

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДГЕЗИИ (ПРИЛИПАНИЯ)  
ПЛЁНОК К ТВЁРДЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ  
И ЕЁ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ**

*Б. Дерягин и Н. Кротова*

Под работой адгезии или попросту адгезией  $A$  жидкости 1 к другой жидкости или к твёрдому телу 2 разумеют, как известно, удельную (на единицу площади) работу изотермического равновесного разделения фаз 1 и 2 в присутствии третьей фазы 3 — обычно воздуха.  $A$  можно определить, пользуясь уравнением Дюпре-Юнга:

$$A = \sigma_{13} + \sigma_{23} - \sigma_{12} = \sigma_{13} (1 + \cos \alpha), \quad (1)$$

где  $\sigma_{13}$  и т. д. — поверхностные натяжения соответствующих поверхностей раздела (равные удельной работе образования соответствующей поверхности) и  $\alpha$  — краевой угол. В основе этого метода измерения  $A$  лежит, очевидно, легкоподвижность частиц жидкости, обеспечивающая образование равновесного краевого угла (в отсутствии гистерезиса последнего). Этот метод становится, однако, неприменимым, если желательно измерить адгезию твёрдого тела или плёнки, например, высокополимера, к твёрдой же подкладке, что имеет практический интерес, например для характеристики прочности приставания защитных плёнок к металлам. С этим же вопросом связана и проблема прочности склеивания. В случае эластичных, нехрупких плёнок можно, однако, определять  $A$  непосредственно, измеряя работу отрыва плёнки от единицы поверхности подкладки. Ряд методов и приборов для этой цели был разработан и применялся одним из нас<sup>1</sup>. Схема действия одного из них изображена на рис. 1.  $AA'$  — пластинка, могущая вращаться вокруг горизонтальной оси  $O$ . Нижний конец нанесенной на пластинку плёнки  $pp'$  натягивается грузом  $P_0$ , стремящимся оторвать плёнку от пластинки. Для ряда типов плёнок отрыв, однако, практически не происходит, пока угол  $\alpha$  между пластинкой и вертикалью не превысит определённого значения  $\alpha_0$ , при котором отрыв идёт, хотя и весьма медленно. Приравнивая работу силы тяжести, действующей на опускающийся при отрыве груз, работе отрыва, мы из элементарных соображений получим:

$$A_0 = \frac{P_0}{b} (1 + \cos \alpha_0), \quad (2)$$

где  $b$  — ширина отрываемой полоски плёнки. Сходство этого уравнения с уравнением Дюпре (1) не является случайным и зависит от того, что оба уравнения могут быть выведены одинаковым образом из условия равновесия поверхности, в одном случае — с натяжением  $\sigma$ , в другом  $-\frac{P_0}{b}$ , если в обоих случаях для нахождения условия механического равновесия применить к процессу уменьшения поверхности раздела фаз 1 и 2 первый принцип термодинамики.

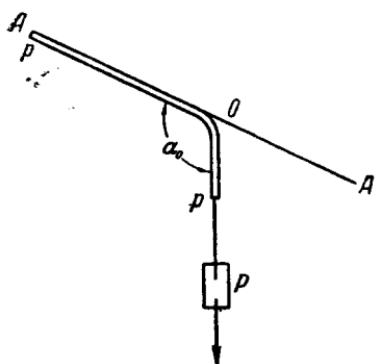


Рис. 1. Схема метода для измерения адгезии эластичных плёнок.

второй вопрос, как найти значения  $\alpha_0$  и  $A_0$ , соответствующие равновесному, бесконечно медленному отрыву, и можно ли в таких опытах вообще реализовать термодинамически обратимый процесс отрыва?

Приводим на рис. 2 для некоторых типичных случаев адгезиограммы, изображающие  $A^*$ ) в функции скорости отрыва  $v = \frac{l}{\tau}$ , где  $l$  — длина отрываемой плёнки,  $\tau$  — длительность отрыва: иными словами,  $v$  измеряется скоростью продвижения границы отрыва. Изменение скорости отрыва достигалось изменением груза  $P$  при постоянном значении  $\alpha_0 = \frac{\pi}{2}$ . Полученные результаты ясно показывают термодинамически необратимый характер процесса отрыва и говорят в пользу отрицательного ответа на второй вопрос. В то же время, наблюденные на опыте численные значения  $A$  оказываются настолько велики, доходя при больших  $v$  до величин порядка  $10^5$  эрг/см<sup>2</sup>, что исключают возможность сведения её к обычным молекулярным взаимодействиям или силам химического сродства. Действительно, силы первого рода, порядок величины которых не зависит от агрегатного состояния, привели бы к значениям порядка  $10^2 - 10^3$  эрг/см<sup>2</sup>,

\*) Поскольку развивающаяся кинетическая энергия, даже при сравнительно быстром отрыве, весьма мала, можно во всех случаях вычислять работу  $A$  по формуле (2).

Эксперименты, однако, показали<sup>1</sup>, что если производить отрыв при угле  $\alpha > \alpha_0$  или грузе  $P > P_0$ , то отрыв идёт быстрее, но только незначительная часть избыточно затрачиваемой работы  $A - A_0$  переходит в кинетическую энергию груза.

Возникает вопрос, почему более быстрый отрыв поглощает большее количество работы? Кроме того, было обнаружено, что при  $\alpha < \alpha_0$  отрыв также идёт, хотя настолько медленно, что требует для своего обнаружения длительного наблюдения. Возникает и

характерным для «равновесной» адгезии жидкостей. Кроме того, действием молекулярных сил было бы невозможно объяснить зависимость  $A$ , притом столь резкую, от скорости отрыва. Точно так же невозможно приписать наблюдённые высокие значения  $A$  и их зависимость от  $v$  энергии химической связи, помимо того, что подобное предположение в большинстве случаев несостоит и по чисто химическим соображениям.

Ввиду того что отрыв плёнки сопровождается значительной деформацией последней, возникает вопрос, не объясняется ли огромное различие порядков величины работы при быстром отрыве плёнки и адгезии жидкостей исключительно тем, что в первом случае работа в основном тратится на деформацию отрываемой плёнки? Иными словами, не равна ли «истинная» работа отрыва, получаемая вычитанием работы деформации из значения  $A$ , вычисленного по формуле (2), малой доле последней величины?

Следует прежде всего заметить, что значение  $A$ , вычисленное по формуле (2), не включает работу растяжения плёнки грузом, производящим отрыв, даже в том случае, когда плёнка сильно удлиняется под действием этого груза. Это следует из того, что при выводе формулы (2) работа падающего груза  $P$  подсчитывается, исходя из предположения нерастяжимости плёнки.

Рассмотрим теперь работу деформации изгиба отрываемой ленты. Совершенно очевидно, что если её длина достаточно велика для того, чтобы кривизной нижнего конца ленты можно было пренебречь, то дальнейший отрыв не будет сопровождаться изменением потенциальной энергии, и если деформация изгиба различных участков ленты, включая участок максимальной кривизны, совершается термодинамически обратимо (следовательно, без упругого гистерезиса и релаксации), то суммарная работа деформации равна нулю. Для того чтобы оценить влияние необратимой слагающей работы деформации, заметим, что каждый малый участок оторванной ленты в процессе её отрыва испытывает однократную циклическую деформацию изгиба — выпрямления. Для оценки потери энергии  $W_1$  на упругий гистерезис (включающий в се виды необратимой затраты

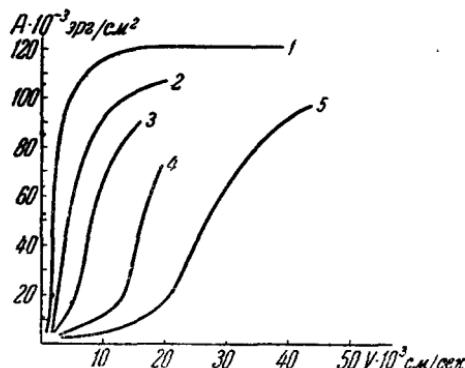


Рис. 2. Типичные зависимости адгезии от скорости отрыва плёнки (адгезиограммы). 1 — гуттаперча-желатина; 2 — нитроцеллюлоза-желатина; 3 — гуттаперча-цинк; 4 — гуттаперча-никель; 5 — гуттаперча-сталь.

работы при деформации) будем исходить из соотношения:

$$W_1 = \delta W_{\max}, \quad (3)$$

где  $W_{\max}$  — потенциальная энергия максимальной упругой деформации, соответствующей моменту, когда рассматриваемый участок приобретает максимальную кривизну,  $\delta$  — коэффициент потерь на необратимость деформации, зависящий, вообще говоря, от скорости деформации и возрастающий с увеличением величины самой максимальной деформации. Обе величины  $W_{\max}$  и  $W_1$  берутся в расчёте на единицу площади отрываемой полоски, толщина которой равна  $2h$ .

$W_{\max}$  можно вычислить вполне точно для случая идеально упругой плёнки, деформация которой не выходит за пределы применимости классической теории линейной упругости, т. е. когда заведомо  $W_1 = 0$ . Хотя мы сейчас рассматриваем противоположный случай, однако, имея задачей только получить приближённую оценку величины  $W_1$ , мы применим всё же теорию изгиба идеально упругих (тонких) пластин к определению формы отрываемой полоски и величины  $W_{\max}$  (см. дополнение).

Теория приводит к следующей формуле для кривизны  $\epsilon = \frac{1}{R}$  упругой прямоугольной ленты, изгибаемой без кручения вертикальным грузом  $P$ , подвешенным на нижнем бесконечно удалённом конце её, причём касательные плоскости к различным участкам

ленты параллельны одной и той же горизонтальной прямой (границе отрыва), а средняя линия расположена в вертикальной плоскости (частный случай определения формы упругой линии или «эластики»):

$$\epsilon = \frac{d\theta}{ds} = 2 \sqrt{\frac{P}{B}} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (4)$$

где (см. рис. 3)  $\theta$  есть угол, составляемый данным участком ленты с вертикалью,  $s$  — расстояние рассматриваемого участка вдоль дуги ленты от некоторого определённого места,  $B$  — жёсткость ленты, равная:

$$B = \frac{\frac{2}{3} Eh^3}{1 - \chi^2}, \quad (5)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\chi$  — коэффициент Пуассона.

Кривизна, как видно, непрерывно возрастает по мере приближения к границе отрыва: только на весьма малых расстояниях от этой границы кривизна начинает уменьшаться в результате действия сил,

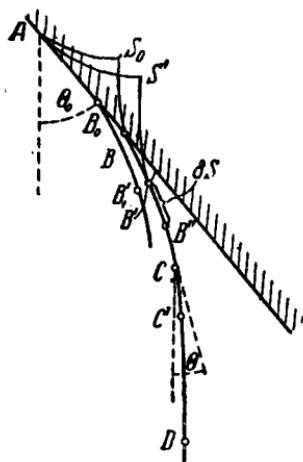


Рис. 3.

обусловливающих прилипание (подробнее см. дополнение). В случае, когда отрыв происходит от нижней поверхности горизонтальной пластины ( $\theta = \frac{\pi}{2}$ ), максимальная кривизна равна:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{2P}{B}} = \sqrt{\frac{3P}{Ebh^3}} = \frac{1}{h} \sqrt{6 \frac{\Delta l}{l}}, \quad (6)$$

где  $\frac{\Delta l}{l}$  — относительное удлинение отрываемой полоски под действием груза  $P$ .

Это равенство можно вывести и другим путём (см. дополнение). Для оценки величины вычислим максимальные деформации относительного удлинения и сокращения  $\pm \Delta$ , имеющие место соответственно вблизи верхней и нижней поверхности ленты у границы отрыва. Мы получим:

$$\Delta = \frac{h}{R} = h\varepsilon = \sqrt{\frac{3P}{Ebh}} = \sqrt{6 \frac{\Delta l}{l}}. \quad (7)$$

Можно также найти для максимальных напряжений, связанных с растяжением и сжатием вследствие изгиба, равным  $\pm \Delta$ , значение

$$p_{\max} = \sqrt{\frac{3EP}{bh}} = E \sqrt{6 \frac{\Delta l}{l}}, \quad (8)$$

или

$$\frac{P_{\max}}{E} = \sqrt{6 \frac{P_0}{E}}, \quad (9)$$

где  $P_0$  — растягивающее напряжение под действием груза.

В наших опытах с гуттаперчей, нитроцеллюлозой и другими пленками полимеров  $\Delta$ , вычисленное из (8), обычно значительно меньше 1, что оправдывает применение теории изгиба «тонких» пластин.

В то же время значения  $p_{\max}$ , вычисленные из (9), находятся в пределах, в которых соответствующие материалы деформируются без значительной затраты работы на гистерезис<sup>2</sup>. Так, для  $\beta$ -гуттаперчи  $2h$  было порядка  $50 - 60 \mu$ ,  $\frac{P}{b}$  не превышало  $100 \text{ г}$ ,  $p_0 \approx 0,1 \text{ кг/мм}^2$ .

Полагая  $E = 2,5$ , получим  $p_{\max} \approx 1,2 \text{ кг/мм}^2$ , что соответствует области обратимо-упругих деформаций (ср.<sup>2</sup>), когда  $\delta$  должно быть неведико (при тех скоростях деформаций, которые имели место при быстром отрыве).

Одновременно становится ясно, что свести возрастание работы отрыва со скоростью к влиянию периода циклической деформации на упругий гистерезис или релаксацию принципиально невозможно, так как с укорочением цикла (при более быстром отрыве) потери на гистерезис должны были бы не возрастать, а падать, поскольку релаксация не будет успевать произойти.

Поэтому и при наибольших значениях грузов  $P$  коэффициент  $\delta$  не мог быть большим. В тех случаях, где наблюдалась слишком высокие значения величины  $p_{\max}$ , простым увеличением толщины отрываемой полоски  $2h$  можно было уменьшить  $p_0$ , а следовательно, и  $\delta$ , и проверить малое влияние необратимости деформации.

Таким образом, значения  $A$ , вычисляемые по формуле (2), в основном соответствуют истинной работе отрыва, и поправка на работу деформации не имеет существенного значения.

Вычисления кривизны полоски вблизи границы отрыва будут полезны далее и при рассмотрении действия сил, обеспечивающих прилипание.

В заключение этой дискуссии рассмотрим вкратце влияние на работу отрыва деформации отрыве плёнок некоторых полимеров (например, каучука натурального и синтетического, различных синтетических смол и т. п.).

Рис. 4. Отрыв хирургического пластира от стекла.  $\circ$  — образование тяжей на границе отрыва и разрыв их.  $\triangle$  — образование тяжей с последующим отставанием их от подкладки.  $\bullet$  — ровная граница отрыва, отслаивание плёнки от стекла.

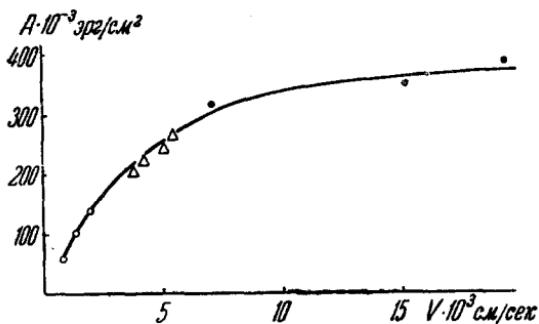
«тяжей», которые можно наблюдать при отрыве полимеров (например, каучука натурального и синтетического, различных синтетических смол и т. п.).

Опыты В. Н. Яшина в нашей лаборатории показали, что и для таких полимеров это явление не носит общего характера, исчезая при повышении скорости отрыва.

В качестве примера приводим адгезиограмму отрыва, где кружки и треугольники относятся к опытам, сопровождавшимся образованием тяжей, точки — не сопровождавшимся. Мы видим, что переход от одного типа отрыва к другому не сопровождается изломом кривой, выражающей зависимость  $A(v)$ , и притом наибольшие значения  $A$  получаются как раз в отсутствии «тяжей».

Заслуживает внимания увеличение  $A$  с уменьшением толщины плёнки, как в виду практического интереса, так и потому, что оно указывает на то, что упругие явления способны, наоборот, снижать работу отрыва\*). Это происходит в тех случаях, когда процесс плёнкообразования (золь-гель переход) сопровождается возникновением упругих напряжений, ликвидирующихся при отрыве, и осво-

\*). Это верно для больших скоростей отрыва. Для медленного отрыва, как будет показано ниже, возрастание  $A$  с утоньшением плёнки объясняется, в рамках развиваемой электрической теории адгезии, увеличением кривизны ленты вблизи границы отрыва.



бождение энергии этих напряжений способно уменьшать работу отрыва. Этот эффект должен резко возрастать с толщиной пленки, и при некоторой толщине обуславливает самопроизвольное отставание её от покрываемой поверхности. Наоборот, при малой толщине эффект исчезает. Он также уменьшается с повышением температуры и с введением пластификаторов, способствующих своевременной релаксации напряжений в процессе пленкообразования. Поразительным примером может служить отсутствие адгезии нитроцеллюлозы к стеклу и желатине при обычных толщинах пленок (десятки микрон) и резкое её возрастание до величин порядка  $A \approx 10^5 \text{ эрг/см}^2$  при толщинах порядка нескольких микрон.

Таким образом учёт работы деформации отрываемых пленок не способен объяснить высокие значения работы отрыва  $A$  и её скоростную зависимость.

В качестве единственного решения этой проблемы, решения согласующегося со всеми, в том числе описываемыми ниже экспериментальными фактами, мы выдвигаем следующее представление. При отрыве пленок свежеобразованные поверхности оказываются наэлектризованными противоположными зарядами, что может явиться результатом разделения при отрыве обеих обкладок молекулярного двойного электрического слоя. Вопрос о механизме возникновения подобного двойного слоя или появления электризации для случая разделения двух диэлектриков или диэлектрика и металла является мало исследованным, хотя и крайне интересным и важным. Однако мы не будем сейчас касаться его, тем более, что сам факт появления зарядов при разделении или отрыве двух фаз является совершенно бесспорным, и в то же время не представляет новизны. В частности, хорошо известны работы Кёна<sup>3</sup> и других по электризации при нарушении контакта жидкости с твёрдым телом.

Несомненно, однако, что регистрируемый обычно в подобных экспериментах заряд поверхностей составляет весьма малую долю первоначального  $\sigma_0$ , успевающего рассеяться при отрыве.

С этой точки зрения интересны опыты Гесса<sup>4</sup>, измерявшего электрометрически заряд, получавшийся после разделения двух диэлектриков (одного — с плоской, другого — с выпуклой поверхностью), предварительно взаимно прижатых. Опыты проводились в вакууме при давлении  $10^{-3} \text{ мм}$  ртутного столба. Использование формул теории контактной деформации Герца позволило вычислять площадь контакта и определять плотность электризации  $\sigma$ . Опыты доказали её независимость от величины площади контакта. Значения  $\sigma$  для различных диэлектриков варьировали от 100 до 150 а.с. электростатических единиц. Несомненно, однако, что эти значения  $\sigma$  занижены, в основном потому, что при контакте двух твёрдых тел с неизбежной микрощероховатостью, площадь «фактического», интимного контакта составляет малую часть площади кажущегося контакта, вычисляемого по Герцу.

В этом отношении значительно лучшие условия контакта получаются в процессе образования на твёрдой поверхности плёнки из первоначального жидкого состояния (например, золя). Однако опыты одного из нас показали, что и в этом случае плотность электризации  $\sigma$  после отрыва плёнки в атмосферных условиях невелика. Одновременно обнаружилось, что она возрастает с увеличением скорости отрыва. Это приводит к предположению о том, что отрыв сопровождается в этом случае разрядом того или иного типа, тем более полно ликвидирующем первоначальные заряды, чем медленнее происходит отрыв.

Отсюда естественно сделать предположение, что до разряда  $\sigma$  настолько велика, что взаимодействие противоположных зарядов поглощает почти всю работу отрыва. Вместе с тем понятно, что с уменьшением скорости отрыва «разряд» успевает в основном закончиться при меньшем разведении поверхностей, поглотив меньшее количество работы, что и объясняет уменьшение  $A$  с падением  $v$ .

Наблюдения отрыва показывают далее, что при увеличении скорости отрыва последний сопровождается свечением (видимым в темноте) и треском\*), указывающим на то, что при этом явно имеет место собственно разряд. Это явление (отнюдь не новое) согласуется с нашим объяснением работы отрыва и одновременно указывает на необходимость учёта различного характера разряда при малых и больших скоростях отрыва.

Рассмотрим сначала случай весьма больших скоростей отрыва. При этом разделяемые участки, наэлектризованные противоположно по знаку и образующие микроконденсатор, приобретают, вследствие падения ёмкости с толщиной зазора  $h$ , настолько быстро разрядный потенциал, что разряд происходит прежде, чем  $\sigma_0$  успеет заметно снизиться вследствие иных причин. Очевидно поэтому, что удельная работа  $A_0$ , затраченная на отрыв, будет равна

$$A_0 = \frac{2\pi\sigma_0^2}{D} h, \quad (10)$$

где  $h$  — расстояние, на котором происходит (в среднем) разряд,  $D$  — диэлектрическая проницаемость среды (в большинстве случаев — воздуха:  $D = 1$ ).

Таким образом, при больших  $v$   $A$  должно приближаться к предельному значению, определяемому соотношением (10). Для определения  $h$  воспользуемся законом подобия газового разряда Пашена, устанавливающим в общей форме, что разрядный потенциал  $V$  есть функция «приведенной» толщины ( $ph$ ) газового зазора, где  $p$  — дав-

\*) Эти явления распространены больше, чем это обычно думают и, например, повидимому, объясняют треск при разрыве различных тканей.

ление газа (в  $мм\text{ Hg}$ ). С достаточной точностью эта зависимость выражается уравнением:

$$V = \frac{Bph}{C + \ln(ph)}, \quad (11)$$

где  $B$  и  $C$  — константы, зависящие от рода газа \*).

На рис. 5 кривая, выражающая закон Пащеня, изображена в координатах  $\lg(ph)$ ,  $\lg(V)$ . Эксперименты с быстрым отрывом плёнок дают возможность, выражая  $4\pi\sigma_0$  через градиент потенциала  $V/h$ , написать уравнение (10) (положив  $D = 1$ ) в виде:

$$V^2 = 8\pi \frac{A_0}{p} (ph). \quad (12)$$

В координатах  $\lg V$ ,  $\lg(ph)$  это уравнение выразится прямой с угловым коэффициентом  $\frac{1}{2}$ , положение которой зависит от значения параметра  $\lg \left[ 8\pi \frac{A_0}{p_0} \right]$ .

Эксперименты с гуттаперчей для воздуха ( $p_0 = 760 \text{ mm Hg}$ ) дают  $A_0 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^2$ . Проводя на графике рис. 5 соответствующую прямую, мы по точке её пересечения с кривой Пащеня находим значения \*\*):

$$h \cong 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}, \quad V \cong 5 \cdot 10^3 \text{ в}, \quad \frac{V}{h} = 5 \cdot 10^7 \frac{\text{в}}{\text{см}},$$

$$\sigma \cong 1,3 \cdot 10^4 \text{ CGSE}. \quad (13)$$

Определив значение  $\sigma$ , можно графически определить работу отрыва  $A$  при любом другом давлении  $p$ . Для этого достаточно провести на графике (рис. 5) прямую, соответствующую уравнению

$$\lg V = \lg \left( \frac{4\pi\sigma}{p} \right) + \lg(ph) \quad (14)$$

\*) Форма кривой Пащеня несколько зависит от металла электродов. В нашем случае, когда минимум один из электродов всегда являлся диэлектриком, это влияние ещё больше. Второй источник ошибок — влияние микрорельефа электродов при малых расстояниях между ними.

\*\*) Отметим, что по некоторым данным, при каландрировании каучуковых смесей наблюдаются разности потенциала до 6000 вольт <sup>5</sup>.

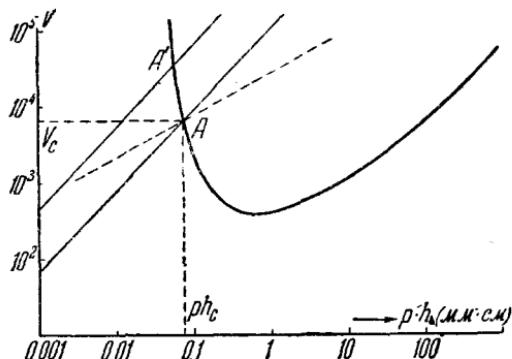


Рис. 5. Зависимость разрядного потенциала от приведенной толщины зазора.

и имеющую угловой коэффициент 1. Пересечение этой прямой с кривой Пашена даст новые значения разрядного потенциала и приведенного разрядного расстояния  $rh$ , а следовательно, и самого зазора  $h$ .

Легко видеть, что понижение давления смещает эту прямую вверх, повышая, следовательно, разрядный потенциал, а следовательно, при заданном значении  $\sigma$ , и работу отрыва

$$A = \frac{\sigma V}{2}. \quad (15)$$

Одновременно растёт и разрядный зазор  $h_0$ . Можно также аналогичным образом, с помощью прямой (14), показать, что с увеличением  $\sigma$  растут  $V$  и  $A$ , а  $h$  падает.

С понижением скорости отрыва  $v$   $A$  должно начать падать, так как к моменту разряда  $\sigma$  будет меньше — за счёт утечки заряда, постепенно ослабляющей притяжение зарядов. Другой причиной зависимости  $A$  от  $v$  может служить статистический характер разряда, рассеяние разрядных потенциалов и зазоров. Вследствие этого следует, при более точном рассмотрении, говорить о вероятности разряда за единицу времени<sup>6</sup> в функции  $V$  и  $rh$ ; так как вероятность наступления разряда за элементарный промежуток времени пропорциональна ему, то при более медленном отрыве разряд, в среднем, должен наступать при меньших зазорах, чем при более быстром отрыве, как если бы разряд запаздывал на некоторый интервал времени. Ясно, что когда разряд происходит на большем расстоянии  $h_0$ , то затраченная работа соответственно повышается.

Рассмотрим теперь случай предельно малых скоростей отрыва. При этом превалирующее значение будет иметь постепенная взаимная нейтрализация зарядов за счёт автоэлектронной эмиссии, которая должна иметь вполне заметные размеры при тех значениях градиента потенциала, которые мы нашли. Разрядный ток будет равен

$$-\frac{d\sigma}{dt} = f\left(\frac{V}{h}\right) = f(4\pi\sigma). \quad (16)$$

Уравнение (16) показывает, что  $\sigma$  падает со временем по определённому закону. Поэтому  $\sigma$  падает по мере удаления от границы отрыва (см. рис. 6). Сила притяжения на единицу площади разъединяемых при отрыве поверхностей равна

$$F = 2\pi\sigma^2 \quad (17)$$

и, следовательно, также является некоторой не зависящей от скорости отрыва  $v$  функцией  $F(\tau)$  времени  $\tau$ , прошедшего с момента начала отрыва. Это остаётся верным до тех пор, пока  $v$  настолько мало, что поверхность успевает разрядиться за счёт автоэлектронной эмиссии раньше, чем падение ёмкости, обусловливающее повышение разности потенциалов  $V$ , сможет вызвать газовый разряд или (см. ниже) обусловить заметную утечку заряда вдоль поверхности (вокруг линии отрыва).

Для случая, когда  $F$  есть функция времени  $\tau$ , пользуясь специальным методом расчёта (см. дополнение) была найдена формула (20'), которая после выражения  $F$  через  $\sigma$  принимает вид:

$$A = \frac{3\pi^2}{2} \frac{(1-\chi^2)}{E} \frac{v^4}{h^3} \left[ \int_0^\infty \sigma^2(t) t dt \right]^2. \quad (18)$$

Таким образом,  $A$  делается зависящей от «жёсткости» плёнки, будучи обратно пропорциональна ей и, одновременно, быстро возрастающей с  $v^4$ . Однако при возрастании  $v$  может приобрести большее значение разряд зарядов вдоль поверхности (вокруг границы разрыва, как показано стрелкой на рис. 6), так как с ростом  $h$   $V$  растёт быстрее, чем поверхностное сопротивление. Если (для средних значений  $v$ ) учесть только этот механизм разряда, то вместо (16) мы получим:

$$-\frac{d\sigma}{dt} = L\sigma h, \quad (19)$$

где константа  $L$  зависит от проводимости обеих фаз.

В этом случае  $F$  не выражается непосредственно ни в функции  $h$ , ни в функции  $t$ , вследствие чего вычисление величины  $A$  в математическом отношении делается несколько сложнее и нами здесь не будет рассмотрено.

Мы видим, таким образом, что теория приводит к следующему характерному ходу кривых зависимости  $A$  от  $v$ , совпадающему с экспериментом, а именно: при малых  $v$  кривая быстро поднимается, будучи обращена вогнутостью к оси ординат. При средних значениях  $v$  наблюдается перегиб кривой, приближающейся при больших  $v$  к асимптоте, параллельной оси абсцисс. Помимо этого, для подтверждения теории были поставлены эксперименты с измерением скорости отрыва плёнки гуттаперчи под действием различных грузов при различных давлениях сухого воздуха. Для этой цели была применена установка, состоящая из двух стеклянных барабанчиков: одного ( $A$ ) — с делениями — на который была нанесена плёнка гуттаперчи, и второго ( $B$ ) — направляющего, вращающихся на шарико-подшипниках и помещённых под колокол воздушного насоса (см. рис. 7).

Плёнка, нанесённая на барабан  $A$ , подрезалась и прикреплялась к ленте, перекинутой через барабан  $B$ , и к нижнему концу ленты подвешивалась отрывающая нагрузка. Граница отрыва при таком устройстве не перемещалась в пространстве. Длина отрывавшейся плёнки определялась по делениям первого барабана, время фиксиро-

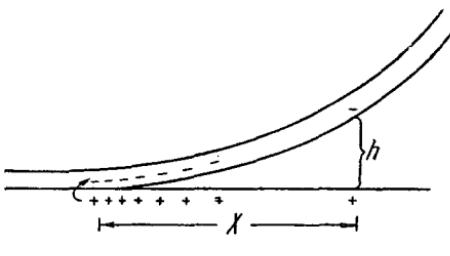


Рис. 6.

жалось по секундомеру. Прочность прилипания, характеризовавшаяся по скорости отрыва, определялась в функции нагрузки при давлении  $10^{-6}$  м.м ртутного столба и при атмосферном давлении, и в функции давления при заданной нагрузке.

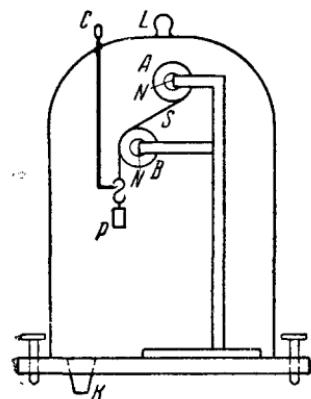


Рис. 7. Вакуумный адгезиометр. *A* — верхний барабан, *B* — направляющий барабан, *N* — шарикоподшипники, *S* — плёнка, *C* — пусковой механизм, *P* — груз, *L* — рукоятка.

к прямой, параллельной абсцисс, согласуются с развитой теорией и, несомненно, указывают на электростатический характер процесса отрыва. Электрические явления, указывающие на высокие потенциалы, были еще ранее отмечены И. В. Обреимовым<sup>7</sup> в опытах с расщеплением слюды по плоскости спайности. Им же наблюдено возрастание работы расщепления слюды в высоком вакууме по сравнению с нормальным давлением.

С развитой в настоящем сообщении теорией согласуется и ряд других опытных фактов. Характерной особенностью быстрого отрыва при постоянной нагрузке является отрыв с постоянной скоростью

Опыт (см. рис. 8) обнаруживает прежде всего резкую зависимость прочности прилипания от давления: в вакууме ( $10^{-6}$  мм Hg) скорость отрыва при  $A = \text{const.}$  падает на три порядка по сравнению с величинами, полученными при атмосферном давлении (воздух высущивался фосфорным ангидридом).

Далее, форма кривой, выражющей зависимость работы отрыва от скорости, в высоком вакууме  $10^{-6}$  резко отличается от кривой, полученной при атмосферном давлении. Первая (рис. 9) характеризуется вогнутостью по отношению к оси ординат на всём протяжении вплоть до значений  $A$ , соответствующих  $10^5 \text{ эрг/см}^2$ , в то время как форма второй кривой (как указывалось выше, см. рис. 2) при этих значениях приближается

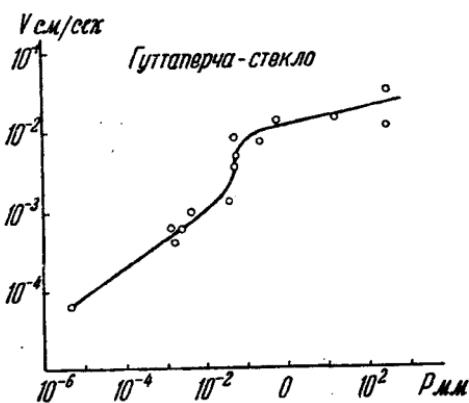


Рис. 8. Зависимость скорости отрыва пленки (при постоянной нагрузке) от давления воздуха.

стрировать квази-периодические колебания напряжения (см. рис. 10). Средняя амплитуда колебаний зависит от скорости, возрастая вместе с нею. Средние амплитуды и частоты колебаний зависят также от природы адгезива, подкладки и внешней среды. Так, замена воздуха водой и другими (органическими) жидкостями, в которых данный полимер не набухает, почти уничтожает колебания напряжения при отрыве (а также уменьшает их среднюю величину) (см. рис. 11).

Все эти явления указывают на роль электрических разрядов и могут быть на этой основе истолкованы, на чём, однако, мы здесь не будем останавливаться.

Если отрыв производится при облучении лучами Рентгена или радиоактивного тория  $D$ , то в некоторых случаях прочность прилипания, характеризуемая величиной, обратной скорости отрыва, сильно

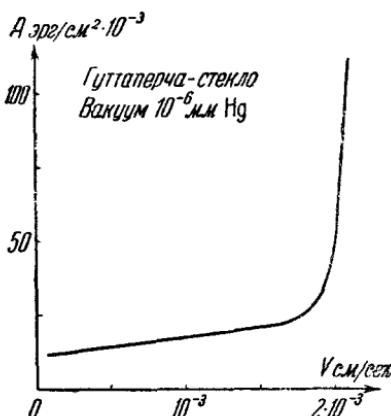


Рис. 9. Зависимость адгезии пленки от скорости отрыва в высоком вакууме.

повышается, в других же, наоборот, снижается.

Если образцы подвергаются предварительному облучению (лучами Рентгена), но отрыв производится в нормальных условиях, то прочность прилипания проходит через максимум, в зависимости от времени облучения (рис. 12).

Эффект сохраняется непродолжительное время, он исчезает полностью только через 15 часов отдыха. При объяснении действия лучей Рентгена и гамма-лучей следует

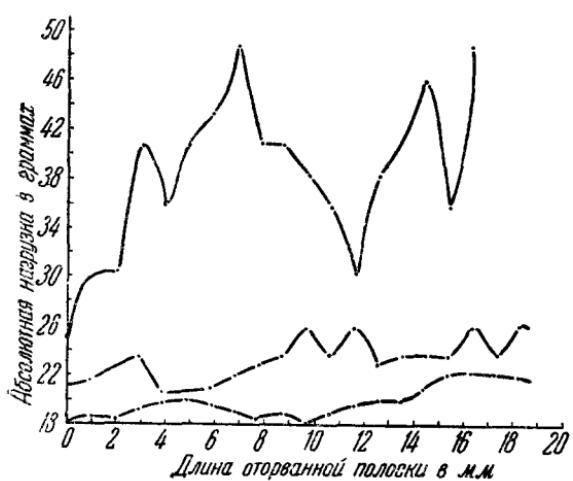


Рис. 10. Колебания нагрузки при отрыве с постоянной скоростью; нижняя кривая—нитроцеллюлоза-стекло; средняя—каучук-стекло; верхняя—гуттаперча-стекло.

принять во внимание, что эти ионизаторы могут влиять двояким образом. Действуя на газовый промежуток, они уменьшают время за-

паздывания разряда (увеличивая его вероятность), что должно приводить к уменьшению работы отрыва. В то же время они являются мощным фактором, вызывающим электронную эмиссию на поверх-

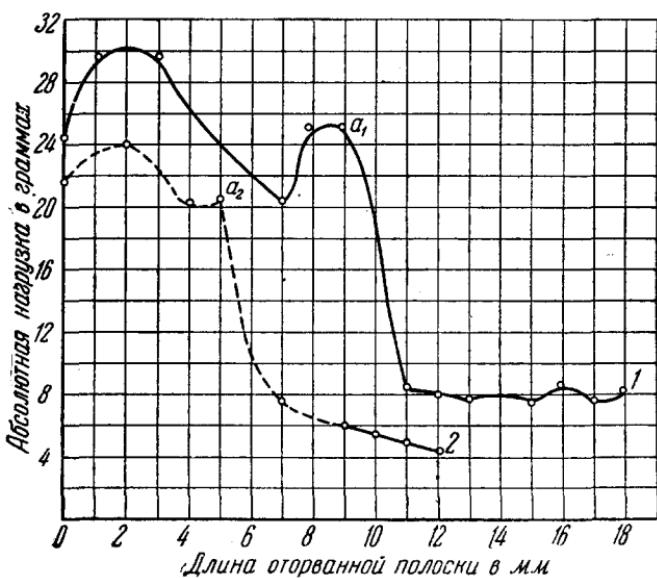


Рис. 11. Характер колебания напряжения при отрыве каучука от стекла в различных средах (на аппарате Поляни);  $a_1$  и  $a_2$  — точки, соответствующие изменению среды, в которой происходит отрыв. 1 — отрыв в воздухе, и после  $a_1$  — в этиловом спирте, 2 — отрыв в воздухе, и после  $a_2$  — в воде.

ности раздела двух диэлектриков<sup>8</sup>. Повышение прочности прилипания при облучении лучами Рентгена можно объяснить тем, что двойной электрический слой на границе высокополимер — подкладка возникает в период плёнкообразования, лучи же Рентгена способствуют его дестройке.

Причина снижения прочности прилипания при длительном облучении лучами Рентгена и гамма-лучами представляется пока неясной.

Во всяком случае обратимость эффекта даёт право утверждать, что воздействие излучения не носит химического характера.

Заметим в заключение, что явления электризации и разряда наблюдаются и при отрыве жидкости от твёрдой поверхности, например, при явлениях кавитации<sup>9</sup>; в последнем случае разряды могут служить причиной разрушения поверхности гребных винтов.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ДОПОЛНЕНИЕ

## О форме отрываемой полоски

Рассмотрим условия равновесия упругой изгибающейся при отрыве ленты ширины  $b$ , толщина которой рассматривается бесконечно малой, под действием груза  $P$ . Пусть (рис. 3)  $ABCD$  есть «осевая линия», иначе — «упругая линия» ленты, расположенная в вертикальной плоскости, перпендикулярной пластинке  $ABA'$ , от которой происходит отрыв. Обозначим через  $\theta_0$  наклон этой пластиинки к вертикали. Пусть  $s$  есть длина «упругой линии» от её левого конца до некоторой произвольной точки  $C$ . Пусть  $\theta$  есть угол, составленный касательной к упругой линии в точке  $C$  с вертикалью. При достаточной длине оторванного участка нижний конец его свисает вертикально, т. е.

$$\text{при } s \rightarrow \infty, \theta \rightarrow 0.$$

В точке отрыва  $B$  при  $s = s_0$   $\theta = \theta_0$ .

Разделим оторванный участок ленты на два участка: первый, на протяжении которого лента находится ещё в сфере действия сил прилипания, и второй — за пределами этой сферы. Полагая (что в дальнейшем будет оправдано), что радиус действия этих сил значительно меньше радиуса кривизны ленты в наиболее искривлённом её месте, мы можем считать, что для всех точек первого участка  $\theta$  весьма близко к  $\theta_0$  и что в начале второго участка вблизи точки отрыва  $B$   $\theta = \theta_0$ .

Рассмотрим условия равновесия отрезка ленты  $CD$ , расположенного ниже сечения ленты, проведённого у произвольной точки  $C$  второго из вышерассмотренных участков. При этом примем, что точка  $D$  расположена там, где касательная к упругой линии уже почти вертикальна. Приравнивая нуль вертикальные проекции, действующих на отрезок  $CD$  сил, мы найдём, что взаимодействие частей ленты через поверхность воображаемого раздела (помимо некоторого прогибающегося момента  $M$ , перпендикулярного к плоскости чертежа) сводится к вертикальной разнодействующей, равной грузу  $P$ .

Рассмотрим теперь условия равновесия элемента длины ленты  $ds$  (между соседними точками  $C$  и  $C'$ ) под влиянием:

1) изгибающего момента  $(-M)$ , действующего на рассматриваемый элемент длины со стороны верхнего сечения;

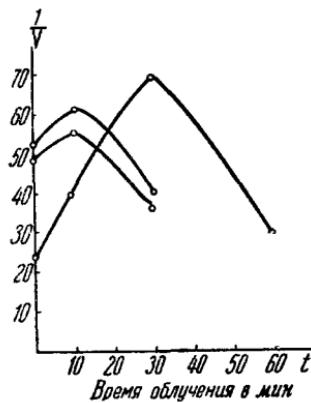


Рис. 12. Изменение прочности прилипания (гуттаперчакристалл) в зависимости от времени облучения лучами Рентгена.

2) изгибающего момента

$$M + \frac{dM}{ds} ds,$$

действующего (в точке  $C'$ ) со стороны нижнего сечения;

3) пары сил с моментом  $P \sin \theta ds$ , образованной силами  $P$  и  $-P$ , действующими в вертикальном направлении на точки  $C$  и  $C'$ .

Приравнивая нулю алгебраическую сумму этих трёх моментов (с осями, перпендикулярными плоскости чертежа), получим условие:

$$\frac{dM}{ds} + P \sin \theta = 0: \quad (1)$$

Но из элементарной теории изгиба известно, что

$$M = -B \frac{d\theta}{ds}, \quad (2)$$

где  $B$  — жёсткость на изгиб, равная

$$B = \frac{2}{3} \frac{Eh^3}{(1-\kappa^2)}, \quad (3)$$

где  $E$  — модуль Юнга,  $\kappa$  — коэффициент Пуассона и  $2h$  — толщина ленты.

Из (1) и (2) получим уравнение, определяющее форму отрываемой ленты:

$$B \frac{d^2\theta}{ds^2} - P \sin \theta = 0, \quad (4)$$

первый интеграл которого, при условии, что  $\theta = \frac{d\theta}{ds} = 0$  при  $s \rightarrow \infty$ , есть:

$$\frac{B}{2} \left( \frac{d\theta}{ds} \right)^2 + P(\cos \theta - 1) = 0. \quad (5)$$

Из (5) получаем для кривизны ленты формулу

$$\epsilon = \frac{d\theta}{ds} = 2 \sqrt{\frac{P}{B}} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (6)$$

совпадающую с формулой (4) основного текста.

Рассмотрим теперь форму первого участка отрываемой полоски, находящегося в зоне действия сил притяжения, убывающих вправо от точки отрыва  $B$  по определённому закону:

$$F = F(s), \quad (7)$$

где  $F$  — сила притяжения, отнесённая к единице площади.

Сформулируем условия равновесия элемента длины  $ds$  под влиянием сил и моментов, действующих на его концы, и сил прилипания, действующих на его верхнюю поверхность. Проектируя силы на направление, перпендикулярное пластине  $AA'$ , получим:

$$\frac{dR}{ds} ds - F(s) ds = 0, \quad (8)$$

где  $R$  — соответствующая проекция силы взаимодействия участков отрываемой полоски, мысленно разделённых её поперечным сечением. Интегрируя уравнение (8) от  $s$  до  $\infty$  и учитывая, что при

$$s \rightarrow \infty \quad F(s) \rightarrow 0, \quad R \rightarrow P \sin \theta,$$

получим

$$R = P \sin \theta_0 - \int_s^\infty F(s) ds. \quad (9)$$

Приравнивая нулю сумму моментов, действующих на элемент длины  $ds$ , мы теперь вместо (1) найдём:

$$\frac{dM}{ds} + P \sin \theta - \int_s^\infty F(s) ds = 0. \quad (10)$$

Вместо (2) мы для рассматриваемого участка полоски можем написать (ввиду малости  $\frac{dh}{ds}$ ):

$$M = B \frac{d^2h}{ds^2}. \quad (11)$$

Из (10) и (11) следует уравнение:

$$B \frac{d^4h}{ds^4} = -F(s). \quad (12)$$

Для нахождения начальных условий, необходимых для его интегрирования, рассмотрим предварительно обобщение формулы (5), позволяющее учитывать действие силы прилипания  $F(h)$ . Для этого применим к участку  $AB'$  закон сохранения энергии для процесса, при котором длина оторванной полоски возрастает на величину  $\delta s$  за счёт отлипания полоски от участка  $B_0B$  пластиинки  $AA'$ :

$$\delta U = -M\delta\theta + Rd\delta h - \delta A, \quad (13)$$

где  $\delta U$  обозначает увеличение при этом процессе энергии упругого изгиба участка  $AB'$  полоски,  $\delta\theta$  — изменение угла  $\theta$  в точке  $B'$  (при её переходе в новое положение  $B'_1$ ),  $\delta h$  — изменение расстояния  $h$ , равное перемещению  $B' - B'_1$ ,  $\delta A$  — работа, затраченная против сил прилипания, действующих левее точки  $B'$ .

Первый член правой части уравнения (13) выражает работу изгибающего момента, второй — силы  $R$ .

Легко видеть, что если длина оторванной части ленты достаточно велика, и касательная к ней в точке  $D$  достигает асимптотического вертикального положения, то дальнейший отрыв, удлиняя только вертикальный участок ленты, не может изменять форму остальной искривлённой её части. Тот же результат следует из того, что в силу краевых условий форма упругой линии определяется [из уравнения (5)], исходя из предположения, что  $s = \infty$ .

В силу этого, вычисления вариаций, обозначенных в уравнении (13) символом  $\delta$ , можно производить, смешая точку  $B'$  в точку  $B''$ , удалённую от  $B'$  на расстояние  $\delta s$ . При этом  $\delta U$  сводится к упругой энергии дуги  $\delta s$ ,  $\delta A$  — к работе против сил прилипания, затраченной при отрыве этого участка, начиная от первоначального положения контакта с пластинкой  $AA'$  до настоящего положения, удалённого от последней на расстояние  $h$ ,  $\delta\theta$  — к разности углов  $\theta$  на концах отрезка  $B'B''$ , равного по величине  $\delta s$ ;  $\delta h$  можно представить в виде:

$$\delta h = \frac{dh}{ds} \delta s. \quad (14)$$

Учитывая всё это и пользуясь, кроме того, выражением для энергии изгиба тонкой пластинки, равной на единицу площади

$$\frac{B}{2} \left( \frac{d\theta}{ds} \right)^2,$$

получим вместо (13):

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} B \left( \frac{d\theta}{ds} \right)^2 \delta s = \\ = B \left( \frac{d\theta}{ds} \right)^2 \delta s + \left[ P \sin \theta_0 - \int_s^\infty F(s) ds \right] \delta h - \int_0^h F(h) dh \delta s, \end{aligned} \quad (15)$$

или после сокращения и учёта (14)

$$\frac{1}{2} B \left( \frac{d^2h}{ds^2} \right)^2 + \left[ P \sin \theta_0 - \int_s^\infty F(s) ds \right] \frac{dh}{ds} - \int_{s_0}^s F(s) \frac{dh}{ds} ds = 0. \quad (15')$$

Беря точку  $B'$  отрываемой полоски на стыке обоих рассмотренных выше участков ленты ( $s = s'$ ), для которой одновременно  $F(s)$  и  $\left( \frac{dh}{ds} \right)$  весьма малы, получим \*) из (15'):

$$\frac{1}{2} B \left( \frac{d^2h}{ds^2} \right)_{s'}^2 = \int_{s'}^\infty F(s) \frac{dh}{ds} ds = A, \quad (16)$$

что вытекает из формулы (5) и совпадает с формулой (6) основного текста для частного случая  $\theta = \frac{\pi}{2}$ .

Применяя (15') к границе отрыва (в точке  $B$ ), где:

$$\left. \begin{array}{l} s = s_0, \\ h = 0, \\ \frac{dh}{ds} = 0, \end{array} \right\} \quad (17)$$

\*) Для частного случая подобное же соотношение было выведено ранее И. В. Обреимовым<sup>7</sup>.

получим, что при этом также:

$$\frac{d^2h}{ds^2} = 0, \quad (17')$$

а из (10) и (11) следует:

$$B \left( \frac{d^3h}{ds^3} \right)_{s=s_0} = -P \sin \theta + \int_{s_0}^{\infty} F(s) ds. \quad (17'')$$

Эти условия достаточны для определения формы полоски в зоне действия сил прилипания.

Учитывая, что при сделанном допущении  $\frac{dh}{ds} \ll 1$ , член с  $P \sin \theta_0$  мал по сравнению с членом  $\int_{s_0}^{\infty} F(s) ds$ , мы из (17'') и (12) получим:

$$\begin{aligned} B \frac{d^2h}{ds^2} &= (s - s_0) \int_s^{\infty} F(s) ds + \int_{s_0}^s (s - s_0) F(s) ds = \\ &= \int_{s_0}^{\infty} F(s) (s - s_0) ds - \int_s^{\infty} F(y) (y - s) dy. \end{aligned} \quad (18)$$

Отсюда видно, что кривизна отрываемой полоски, равная нулю у границы отрыва (при  $s = s_0$ ), с увеличением  $s$  монотонно возрастает, достигая максимального значения, равного

$$\max \left( \frac{d^2h}{ds^2} \right)_{s=s'} = \frac{1}{B} \int_{s_0}^{\infty} F(s) (s - s_0) ds \quad (19)$$

при значении  $s = s'$ , при котором  $F(s)$  становится исчезающе малым. т. е. на стыке обоих участков отрываемой полоски.

Отсюда получается, что максимальные значения кривизны и упругой энергии можно определять по формулам, относящимся ко второму участку ленты, свободному от непосредственного действия сил прилипания и приложимым к краине левой его точке, где  $\theta \approx \theta_0$ .

В тех случаях, когда (как, например, при медленном отрыве, согласно электрической теории адгезии)  $F$  есть функция времени и, следовательно, может рассматриваться как функция от  $s - s_0 = vt$  (где  $v$  — скорость отрыва, явно не зависящая от  $h$ ), работу отрыва следует вычислять по формуле (16) с использованием соотношения (19). Мы при этом получим:

$$A = \frac{1}{2B} \left[ \int_{s_0}^{\infty} F(s) (s - s_0) ds \right]^2 = \frac{v^4}{2B} \left[ \int_0^{\infty} F(t) t dt \right]^2 \quad (20)$$

или, подставляя значение  $B$ ,

$$A = \frac{3v^4(1-x^2)}{4Eh^3} \left[ \int_0^{\infty} F(t) t dt \right]^2. \quad (20')$$

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Дерягин и С. М. Сорокин, Физико-химические основы процессов печатания, Труды НИИ Огиза, 1937, ч. II, стр. 207.
  2. Марк, Физика и химия целлюлозы. Ленинград, ОНТИ, Химтеоретизд-1935, гл. I.
  3. Coehn und Lotz, *Phys. Zeits.* **21**, 327 (1920); Coehn und Curs, *Zeits. f. Phys.* **29**, 186 (1924).
  4. Hess, *Zeits. f. Phys.* **78**, 117 (1932).
  5. См. Б. А. Догадкин, Физика и химия каучука, стр. 286, Госхимиздат, 1947.
  6. Зингерман, Ж. Э. Т. Ф., **15**, 507 (1945).
  7. Ср. работу И. В. Обреимов, *Proceed. Roy. Soc. (A)*, **127**, 290 (1930).
  8. Я. Френкель, *Phil. Mag.* **33**, 297 (1917); *Zeits. f. Physik*, **51**, 232 (1928).
  9. В. А. Константинов, *ДАН*, **56**, 259 (1947).
-