

胶 粘 现 象 的 原 理

R. Houwink

一、基本概念

1. 要两个物质胶粘得好,必须把它们很好地互相紧密接触,然后形成足够强度的结合。第一个条件需要两个物质能互相浸润,第二个条件要求形成某种最低能量的结合。

如图 1, 要液体与固体之间产生浸润, 必须满足 (1) 式或 (2) 式的条件,

$$\sigma_S > \sigma_{SL} + \sigma_S \cos \theta; \quad (1)$$

$$\gamma_S > \gamma_{SL} - \gamma_L \cos \theta. \quad (2)$$

在此 σ 为表面张力, γ 为表面能量, S 为固体界面, L 为液体界面, SL 为固体-液体界面。

产生浸润, 并且液体固化就会粘合, 如果金属发生断裂产生新的两个面, 金属的表面张力为 γ_M 时, 凝聚功 (W_{coh}) 可由 (3) 式来表示。

$$W_{coh} = 2\gamma_M. \quad (3)$$

如果将两个金属面用聚合物在中间胶粘, 当金属-聚合物界面进行剥离时, 其粘附功 (W_{adh}) 是:

$$W_{adh} = \gamma_M + \gamma_P - \gamma_{MP}. \quad (4)$$

由 (3) 式和 (4) 式可得:

如产生凝聚破裂则

$$\gamma_{MP} < \gamma_M - \gamma_P;$$

如产生胶粘破裂则

$$\gamma_{MP} > \gamma_M - \gamma_P.$$

2. 不考虑相斥的力时, 结合力可分类如下:

(甲) 化学键

(一) 同极性(原子键);

(二) 异极性(离子键)—— $\gamma_A = C/r$.

(乙) 金属键

(丙) 二次结合

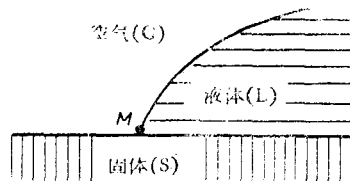


图 1

- (一) 伦敦 (London) 力(色散)—— $\gamma_A = 6C/r^6$;
- (二) 奇孙 (Keesom) 力(偶极)—— $\gamma_A = 3C/r^3$;
- (三) 德拜 (Debye) 力(诱导偶极) = $7C/r^7$;
- (四) 氢键结合(极强的偶极)。

3. 金属的自由电子会跑出金属表面的外部, 如图 2 在金属表面形成双层, 这种双层象扁平的連續偶极, 对金属、非极性物质都会产生良好的粘附现象。

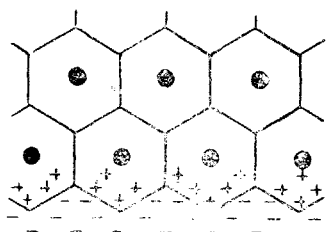


图 2 在金属表面由于电子密度的扩散所形成的双层

表 1 表示各能量之間量的关系。伦敦 (London) 力是最一般性的, 实际上在一切場合下都发生。现在还不可能把分子間的凝聚力用一个简单的参变数来表示, 然而, 馬加 (Magat) 提出了根据能量密度(凝聚能量/克分子体积)来表示的一个有希望的发展。

4. 上面的討論是根据平滑的表面考虑的, 实际上表面并不是完全平的。经过精细研磨的表面仍有万分之一毫米 (1000 Å) 的凹凸。由于这种不规则性, 粘附力可能提高十倍左右。

表 1 吸引能量的相对关系

分 子	偶极能量/色散能量	诱导能量/色散能量
H ₂ O	1.53	0.20
NH ₃	1.02	0.11
HCl	0.29	0.05

二、内部因素的影响

5. 一种胶粘剂可以是简单的一A—A—A—A—A—A—分子, 也可以是一A—A—A—B—B—A—B—B—B—A—A—B—A—A—A—复杂的分子。如果B的部分对某种固体具有强的粘附力, 可以期待含B越多的粘附力越大。以实际为例, 用硅树脂作为冰和橡胶的胶粘剂时 (—25°C), 可看出硅树脂中所含甲基越多, 胶粘性越强。可是有些例子说明胶粘剂在某种組成时有最大的粘附力。可见这里没有简单的规律。

6. 用高分子作为胶粘剂时粘附力随聚合度的增大而增加, 逐渐达到一个极大值 (图 3)。

7. 金属的表面张力随着原子体积的增大而减少。也有理论指出粘附力随原子体积而减小。这可以从用硬质水泥或虫胶作胶粘剂时, 金属的模数越大粘附力越大得到证明。由此看来, 强度越大的金属, 它的胶粘性越好, 这对工艺应用来说是很有利的巧合。但是这种理论和实验的根据还不巩固。

三、外部条件的影响

8. 在用模铸法制造层压品时, 为得到好的胶粘性, 往往有一个最低胶粘温度。这种最低温度实际上相当于胶粘剂的玻璃化温度如表 2。

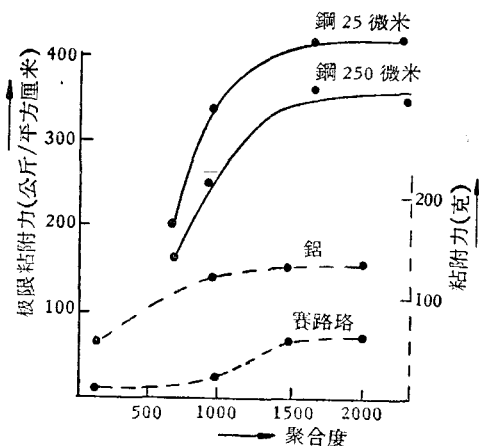


图 3 聚合度对聚乙酸乙烯酯胶粘性的影响

表 2 各种聚合物对锡的最低胶粘温度

胶 粘 剂	玻璃化温度(℃)	加压时间(小时)	压 (公斤/厘米 ²)	胶粘的最低 温度(℃)
聚苯乙烯	81	7.5	700	76
		1	700	80
		1/12	700	82
		10	4	80
		1	4	85
聚乙烯醇缩丁醛	45	2	700	40
		1/6	700	45
甲基丙烯酸甲酯	53	1	350	50
		1/6	350	65
聚乙烯醇	58	1	350	55
		1/12	350	65

为取得好的流动性,需要的最小压力约为 2 公斤/厘米². 压力过大胶粘剂会过多地被挤出来.

模铸时间随加工品的热导率和胶粘剂的固化速率而异.

9. 有许多实验数据说明, 胶粘强度随胶粘剂中间层厚度的增大而降低(如图 4). 这个原因是层厚就会增加界面产生缺陷的可能性, 并且膨胀系数的差别也对厚的中间层更有害. 因此有人建议用胶粘强度外推到厚度为零时的“极限胶粘值”(limiting adhesive value, LAV) 来作为一种物理常数表征两种材料的胶粘能力.

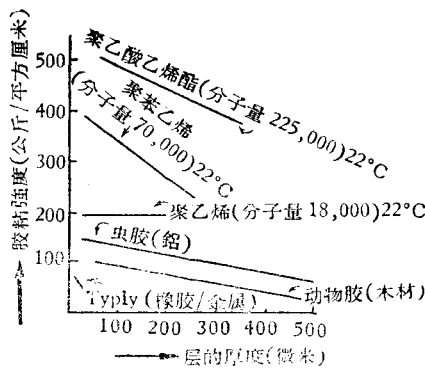


图 4 由胶粘剂层厚度增加而发生的
胶粘强度的降低

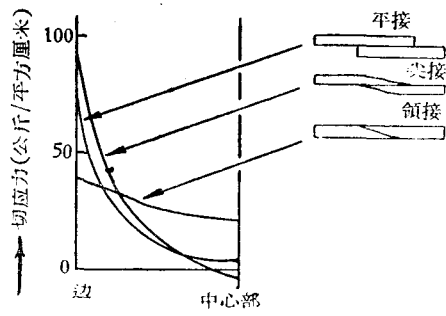


图 5 各种迭接的切应力

10. 要找到具有完全相同的热膨胀系数 α 的材料和胶粘剂是极困难的. 因此, 使用硬的胶粘剂时, 冷却后在中間层内常存有较大的张力. 在某种场合, 在中間层内添加填充剂来调节 α 值或降低中間层的杨氏模数来克服这种困难(参考第 14 节).

11. 正确地挑选接合部分的形状也是很重要的. 图 5 表示用动物胶粘合的接合部分的不同构造对切应力的影响(图 5).

12. 表面的凹凸能互相咬合, 有利于胶粘. 可是会产生中间层厚度的局部增加, 又会降低胶粘强度.

13. 在粘附面上存有其他杂质会损害粘附. 例如钢板与聚乙酸乙烯酯的极限胶粘值随钢

表面上十碳酸单分子层的形成而大大下降。而且往往最初的小量杂质，会显著地降低极限胶粘值(见图6)。

14. 胶粘剂本身的模数也有重要影响。模数较高的硬胶粘剂会产生危险的切应力，用较柔软的(如橡胶)胶粘剂可能对粘附强度有好的影响。

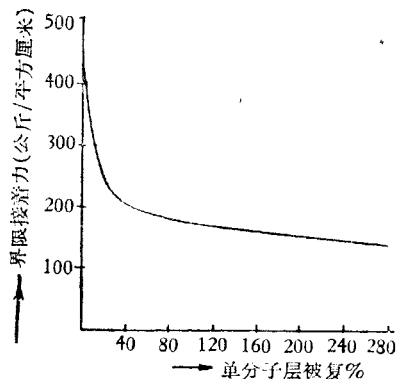


图6 聚醋酸乙烯与钢的接着力和由癸酸产生的表面被复关系

15. 温度升高一般会降低粘附强度。其降低率与抗张强度随温度升高而降低的速率有相同的数量级。

16. 变形速度对粘附强度有如对抗张强度有同样的影响。显然由于时间较长时，会有更多流动和断裂的机会。

[原文载“Kolloid-Z.”, 151, 143—147 (1957); 日文译稿载“海外高分子研究”, 1957年3月号; 刘理节译自日文译稿]