверхности вглубь, во-вторых, когда субстрат пронизан системой сквозных пор (например, в случае тканей) и, в-третьих, когда субстрат имеет на своей поверхности ворсинки, которые после отверждения адгезива оказываются внедрены в его.

С позиций механической теории можно объяснить влияние на адгезию технологических факторов (продолжительности контакта, давления и температуры при которых осуществляется контакт, вязкости адгезива и т.д.). Однако эта теория не в состоянии объяснить сильное влияние на адгезию полярности адгезива, наличия в нем функциональных групп той или иной природы. Кроме того, известно, что склеиваться могут и совершенно гладкие поверхности, не имеющие пор и трещин, что идет в разрез с представлением о механическом заклинивании адгезива. На сегодняшний день очевидно, что один только механический эффект без достаточно сильного взаимодействия адгезива с субстратом не может обеспечить высокой прочности клеевого соединения. Поэтому большинство существующих теорий рассматривают

адгезию как специфическое взаимодействие адгезива с субстратом. С другой стороны не следует, конечно, полностью игнорировать положительную роль чисто механического эффекта заклинивания адгезива в неровностях, углублениях и порах субстрата.

Ниже представлены положительные и отрицательные стороны механической теории адгезии (Таблица 2).

Таблица 2 – Достоинства и недостатки механической теории адгезии

Достоинства	Недостатки
<ul style="list-style-type: none"> • объясняет влияние некоторых технологических факторов (например, давления дублирования); • объясняет влияние механической обработки поверхности. 	<ul style="list-style-type: none"> • не объясняет влияния химической структуры субстрата и адгезива; • хорошо могут склеиваться и относительно гладкие поверхности.

Электрическая теория

Все атомы обладают электроотрицательностью – параметр, определяющий силу притяжения между каким либо определенным атомом и электроном. Электроотрицательность приводит к образованию биполярных молекул. Поверхности твердых тел также могут быть охарактеризованы электроотрицательностью. Электроположительный материал передает заряд электроотрицательному материалу, создавая таким образом двойной электрический слой на границе раздела (Рисунок 5).

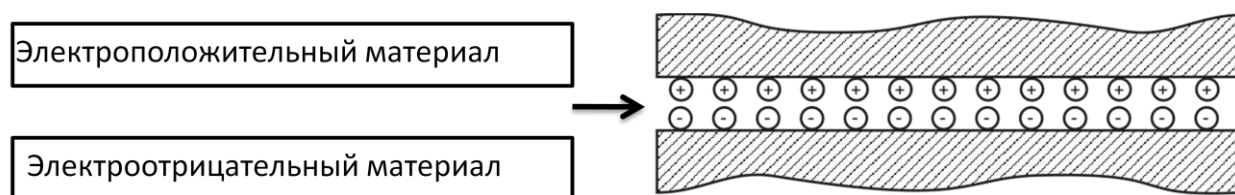


Рисунок 5 – Формирование двойного электрического слоя на границе раздела

Авторами этой теории являются Б.В. Дерягин и Н.А. Кротова. В основе электрической теории лежит явление электризации, происходящей при тесном соприкосновении двух диэлектриков или металла и диэлектрика. Система адгезив – субстрат отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух разнородных поверхностей, – с обкладками конденсатора. При отслаивании адгезива от субстрата (т.е. при раздвижении обкладок конденсатора) возникает разность электрических потенциалов, которая повышается с увеличением зазора между поверхностями до наступления разряда. Прочность адгезионного соединения определяется силой, необходимой для отделения заряженной поверхности от какой-либо другой поверхности, преобладающая Куллоновские силы

$$W = 2\pi\sigma_0^2 h_B ,$$

где W – работа разрушения адгезионного соединения; σ_0 – плотность поверхностного заряда; h_B – величина зазора между заряженными поверхностями, когда наступает электрический пробой.

На возможность электрических явлений при расслаивании адгезионных соединений указывает ряд факторов: электризация образовавшихся поверхностей; появление в некоторых случаях лавинного электрического разряда, сопровождающегося свечением и треском; изменение работы адгезии при изменении среды в которой происходит расслаивание; уменьшение работы расслаивания при повышении давления окружающего газа и при его ионизации, что способствует удалению зарядов с поверхности.

Двойной электрический слой, обусловленный донорно-акцепторной связью, образуется когда поверхностный слой одного тела насыщен донорными, а другого – акцепторными группами. Однако фактически на границе адгезив – субстрат реализуются различные виды взаимодействия, обладающие различной энергией. Поэтому приписывать донорно-акцепторному взаимодействию определяющую роль безосновательно.

Электрическая теория не может удовлетворительно объяснить адгезию между близкими по полярности полимерами. В соответствии с положениями электрической теории неполярные полимеры не способны к образованию прочной адгезионной связи, так как они не способны быть донорами электронов, что однако не соответствует практическим результатам. Кроме того минусом электрической теории является то, что в ней совершенно не рассматривается механизм разрушения и закономерности формирования адгезионного соединения.

Диффузионная теория

В соответствии с диффузионной теорией, предложенной С.С. Воюцким, адгезия как и аутогезия объясняется межмолекулярными силами, а диффузия цепных молекул или их сегментов обеспечивает максимально возможное взаимопроникновение макромолекул, что способствует увеличению адгезионного контакта.

Диффузионные явления при образовании адгезионного соединения весьма разнообразны. Наиболее вероятна диффузия низкомолекулярных ингредиентов, однако, для полимерных адгезивов в наибольшей степени важна диффузия макромолекул через границу раздела фаз. В случае проникновения макромолекулы адгезива в фазу субстрата осуществляется наиболее полный контакт, а межмолекулярное взаимодействие может превысить прочность химических связей. В диффузионной теории зависимости силы адгезионного взаимодействия от времени и температуры контакта, скорости отрыва, молекулярно структурных характеристик объясняются с использованием статистических закономерностей движения сегментов макромолекулярных цепей.

Диффузионная теория коррелирует с термодинамическим представлением об адгезии. Для обеспечения высокой адгезии необходимо, чтобы поверхностное натяжение на границе твердое тело – жидкость было минимальным. Это достигается, в соответствии с правилом Ребиндера, при условии: чем меньше различия в полярности двух веществ, тем ниже

поверхностная энергия на межфазной границе раздела. То есть, по сути, условие совместимости двух полимеров совпадает с условием смачивания одного полимера (субстрата) другим (адгезивом). Однако заметная диффузия может наблюдаться и между несовместимыми полимерами, сильно отличающимися по полярности. В этом случае имеет место, так называемая, сегментальная диффузия, обусловленная совмещением на уровне отдельных сегментов макромолекул.

Ограничения по применению диффузионной теории связаны с тем, что взаимное растворение даже на уровне сегментов при контакте часто не происходит (мал коэффициент диффузии или в процессе отверждения адгезива образуется трехмерная сетка), а способность полимеров к совместимости проявляется только в смачивании. Однако совершенно очевидна необходимость учитывать диффузию как один из этапов формирования адгезионного соединения.

Теория слабых граничных слоев

Ряд авторов придерживается точки зрения, что вероятность чисто адгезионного разрушения (т.е. по границе раздела двух фаз) крайне мала, а разрушение проходит по прилегающему к субстрату слою адгезива. Исходя из этого, делается вывод, что влияние сил молекулярного взаимодействия на границе адгезив- субстрат на прочность адгезионного соединения ничтожна. Отмечая очевидное влияние слабых слоев на прочность адгезионного соединения, необходимо сказать, что нельзя также и полностью исключать влияние молекулярных сил на границе раздела фаз. Ведь именно на границе раздела возникают наиболее благоприятные условия для разрушения адгезионного соединения:

- во-первых, при адгезионном разрушении часто требуется разрыв связей менее прочных чем химические, а при когезионном разрушении сетчатого полимера (в данном случае - отвержденного адгезива) разрыв химических связей неизбежен.

- во-вторых, именно на границе раздела фаз имеет место концентрация напряжений из-за возникновения наибольшего числа различных дефектов (пор, пустот и т.д.), различия упругих свойств и термических коэффициентов расширения адгезива и субстрата.
- в-третьих, необходимо учесть, что граница раздела фаз наиболее подвержена воздействию таких факторов, приводящих к снижению прочности, как влага, повышенная температура, химические агенты и т.д.

Исходя из этого, пренебрегать характером взаимодействия на границе адгезив - подложка ни коим образом нельзя.

Адсорбционная теория

Причиной адгезии в соответствии с адсорбционной теорией является возникновение сил молекулярного взаимодействия между контактирующими молекулами адгезива и субстрата. Выделяют следующие основные стадии механизма образования адгезионного контакта:

- 1) растекание адгезива на поверхности субстрата и его смачивание;
- 2) равновесное установление адгезионного контакта;
- 3) формирование структуры адгезива при его отверждении.

Основными параметрами, влияющими на адсорбцию из раствора полимерной молекулы, являются молекулярная масса полимера, концентрация раствора, тип растворителя, температура, развитость поверхности субстрата а так же природа адсорбента и адсорбата. Очевидно, что эти же факторы оказывают значительное влияние и на адгезионную прочность. Особенностью адсорбции полимеров является сильная зависимость ее от конформации макромолекулы. Возможно несколько вариантов стерического расположения молекулы полимера при адсорбции (Рисунок 6):

- развернутая макромолекула, лежащая на поверхности плашмя (что достигается при очень сильном взаимодействии молекулы с поверхностью);
- статистический клубок;
- молекула, связанная с поверхностью концевой группой;
- складчатая конформация, когда молекула связана с субстратом лишь несколькими сегментами.

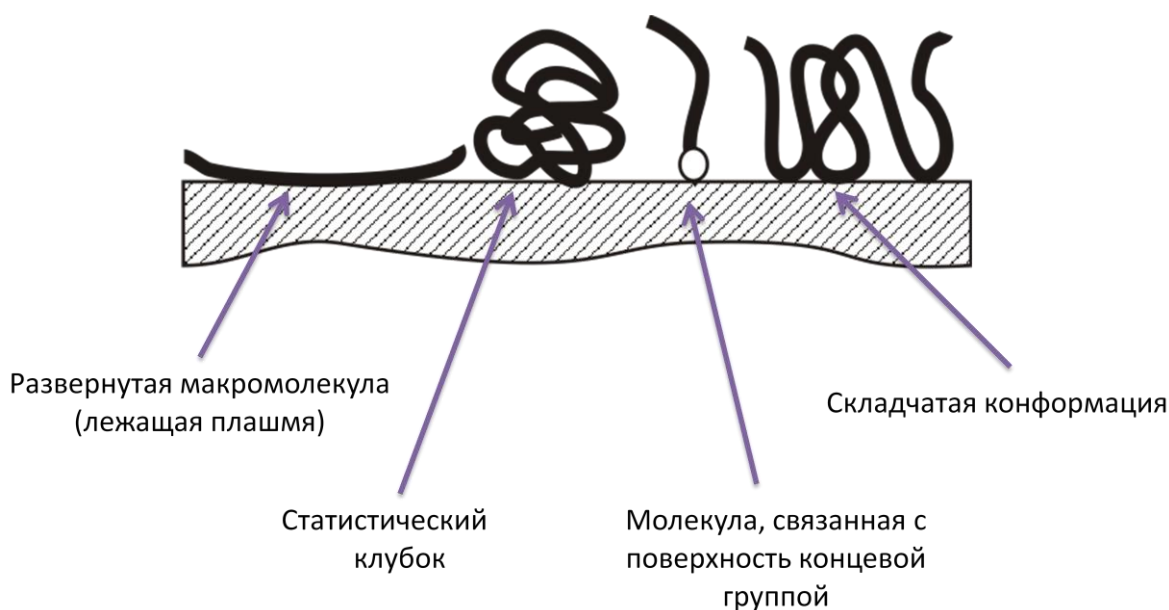


Рисунок 6 – Варианты стерического расположения молекулы полимера при адсорбции

Необходимо отметить такую особенность адсорбции полимеров, что в ходе ее изменяется концентрация полимера в растворе, что в свою очередь оказывает влияние на конформацию макромолекул (Рисунок 7). И, таким образом, каждой точке на изотерме адсорбции соответствует своя структура раствора. Известно, что в растворах полимеров при определенной концентрации вследствие межмолекулярных сил возникают устойчивые надмолекулярные образования. В этом случае на поверхность субстрата могут переходить не отдельные молекулы, а их ассоциаты, что увеличивает величину адсорбции. Но для сильно концентрированных растворов, когда происходит образование сплошной пространственной сетки физических

связей, переход макромолекул из раствора на поверхность становится невозможным и адсорбция снижается. Аналогично увеличению концентрации влияет на адсорбцию и повышение межмолекулярного взаимодействия в растворах за счет увеличения полярности полимера. То есть, зависимость адсорбции от межмолекулярного взаимодействия определяется по кривой с максимумом. Зависимость адгезионной прочности от содержания функциональных групп аналогичная.

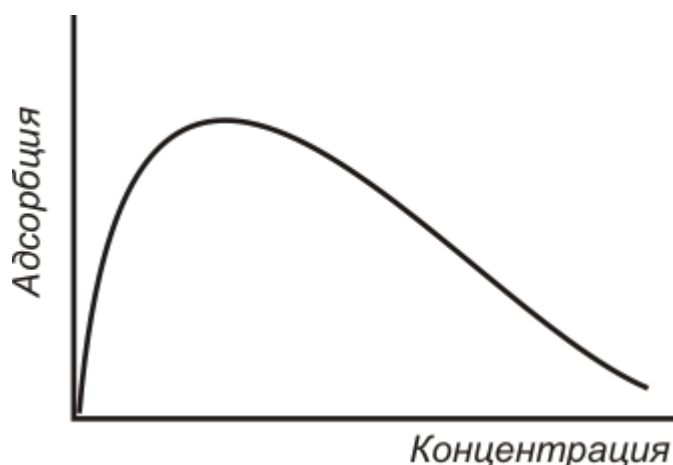


Рисунок 7 – Влияние концентрации раствора полимера на величину адсорбции

Аналогия процессов адгезии и адсорбции проявляется и в зависимости адгезионной прочности от надмолекулярной структуры адгезива.

Ниже представлены положительные и отрицательные стороны механической теории адгезии (Таблица 3).

Таблица 3 – Достоинства и недостатки адсорбционной теории адгезии

Достоинства	Недостатки
<ul style="list-style-type: none"> • способна объяснить влияние на адгезию таких факторов как полярность, надмолекулярная структура, размеры, природа и форма молекул адгезива. 	<ul style="list-style-type: none"> • не учитывает различия в структуре раствора и полимерного адгезива, не содержащем растворителя, • не учитывает особенности

	микроструктуры полимеров, • не учитывает вопросы поверхностной и объемной диффузии полимеров.
--	--

Близка по своим позициям к адсорбционной молекулярная теория адгезии, которая является как бы логическим ее продолжением. Эта теория основана на том же тезисе, что и адсорбционная: первопричиной адгезии является молекулярное взаимодействие адгезива с субстратом. Но кроме этого в молекулярной теории важнейшее значение придается когезионным свойствам соединяемых материалов, которые могут существенно изменяться в процессе формирования адгезионного соединения. Важное значение придается вопросам химической активности полимеров, механизму катализа и кооперативному характеру процессов взаимодействия макромолекул.

Подводя итог всему выше сказанному, можно сформулировать несколько принципов, позволяющих обеспечить наибольшую прочность адгезионного соединения:

1. Следует выбирать клей, который растворим в субстрате.
2. Клей должен самопроизвольно растекаться по поверхности субстрата – смачивать его.
3. Необходимо обеспечение микроскопической морфологии поверхности.
4. Необходимо удаление слабых граничных слоев.
5. Клей должен иметь оптимальное соотношение между вязкостью и продолжительностью отверждения, чтобы обеспечить полное заполнение пор.

6. Если клеевое соединение предназначено для работы в неблагоприятных условиях окружающей среды, необходимо обеспечить образование ковалентных связей на границе раздела¹.

¹ Если клеевое соединение работает в нормальных условиях, то присутствие ковалентных связей не является необходимым условием для получения прочного клеевого соединения.

Библиографический список

1. Берлин, А. А. Основы адгезии полимеров [Текст] / А. А. Берлин, В. Е. Басин. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Химия, 1974. - 391 с.
2. Вакула И.Л. Физическая химия адгезии полимеров [Текст] / И.Л. Вакула, Л.М. Притыкин. - М.: Химия, 1989. - 188 с
3. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии [Текст] : учебник / С. С. Воюцкий. - 2-е изд. - М. : Химия, 1976. - 512 с.
4. Москвитин, Н. И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания [Текст] / Н. И. Москвитин. - М. : Лесн. пром-сть, 1974. - 191 с. : ил.
5. Поциус, А.В. Клеи, адгезия, технология склеивания [Текст] : / Пер. с англ. под ред. Г.В. Комарова. - СПб. : Профессия, 2007. – 376 с.
6. Энциклопедия полимеров [Текст] : [В 3 т.] / под ред. В. А. Каргина. - М. : Сов. Энциклопедия