

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и Н. А. КРотова  
**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДГЕЗИИ (ПРИЛИПАНИЯ) ПЛЕНОК  
К ТВЕРДЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ**

§ 1. Обычно принимается как само собой разумеющееся, что прилипание любых тел, в том числе органических пленок (каучука, смол, клеев и др.) к твердым поверхностям есть результат действия молекулярных сил притяжения, на которые могут накладываться побочные эффекты, связанные с механическими свойствами (вязкостью, пластичностью) этих пленок. Простейшим методом проверки этого положения являются измерения удельной (на  $1 \text{ см}^2$ ) работы отрыва  $A$  пленки от подложки и сравнение с аналогичной величиной  $A'$  — работой адгезии жидкости к твердому телу.  $A'$  можно вычислить по уравнению Дюпре-Юнга:  $A' = \sigma(1 + \cos \alpha')$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкости,  $\alpha'$  — краевой угол смачивания. При этом для  $A'$  получаются величины порядка  $10^2 - 10^3 \text{ эрг/см}^2$ .

Значения  $A$  для нехрупких пленок мы измеряли (1) на приборе по схеме рис. 1. Испытуемая пленка наносится на нижнюю поверхность  $AA'$  пластинки, угол которой с вертикалью  $\alpha$  можно менять вращением вокруг горизонтальной оси. К одному концу пленки подвешивается на нити груз  $P$ . При наличии прилипания отрыв пленки начинается только тогда, когда при повороте пластинки угол  $\alpha$  превысит некоторое значение  $\alpha_0$ . Скорость отрыва  $v$ , под которой мы разумеем скорость продвижения границы отрыва, при этом обычно весьма мала. Приравниваем работу опускающегося груза работе отрыва:

$$A = (P/b)(1 - \cos \alpha). \quad (1)$$

При увеличении угла  $\alpha$  (или груза  $P$ )  $v$  растет, однако только незначительная часть избыточно затрачиваемой работы переходит в кинетическую энергию груза. Приводим на рис. 2 типичные „адгезиограммы“. Спрашивается, почему более быстрый отрыв поглощает большее количество работы. Не менее поразительна и численная величина  $A$ , имеющая при быстром отрыве (а при некоторых условиях, даже и при весьма медленном) порядок  $10^5 \text{ эрг/см}^2$ , превышая значения  $A'$  для жидкостей на 2—3 порядка. Эти два фундаментальных отличия  $A$  от  $A'$  делают безнадежной всякую попытку отнести значения  $A$  за счет молекулярных сил притяжения между пленкой и подложкой, или даже за счет энергии химической связи.

§ 2. Возникает, однако, вопрос, не тратится ли большая часть работы  $A$  на деформацию отрываемой полоски. Легко видеть, что значение  $A$ , вычисленное по (1), не включает работу растяжения пленки грузом  $P$ , поэтому речь может идти только о работе изгиба (и выпрямления). Для ее оценки допустим сначала, что форму отрываемой

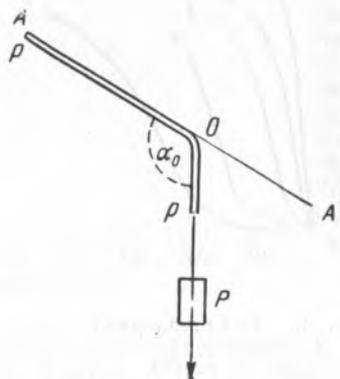


Рис. 1

полоски можно определить, исходя из классической теории упругости в применении к изгибу бесконечно тонкой ленты, на которую действуют со стороны пластинки (на единицу площади) силы прилипания или притяжения  $F$ , убывающие с расстоянием (вдоль ленты)  $s$  от границы отрыва. Примем, что оторванная часть полоски достаточно длинна и состоит из двух участков: участка, где еще действуют силы прилипания, и участка, свободно свисающего, нижний конец которого расположен почти вертикально. Примем, что в точке стыка  $C$  обоих участков касательная к полоске еще почти параллельна пластине. Форма первого участка удовлетворяет уравнению:

$$B(d^4h/ds^4) = -F, \quad (2)$$

где  $B$  — жесткость ленты на изгиб, равная  $\frac{2}{3} \frac{Ebh^3}{1-\nu^2} \cdot 2h$  — толщина плен-

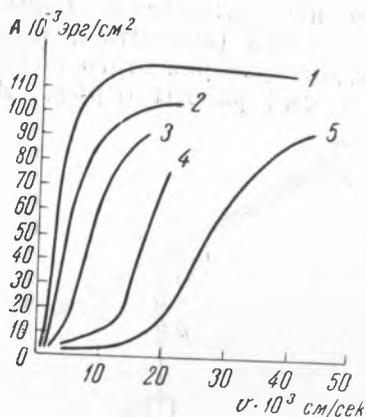


Рис. 2. 1 — Гуттаперча — желатина, 2 — нитроцеллюлоза — желатина (порядок  $v \cdot 10^{-4}$  см/сек.), 3 — гуттаперча — цинк, 4 — гуттаперча — никель, 5 — гуттаперча — сталь

ки,  $\nu$  — коэффициент Пуассона. Форма второго участка определяется:

$$B(d^2\theta/ds^2) - P \sin \theta = 0, \quad (3)$$

где  $\theta$  — угол ленты с вертикалью в данной точке. Расчеты, основанные на уравнении (2) и общих условиях равновесия, показывают, что кривизна полоски  $\epsilon = d\theta/ds = d^2h/ds^2$  равна нулю на границе отрыва ( $s = 0$ ). Далее  $\epsilon$  возрастает и достигает максимума в точке  $C$ . Из уравнения (3) с учетом того, что, при  $s \rightarrow 0$ ,  $d\theta/ds = 0$ , вытекает соотношение  $\epsilon = d\theta/ds = 2\sqrt{P/B} \sin(\theta/2)$ ; отсюда следует:

$$\epsilon_{\max} = 2\sqrt{P/B} \sin(\alpha/2). \quad (4)$$

Пользуясь теорией изгиба, найдем максимальные деформации относительного удлинения и сокращения и соответствующие максимальные напряжения

$$\pm p_{\max} = Ehz = 2E\sqrt{3\Delta l/l} \cos(\alpha/2) = 2\sqrt{3E\rho_0} \cos(\alpha/2). \quad (5)$$

Следует учесть, что деформации, испытываемые последовательно отрываемыми участками пленки, состоят в однократном цикле изгиб — возвращение к недеформированному состоянию. Ввиду этого, необратимую потерю энергии  $W_1$  на деформацию (вследствие релаксации и гистерезиса) можно положить равной:

$$W_1 = \delta W_{\max}, \quad (6)$$

где  $W_{\max}$  — энергия максимальной упругой деформации, соответствующей моменту максимальной кривизны изгиба,  $\delta$  — коэффициент потерь на гистерезис. Но из (4) и (1) следует:  $W_{\max} = (B/2) \epsilon_{\max}^2 = A$ .

С другой стороны,  $\delta$  в (6) для полимеров типа гуттаперчи и др. падает с сокращением периода циклической деформации и при тех высоких  $v$ , для которых  $A$  имеет порядок  $10^5$  эрг/см<sup>2</sup>, и для  $p_{\max}$ , вычисляемых из (5),  $\delta$  должно быть значительно меньше единицы. Таким образом, ни увеличения  $A$  с ростом  $v$ , ни высоких значений  $A$  при больших  $v$  объяснить потерями энергии при изгибе нельзя, и эти последние могут только играть роль поправки (при малых  $v$ ).

§ 3. Существует огромное количество наблюдений, указывающих на электризацию поверхностей, образующихся при нарушении контакта разнородных тел<sup>(2)</sup>; была, в частности, измерена<sup>(3)</sup> поверх-

ностная плотность электризации, оказавшаяся небольшой по величине. Однако существует также много наблюдений над явлениями разряда, сопровождающими отрыв, заставляющих предполагать, что в самом начале отрыва, когда расстояние  $h$  разделяемых площадок еще крайне мало, плотность электризации  $\sigma$  значительно больше, чем по окончании отрыва, при  $h = \infty$ .

Это соображение дало нам основание выдвинуть совершенно новое предположение о том, что практически вся работа отрыва тратится на преодоление электростатических сил притяжения противоположных зарядов, образующихся при отрыве поверхностей, и величина ее  $A$  лимитируется только явлениями разряда. Эти явления протекают по-разному, в зависимости от скорости отрыва  $v$ .

Рассмотрим явления, сопровождающие раздвижение элементарных противоположащих участков поверхностей от расстояния  $h = 0$  до  $h = \infty$ . Мы применим к полю между ними формулу плоского конденсатора, считая, что раньше, чем эта формула делается неприложимой вследствие увеличения  $h$ , плотность электризации спадет до весьма малой величины. Если  $v$  велико, то разность потенциалов  $V = 4\pi\sigma_0 h$  настолько быстро достигнет значения разрядного потенциала, что разряд произойдет прежде, чем  $\sigma_0$  успеет снизиться за счет автоэлектронной эмиссии или других причин утечки (см. ниже). Отсюда следует: при  $v \rightarrow \infty A \rightarrow A_0 = 2\pi\sigma_0 h_c$ , где  $h_c$  — „разрядный“ зазор.

Для определения  $h_c$  следует воспользоваться законом Пашена газового разряда:

$$V_c = V(ph_c) \approx \frac{Bph_c}{C + \ln(ph_c)}, \quad (7)$$

где  $p$  — давление газа (в мм Hg) (см. рис. 3). Если  $A_0$  известно из опыта, то можно найти  $v_c$  и  $h_c$ . Для этого заметим, что уравнение

$$V^2 = 8\pi(A_0/p)ph \quad (8)$$

изобразится на графике рис. 3. прямой с угловым коэффициентом  $1/2$ ; ее пересечение с кривой закона Пашена решит задачу. Беря, при  $p = 760$  мм, для гуттаперчи от стекла  $A_0 = 1,2 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>2</sup>, получим  $h_c = 1 \cdot 10^{-4}$  см,  $V_c = 5 \cdot 10^3$  В,  $V_c/h = 5 \cdot 10^7$  В/см;  $\sigma_0 = 1,3 \cdot 10^{-4}$  CGSE. Определив  $\sigma_0$ , можно найти  $A_0$  при другом  $p$ , проводя на графике рис. 3 прямую, соответствующую уравнению:  $\ln V = \ln(4\pi\sigma/p) + \ln(ph)$ .

Пересечение этой прямой с кривой Пашена дает новое значение  $V'_c$ , откуда найдется  $A_0 = \sigma_0 V'_c/2$ . Отсюда видно, что понижение  $p$  снижает  $V_c$ , а, следовательно, и  $A_c$  и увеличивает  $h_c$ . Можно далее показать, что с ростом  $\sigma$  растут  $V_c$  и  $A_c$ , а  $h_c$  падает, и наоборот. Из этого следует, что с понижением  $v$   $A$ , в согласии с опытом, должно падать, так как к моменту разряда, благодаря „утечке“ зарядов, будет  $\sigma_c < \sigma_0$  и, следовательно,  $V_c$  также уменьшится; так как в выражении  $A = \sigma V_c/2$  для  $\sigma$  придется взять величину, среднюю между  $\sigma_0$  и  $\sigma_c$ , т. е. также меньшую, чем  $\sigma_0$ , то  $A < A_0$ .

Рассмотрим другой предельный случай весьма малых  $v$ . Так как  $V/h$  имеет порядок  $10^8$  В/см, то за счет автоэлектронной эмиссии, а также проводимости пленки и „подложки“ будет идти постепенный разряд, в силу которого  $\sigma$  делается убывающей функцией времени: одновременно и сила притяжения наэлектризованных участков делается убывающей функцией времени  $\tau$ :  $F = F(\tau) = 2\pi\sigma^2(\tau)$ . Расчеты в этом случае усложняются тем, что для выражения  $h$  также в функции  $\tau$ , что необходимо для вычисления работы  $A = \int_0^\infty F dh$ , не-

обходимо учесть форму зазора, зависящую от искривления отрываемой

полоски под действием сил притяжения  $F(\tau)$ . Эта задача, однако, все же может быть решена, что приводит к выражению:

$$A = \frac{3\pi^2(1-\nu^2)}{2E} \frac{v^4}{h^3} \left[ \int_0^\infty \sigma^2(\tau) \tau d\tau \right]^2$$

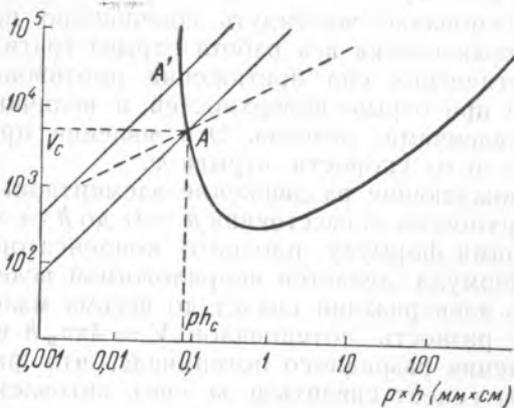


Рис. 3

Мы видим, что  $A \sim v^4$ , т. е. при малых  $v$  кривая круто поднимается, будучи обращена вогнутой вверх. Таким образом, теория полностью объясняет форму опытных кривых (рис. 2).

Теория также была подтверждена опытами с отрывом грузом  $P$  пленки гуттаперчи при различных  $p$  сухого воздуха. В соответствии с теорией, падение  $p$  при  $P = \text{const}$  вызывает резкое уменьшение  $v$ , а следовательно, и рост  $A$  при

$v = \text{const}$  (рис. 4). Отметим, что возрастание работы отрыва слюды в высоком вакууме и возникновение высоких потенциалов наблюдалось И. В. Обреимовым (5).

§ 4. С развитой теорией согласуется и ряд других опытных фактов, например, скачкообразный ход отрыва при  $P = \text{const}$ , колебания напряжения (прибор Поляни), гасящиеся при замене воздуха в качестве внешней среды жидкостью, что, естественно, объясняется влиянием и характером газовых разрядов при отрыве. С электрической природой адгезии связано и влияние на нее продолжительности  $t$  предварительного воздействия лучами Рентгена или радиоактивного тория. При изменении  $t$ ,  $A$  проходит через максимум. Пауза

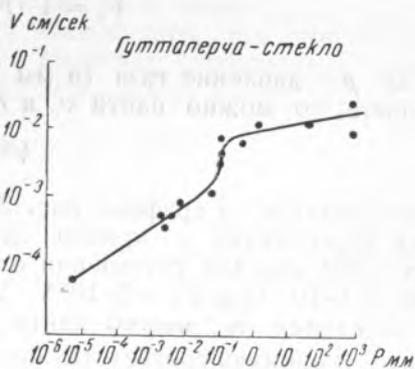


Рис. 4

перед отрывом приводит к ослаблению эффекта, полностью исчезающего через 15 час. Повидимому, это явление связано с влиянием ионизирующей радиации на образование двойного электрического слоя на границе раздела обеих сред (6), разрыв внутри которого и служит причиной электризации поверхностей после отрыва.

Заметим в заключение, что явления электризации разряда наблюдаются и при отрыве жидкости от твердой поверхности, например при явлениях кавитации (7); в последнем случае разряды могут служить причиной разрушения поверхности гребных винтов (8).

Институт физической химии  
Академии Наук СССР

Поступило  
15 VI 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. В. Дерягин и С. М. Сорокин, Тр. НИИ ОГИЗ'а, 1937, ч. 2, стр. 207.  
<sup>2</sup> Соehn и Lotz, Phys. Z., 21, 327 (1920). <sup>3</sup> Hess, Z. f. Phys., 78, 117 (1932).  
<sup>4</sup> Б. А. Догадкин, Физика и химия каучука, ЛТИ, 1947. <sup>5</sup> J. W. Obreimoff, Proc. Roy. Soc. (A), 127, 290 (1930). <sup>6</sup> J. Frenkel, Phil. Mag., 33, 297 (1917); Z. f. Phys., 51, 232 (1928). <sup>7</sup> J. Frenkel, Acta Physicochim URSS, 12, 317 (1940); S. Bresler, ibid., 12, 323 (1940). <sup>8</sup> В. А. Константинов, ДАН, 56, 259 (1947).