

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шакс, И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. - Л.: Недра, 1974. - 131 с.
2. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. - Л.: Недра, 1971. - 140 с.
3. Федорова, Н.И. Вещественный состав фракций различной плотности, выделенных из каменноугольного шлама / Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива, 2013. - №4. – С. 51-56.
4. Шпирт, М.Я. Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых. – М.: Недра, 1986. – 255 с.
5. Шпирт, М.Я. Неорганические компоненты твердых топлив / М.Я. Шпирт, В.Р. Клер, И.З. Перциков. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
6. Ерёмин, И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В. Ерёмин, А.С. Арцер, Т.М. Броновец. – Кемерово: Притомское, 2001. – 399 с.

Авторы статьи:

Федорова
Наталья Ивановна
канд. хим. наук, с.н.с.,
Института углехимии и химического
материаловедения СО РАН,
e-mail:fedorovani@iccms.sbras.ru

Трясунов
Борис Григорьевич
докт. хим. наук, проф. каф. углехими-
и, пластмасс и инженерной защи-
ты окружающей среды КузГТУ.
Тел.: 8-903-047-00-16

УДК 620.179.18

В. П. Кузнецов, М. И. Баумgartэн

АДГЕЗИЯ В КЛЕЕВОМ СОЕДИНЕНИИ: АДГЕЗИЯ С ПОЗИЦИИ ТЕОРИИ ПРОЧНОСТИ

Для выяснения прочностных свойств адгезии (граничного состояния) необходимо и достаточно контролировать неразрушающими методами напряженное состояние границы и прилегающих к ней слоев. Несомненно, конечным решением задачи о контроле адгезии (граничных состояний) является её количественная оценка, т.е. получение по плоскости склейки топографии её характеристики (прочности). Тогда непроклеи - это адгезия с нулевой прочностью. В свою очередь, адгезия в многочисленных работах [3-14] определяется как поверхностное явление при возникновении притягивающего физического или химического взаимодействий поверхностей конденсированных фаз при их молекулярном контакте, приводящее к соединению этих поверхностей и образованию новой конденсированной фазы. Такое понимание адгезии позволяет считать прочность и долговечность клеевого соединения частной задачей прочности твердого тела [10,15].

В настоящее время ведущей концепцией по проблемам прочности твердого тела является кинетическая теория прочности твердого тела, изложенная в работах Н. С. Журкова [16-18]. Эта теория находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами [15] и не противоречит теориям, излагаемым в работах [16-32]. Согласно этой теории фундаментальная зависимость, связывающая долговечность твердого тела τ с темпе-

ратурой T , при которой проводятся испытания под действием приложенного постоянного напряжения σ , имеет вид

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{U - \gamma \sigma}{kT} \right\}, \quad (1)$$

где τ_0 - временная константа материала, совпадающая с периодом колебаний его структурных единиц, U - кажущаяся энергия активации разрушения, γ - структурно-чувствительный параметр, отражающий изменение структуры, k – постоянная Больцмана. Эта эмпирическая зависимость многократно проверена в различных условиях на различных материалах, в том числе и на адгезионных соединениях [28-30]. Так, например, в работах [2,28] получены зависимости в координатах $\lg \tau - \sigma$ (долговечность - действующие напряжения) для полиэтиленовых покрытий в виде прямых (рис.1), которые аналогичны зависимостям [18].

Структура (1) и физический смысл U и τ_0 позволяют утверждать, что кинетическая природа прочности отражает проявление сил межмолекулярного и химического взаимодействия, что согласуется с определением адгезии, приведенным в [37] и с утверждениями в многочисленных работах о природе адгезионных сил [8,14].

С другой стороны, многочисленные исследования клеевых соединений выявляют влияние внутренних - остаточных напряжений на адгези-

онную прочность: так, в работах Бикермана [8,34,35] показано, что прочность клеевых соединений σ_{ad} зависит от когезионной прочности адгезива σ_k и остаточных напряжений в нем σ_o , если разрушение происходит по адгезиву

$$\sigma_{ad} = (\sigma_k/\beta - \sigma_o)/\alpha, \quad (2)$$

где α, β – коэффициенты концентрации напряжений, обусловленные: различием в механических свойствах адгезива с субстратом и макроскопической неоднородностью, соответственно.

Характер этой зависимости наглядно демонстрирует график (рис.2.), полученный для полиэфирциануратного эмаль-лака в работе [2]. Как видно из графика, с увеличением остаточных напряжений σ_o резко спадает адгезия σ_{ad} я прочность σ_o . Таким образом, полагают [2], что сложнонапряженное состояние, характерное для адгезионных соединений, влияет на их долговечность и соответственно на адгезионную прочность. Это усложняет зависимость между долговечностью, прочностью и температурой адгезионных соединений и тогда с учетом уравнения (2) уравнение (1) можно представить в виде:

$$\tau = \tau_0 \exp \left\{ \frac{(U - \gamma_1 \sigma_o) - \gamma_2 \sigma_{ad}}{kT} \right\}, \quad (3)$$

где $(U - \gamma_1 \sigma_o)$ представляет сниженный остаточные напряжениями энергетический барьер в адгезиве, $\gamma_1 = \beta\gamma, \gamma_2 = \beta\gamma\alpha$. Поэтому для преодоления энергетического барьера требуется меньшее внешнее усилие. Такое внешнее усилие соответствует меньшему пределу прочности.

Этот предел прочности получают при разрушающих испытаниях клеевого соединения, который характеризует σ_{ad} – адгезионную прочность. Выражения (2) и (3) показывают, что для неразрушающего контроля предела прочности при заданных и неизменных τ_0, τ, U, kT необходимо и достаточно контролировать остаточные напряжения и структурные изменения в адгезиве. Структурные изменения, как правило, характеризуются различием в механических свойствах адгезива и субстрата, а также микроскопической неодно-

родностью клеевого слоя и не являются варьируемым параметром в неразрушающем контроле.

Таким образом, формула (3) показывает, что и долговечность границ раздела и прочность адгезива хорошо описываются теорией Н. С. Журкова, в рамках которой ложится обнаруженная Бикерманом эмпирическая зависимость (2) прочности границ раздела от остаточных напряжений, возникающих на этой границе.

К настоящему времени выявлено влияние на адгезионную прочность пяти физических факторов: **скорости нагружения границы, механического эффекта, толщины слоя адгезива и внутренних напряжений**, а также **влияние микро- и макроскопических дефектов**, к числу которых можно отнести мелкодисперсные включения с разными плотностями и модулями, характеризующими их упругие свойства, в том числе непреклей.

С ростом скорости деформации меняется характер разрушения адгезионного соединения или разрушения пограничного слоя и адгезива. При уменьшении времени, за которое нагружается соединение до разрушения, адгезив ведет себя как твердое *жесткое* тело, в результате чего слабым местом становится граница раздела адгезив – субстрат, так как именно на ней возникают наиболее неоднородные и сильные напряжения [2,27]. При медленном нагружении, когда релаксационные процессы полимеров по времени такие же или быстрее чем в субстрате [26-28], адгезионное соединение успевает деформироваться в значительной мере, что вызывает разрушение полимера, играющего роль адгезива.

Как показано в [26], в рамках кинетической концепции зависимость между механической прочностью σ_p , температурой испытания и скоростью приложения разрушающего напряжения v

$$\sigma_p = Kv^n \exp \frac{U(\sigma_p)}{RT}, \quad (4)$$

где K и n – константы. $U(\sigma_p)$ может быть представлена в виде [26]:

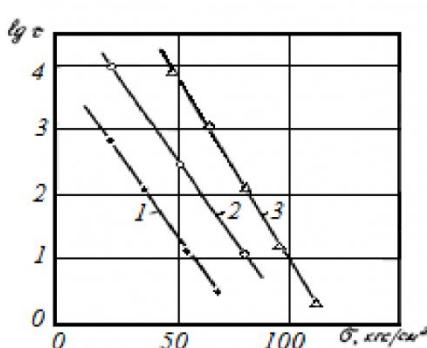


Рис. 1. Температурно-временная зависимость τ – долговечности полизтиленовых покрытий:

1 прут = 60°С; 2 при $t = 50^{\circ}\text{C}$
3 прут = 40°С [2,28,29]

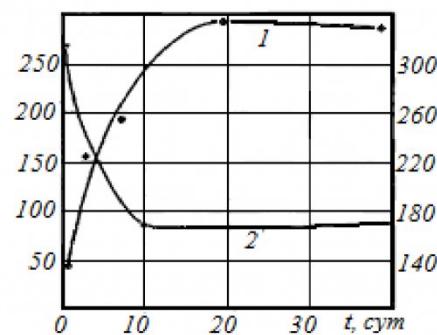


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений σ_o –(2) и адгезионной прочности σ_{ad} – (1) для полиэфирциануратной пленки в системе эмаль лак – металл от продолжительности старения при температуре 220°С [2]

$$U(\sigma_p) = U'_0 - \alpha\beta\sigma_p, \quad (5)$$

где U'_0 – энергия активации разрыва, α – элементарный объем разрушения, β – коэффициент перенапряжения.

При склеивании пористых материалов жидкими kleями адгезив (клей) затекает в поры [8]. В процессе пропитки субстрата адгезив проникает на глубину 2 ÷ 8 структурных элементарных волокон, что было показано в многочисленных работах. Некоторые адгезивы или их компоненты проникают даже вглубь элементарных волокон и заполняют поры, пустоты, капилляры. И все же, несмотря на наличие этого механизма, механический эффект без достаточно интенсивного взаимодействия молекулярных сил адгезива с субстратом не может обеспечить высокой прочности kleевого соединения. Согласно анализу, выполненному в [2] и утверждениям других авторов, роль механического фактора на адгезионную прочность без молекулярного взаимодействия и усадочных напряжений ничтожно мала и составляет доли процентов от адгезионной (молекулярной) прочности, что позволяет отказаться от механической теории адгезии [1].

Большое количество исследований посвящено изучению зависимости прочности от толщины адгезионного слоя, так как она наиболее ощутима и проглядывается без специальных измерений. Как правило, с увеличением толщины адгезионного слоя прочность этого соединения уменьшается, причем с уменьшением толщины эта прочность растет лишь до определенного предела, а при дальнейшем уменьшении толщины адгезива резко падает, как это отображено на рис.3, взятого для демонстрации этого утверждения из [8].

В области малых толщин эту зависимость объясняют уменьшением площади склейки из-за малого количества клея, двухстороннего сильного влияния субстрата и т.п. В области же больших толщин эту зависимость в работах [2,6] объясняют масштабным фактором. Согласно статистической природе прочности твердого тела [15], значительно, для многих материалов, меньшая реальная

прочность по отношению к теоретической объясняется дефектностью реальных тел. Поэтому прочность небольших образцов оказывается выше более массивных, в которых вероятность наличия дефекта (слабого места) выше. С этих же позиций сделана попытка объяснить зависимость прочности адгезионных соединений от толщины слоя адгезива [2,8,14]. В этих же работах показано, что наличие внутренних напряжений в адгезиве и их зависимость от его толщины может являться причиной снижения прочности. Суммарный эффект действия этих напряжений, приводящих к ослаблению адгезионной связи, оказывается выше в случае более толстого адгезива.

Повышение адгезионной прочности с уменьшением толщины слоя адгезива наблюдается не всегда. Это особенно характерно для эластичных полимеров. Имеются попытки объяснить зависимость адгезионной прочности от толщины адгезива влиянием твердой поверхности, в результате которого возможность деформации тонкого слоя адгезива меньше, чем толстого.

Влияние внутренних напряжений на адгезионную прочность есть неоспоримый факт, и является основной характеристикой граничных условий формирования композиционных материалов. Это доказывают многочисленные экспериментальные [14,33,34] и теоретические [2,7,8] работы.

Основными причинами возникновения внутренних напряжений на границе адгезив – субстрат являются: усадка h_0 и разбухание адгезива h^1 , различия в температурных коэффициентах адгезива и субстрата, режим формирования адгезионного слоя, режим эксплуатации и хранения изделий и т.д. Усадка (разбухание) возникает как в процессе улетучивания растворителя, так и при образовании химических связей, возникающих в процессе формирования адгезионного соединения с выделением побочных продуктов при химических реакциях (полимеризация адгезива). Природой термических напряжений является различие термических коэффициентов линейного расширения, теплопроводности субстрата и адгезива, а также раз-

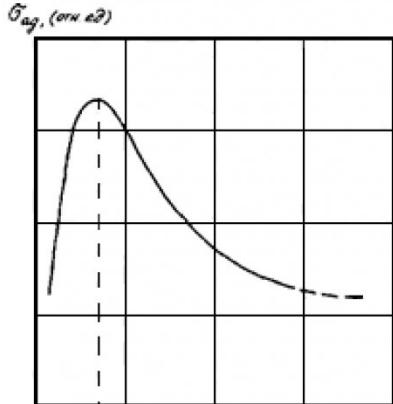


Рис. 3. Качественная зависимость адгезионной прочности от толщины адгезива [8]

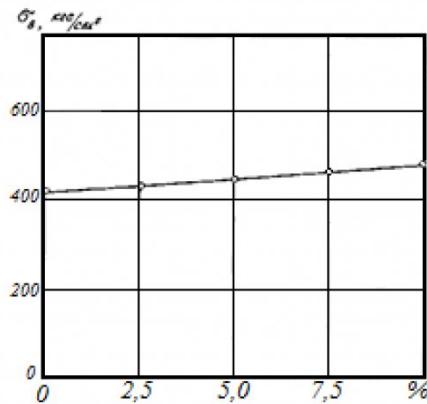


Рис. 4. Зависимость предела прочности при растяжении пленок пентана от содержания наполнителя [29] в весовых частях

ный для разных частей изделия температурный и эксплуатационный режимы, приводящие к более сильному нагреву отдельных частей. Термические напряжения всегда возникают при нагревании композиционного изделия, в результате чего появляются значительные напряжения, которые затем практически релаксируют, как правило, полностью. При последующем охлаждении вновь возникают температурные напряжения. Эти напряжения возникают и в тех случаях, когда адгезионное соединение формируется при высоких температурах. В процессе охлаждения изделия возникают напряжения, которые начинают расти от температуры стеклования или замораживания.

Режим формирования адгезионного соединения влияет на возникновение внутренних напряжений. Чем выше скорость полимеризации kleящего полимера, тем больше внутренние напряжения [2]. Очень сильное влияние на наличие остаточных напряжений в адгезиве оказывает его рецептурный состав. Эффективным способом снижения внутренних напряжений является применение пластификаторов и модификаторов. Более сложной является зависимость внутренних напряжений от количества наполнителя [30], так как введение наполнителя сопровождается и ростом модуля упругости полимера и уменьшением коэффициента термического расширения. Из анализа многочисленных исследований следует, что при введении в полимер небольших концентраций наполнителя ($5\div10\%$ весовых частей) зависимость прочности на разрыв плавно возрастает, а величина внутренних напряжений снижается. Данное утверждение демонстрируют рис.4 и 5, взятые из работ [2,28] соответственно.

Кроме того, нами были выполнены исследования зависимости прочности на разрыв стальных образцов, склеенных эпоксидной смолой с различными добавками в разной весовой концентрации [36], результаты которых приведены на рис.6 и 7. Из этих экспериментальных результатов также следует, что при введении в полимер, играющий роль адгезива, добавок, прочность на разрыв kleевых соединений увеличивается или остается на том же уровне, что обуславливается снижением внутренних напряжений в них. В общем же, с увеличением количества наполнителей в kleевом слое, увеличивается прочность kleевых соединений. Эти работы выполнялись с целью изучения влияния наполнителей (типа частиц кристаллитов сегнетокерамики ЦТС-23) на прочность (границы) адгезионного соединения и показали, что введение небольшого количества кристаллитов сегнетокерамики ($5\div10\%$ весовых частей) увеличивает адгезионную прочность соединения.

Увеличение внутренних напряжений может происходить в процессе старения, сопровождающееся снижением эластичности и ростом модуля упругости kleящего полимера. Структурные единицы субстрата и адгезива во времени диффунди-

руют навстречу друг другу, что также сказывается на изменениях остаточных напряжений как на границе, так в субстрате, и адгезиве.

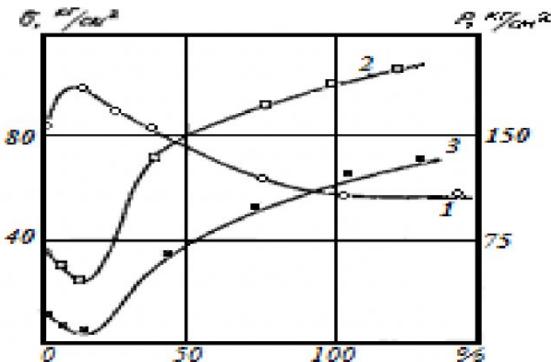


Рис. 5. Зависимость прочности на разрыв (1), адгезии (2) и внутренних напряжений (3) от содержания наполнителя в адгезиве [28].

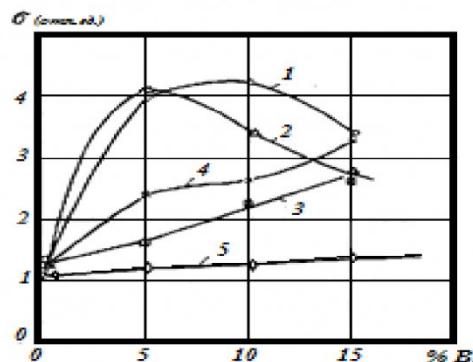


Рис. 6. Зависимость предела прочности при растяжении стальных образцов, склеенных эпоксидной смолой, от содержания и типа наполнителей [36]: 1 - CaCO₃ (мел), 2 - TiO₂ (двукись титана стандартный наполнитель для эпоксидных kleев [11]), 3 - SiO₂ (песок), 4 - Al₂O₃ (корунд). Для сравнения этих результатов нами были введены 5 - ЦТС-23 (сегнетокерамический порошок, полученный нами от распиловки поляризованных блоков керамики).

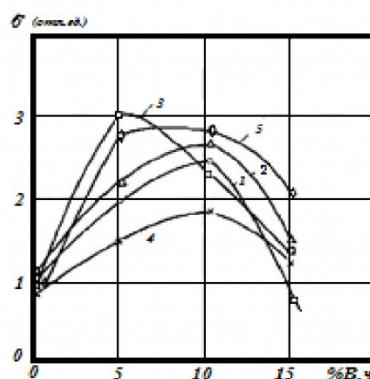


Рис. 7. Зависимость предела прочности при растяжении стальных образцов, склеенных kleem марки КС (на основе эластополимеров) от содержания и типа наполнителя [36]. Обозначения как на рис. 6.

Внутренние напряжения действуют против сил молекулярного сцепления (когезии), а также против адгезионных сил (межмолекулярных сил границы), поэтому их можно приравнять к длительно действующей нагрузке [8]. В этих условиях разрушение kleевых соединений может быть вызвано напряжением, составляющим 15÷50 % мгновенного разрывного напряжения. Это является одной из основных причин разрушения kleевых соединений при меньших эксплуатационных условиях и за более короткие сроки. Чем выше внутренние напряжения, тем меньше сопротивление старению адгезионного соединения, а наличие двух твердых поверхностей (для адгезионного слоя) усиливает влияние остаточных напряжений на их долговечность и прочность.

Существуют четко установленные зависимости адгезионной прочности от внутренних (остаточных) напряжений [8].

Типичная зависимость имеет антибатный характер: нарастание внутренних напряжений сопровождается снижением адгезионной прочности и наоборот. Имеется большое количество работ, подтверждающих это утверждение, анализ кото-

рых наиболее полно дан в работах [2, 8].

С учетом изложенного возникает задача анализа возможностей традиционных методов неразрушающего контроля, а также применяемых для контроля kleевых соединений и, кроме того, физических методов измерения напряженного состояния вещества. Так, в [35] на уровне физических взаимодействий характеристик определена чувствительность к адгезионным явлениям на границе раздела фаз композиционных материалов, дана экспериментальная оценка зависимости ряда физико-механических характеристик, в том числе, акустических, теплофизических, оптических, используемых в методах диагностики изделий из композитов, от характера связей между ними.

Показана удовлетворительная связь с акустическими характеристиками при зондировании тонколистовых металлических композиционных конструкций.

Итак, для выяснения прочностных свойств адгезии (граничного состояния) необходимо и достаточно контролировать неразрушающими методами напряженное состояние границы и прилегающих к ней слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ненахов, С.А. Адгезия. Основные термины и определения // Клеи. Герметики. Технологии. – 2007. - №4. – С.2-6.
2. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. - М.: Химия, 1974. – 392с.
3. Ковачич, Л. Склейивание металлов и пластмасс / Под ред. А.С. Фрейдина. - М.: Химия, 1985. - 240с.
4. Резина и клеи. Методы определения прочности связи с металлом при отрыве. ГОСТ 209-75. - М.: Изд-во стандартов, 1976. - 8с.
5. Хрулев, В.М. Прогнозирование долговечности kleевых соединений деревянных конструкций. - М.: Стройиздат, 1981. - 128с.
6. Зимон, А.Д. Что такое адгезия. - М.: Наука, 1983. - 176с.
7. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел. - М.: Наука, 1973. - 279с.
8. Притыкин, Л.Н. Клеи и их применение в электротехнике / Л.Н. Притыкин, М.Г. Драновский, Х.Р. Поркмян. - М.: Энергоиздат, 1983. - 136с.
9. Bikerman J.J., The Sciennceof Adhesive joints New. - Academie Press New-York, and London: Library of Congress Catalog Card. Wamber 60-16906 Prinfend in the Unified Staffs of Amerika. P.1961.
10. Фрейдин, А.С. Полимерные водные клеи. - М.: Химия, 1985. -144с.
11. Фрейдин, А.С. Прочность и долговечность kleевых соединений. -М.: Химия, 1981. - 272с.
12. Кордашов, Д.А. Синтетические клеи. - М.: Химия, 1968. - 592 с.
13. Хрулев, В.М., Прочность kleевых соединений.[- М.: Стройиздат, 1973. – 84 с.
14. Ушаков, Б.Н. Напряжения в композиционных конструкциях / Б.Н. Ушаков, И.Д. Фролов. - М.: Машиностроение, 1979. - 132с.
15. Дылков, М.С. Влияние толщины адгезива и концентрации kleящего раствора на прочность kleевого соединения при нормальном отрыве / М.С. Дылков, А.Б. Санжаровский, П.И. Зубов // Коллоидный журнал. - 1964. - Т. XXVI. - С.436-439.
16. Разрушение[Текст] / Разрушение неметаллов и композиционных материалов // под ред. Г. Либовиц. Т.7. - М.: Мир, 1976. - 634с.
17. Журков, С.Н. Кинетическая концепция прочности // Вестник АН СССР. - 1968.- №3.- С.46-49.
18. Журков, С.Н. Физические основы прогнозирования механического разрушения [Текст] / С.Н. Журков, В.С. Куксенко, В.А. Петров // ДАН СССР. -1981. -Т.259. - №6. - С.1350-1353.
19. Журков, С.Н. Вопросы современной физики прочности твердых тел //Чтения памяти А.Ф. Иоффе, 1982. - Л. - 1984. - С.14- 21.
20. Регель, В. Р. Кинетическая природа прочности твердых тел / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. - М.: Наука, 1974. - 560с.

21. Иденбом, В.Л., Орлов А.Н. Проблемы разрушения в физике прочности // Проблемы прочности. - 1970. - №12. - С.3-13.
22. Каши, Г. Разрушение полимеров. - М.: Мир, 1981. - 440с.
23. Казале, А. Реакции полимеров под действием напряжений / А. Казале, Р. Портер // Пер. с англ. под ред. А.Я. Малкина. - Л.: Химия, 1983. - 441с.
24. Бартенев, Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров . -М.: Химия, 1984. - 280с.
25. Бартенев, Г.М. Физика и механика полимеров: Учебн. пособие для вузов / Г.М. Бартенев, Ю.В. Зеленев. - М.: Высшая школа, 1983. - 391с.
26. Гуль, В.Е. Структура и прочность полимеров. 3-е изд. перер. и доп. - М.: Химия, 1978. - 328с.
27. Бабаевский, П.Г. Влияние типа отвердителя на характер роста трещин в отверженных эпоксидных полимерах и параметры их трещиностойкости / П.Г. Бабаевский, С.Г. Кулик, А.А. Павленко, В.В. Боровко // Механика композиционных материалов. - 1987. - № 1. - С.10-16.
28. Веселовский, Р.А. Влияние свойств граничных слоев реактопластов на адгезионную прочность kleевых соединений / Р.А. Веселовский, А.Ю. Филипович // Механика композиционных материалов. - 1986. - № 6. - С.1003-1006.
29. Санжаровский, А.Т. Физико-механические свойства полимерных покрытий / А.Т. Санжаровский, М.С. Дылков, П.И. Зубов // Доклады АН СССР. - 1964. Т.155. - С.380-391.
30. Санжаровский, А.Т. Прочность напряженных полимеров покрытий [Текст] / А.Т. Санжаровский, М.С. Дылков, Г.Г. Ермилов // Доклады АН СССР. - 1966. - Т.170. - С.629-637.
31. Кисим, В. Б. Фундаментальная зависимость адгезии: Дис. канд. физ.-мат. наук. 06.07.68 / - М. инст. Им. Баумана. 1968. -150с.
32. Якк, И.В. Исследование свойств композитов матричного типа: Дис. канд. техн. наук. 05.11.82 /- Л. Физико-технический институт. 1982. - 130с.
33. Кривская, Б.А. Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них. - М.: МДНТН им. Ф.Э. Дзеркинского, 1969. - С.159-169.
34. Бикерман, Я.О.Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров // Успехи химии. - 1972. - Т.41. - С.143I- 1438.
35. Бикерман, Я.О. Теория адгезионных соединений // Высокомолекулярные соединения. - 1968. - Т.10А. - С.874-881.
36. Оценка возможности определения прочности адгезионных соединений в сложных конструкциях из неметаллических материалов в электромагнитном поле: Отчет о НИР (промежуточный) [Текст] / Карагандинский политехнический институт. Деп. В ВИНТИ 06.02.06: № ГР 80049002; Инв. № 02830010167. - Караганда, 1982. - 85 с.
37. Кузнецов, В. П. Адгезия в kleевом соединении: термины и физическая сущность / В. П. Кузнецов, М. И. Баумгартэн. – Вестник КемГУ. – 2014. – №2. – Т. 1. – С. 170-174.

Авторы статьи

: Кузнецов Владимир Петрович, к.т.н., ведущий специалист НТК «Экология», г. Кемерово, email: vpk-51@mail.ru	Баумгартэн Михаил Ицекович, к. ф.-м.н., доцент каф/фи- лософии КузГТУ email: bmi45@mail.ru
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------