

国外胶黏剂丛书

聚合物的粘接作用

ADHESION OF POLYMERS

[乌克兰] R.A.法西罗夫斯基 V.N.凯斯特尔曼 著

Roman A. Veselovsky Vladimir N. Kestelman

王洪祚 刘芝兰 王颖 译



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

国外胶黏剂丛书

聚合物的粘接作用

[乌克兰] R. A. 法西罗夫斯基 V. N. 凯斯特尔曼 著

王洪祚 刘芝兰 王颖 译



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物的粘接作用/[乌克兰]法西罗夫斯基 (Veselovsky, R. A.),
[乌克兰]凯斯特尔曼 (Kestelman, V. N.) 著;王洪祚,刘芝兰,王颖译.
北京:化学工业出版社,2004.7

(国外胶黏剂丛书)

书名原文: Adhesion of Polymers

ISBN 7-5025-5818-7

I. 聚… II. ①法…②凯…③王…④刘…⑤王… III. 高聚物-胶粘剂
IV. TQ433

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 074135 号

Adhesion of Polymers/by Roman A. Veselovsky, Vladimir N. Kestelman
ISBN 0-07-137045-5

Copyright © 2002 by The McGraw-Hill Companies, Inc.

Original Language Published by The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved. Except as permitted under the United States Copyright Act of 1976, no part of this publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher. Simplified Chinese translation edition jointly published by McGraw-Hill Education (Asia) Co. and Chemical Industry Press.

本书中文简体字版由美国麦格劳-希尔教育出版(亚洲)公司与化学工业出版社合作出版。
未经出版者预先书面许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

本书封面贴有 McGraw-Hill 公司防伪标签,无标签者不得销售。
北京市版权局著作权合同登记号:01-2003-2322

国外胶黏剂丛书

聚合物的粘接作用

[乌克兰] R. A. 法西罗夫斯基 V. N. 凯斯特尔曼 著
王洪祚 刘芝兰 王颖 译

责任编辑:丁尚林

文字编辑:赵媛媛

责任校对:王素芹

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×960mm 1/16 印张 19¼ 字数 340 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5818-7/TQ·2033

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

中文版序

由美国 McGraw-Hill 公司 2002 年出版的“Adhesion of Polymers”一书(英语)系由乌克兰科学院院士 R. A. 法西罗夫斯基及 V. N. 凯斯特尔曼所著。他们在材料科学的理论研究及实际应用方面取得了极其丰硕的成果,对于合成胶黏剂的系统理论研究及其在工业、医学等重要领域的开拓应用更是人们所十分瞩目的。他们发表了很多具有影响力的学术专著和论文,拥有大量专利,显示了他们较深的学术造诣。本书最大特点是结合他们长期研究的经验系统地进行了理论阐述。对胶粘接头的形成规律;不同胶黏剂类型组成、添加剂及不同介质环境等对胶接头性质的影响;内应力的产生及消除;填充聚合物、共混物和浸渍材料的粘接性质;控制胶接头强度及其性质的理论假说和判据等重要议题作了具体深入的综述及分析,还以一定篇幅重点介绍了新的控制原则指导下在许多重要领域的实际应用开拓。

这本书由武汉大学王洪祚教授、刘芝兰博士及王颖博士译成中文,译本引入我国后必将给我国胶黏剂及涂料行业的研究工作者及实际应用的专业人员、高等学校高分子专业师生以很有价值的参考。

中国科学院院士

卓仁禧

2004. 2

译者前言

随着经济及科学技术的蓬勃发展，对胶黏剂的需求在日益增长，它已深深地进入到工业、农业、交通、医学、国防及人民生活等多个领域，成为国计民生发展不可或缺的材料并发挥着愈益重要的作用。

胶黏剂作为精细高分子的一个大类，它紧紧地随着高分子合成化学及高分子物理的发展而发展，由于多学科的相互渗透，现代的粘接技术及胶黏剂的研究已成为高分子学科中一个重要分支，是一门边缘学科，因而也受有机化学、胶体化学、材料力学及现代物理科学等的发展所推动。几十年来许多粘接强度高、综合性能好的胶黏剂应运而生，适应着多领域的应用需求，而对粘接理论的研究也有了相应进展，但应该说还远远落后于实际应用的发展。

国内许多学者撰写了不少有关胶黏剂的专著，对推动与普及我国粘接技术的发展，逐步深化对这一领域的研究和应用开拓起到了积极作用。但大部分著作皆循着以胶黏剂中合成树脂来分类，以其合成性质、配方及应用为主要内容；也有一部分著作则直接循着不同应用范围来分类并进行论述。而本书则完全以另一种较新颖的体例进行汇编和组织，在有关粘接理论及粘接强度判据和实验基础的介绍及阐述方面给出了一定的篇幅。作者紧紧围绕如何控制胶黏剂自身及工艺环境条件和各种影响因素来探讨提高胶粘接头强度及性质的途径，结合大量实验数据及实验事实进行了理论分析和综述。

本书共分9章，第1章重点介绍了胶粘接头形成过程中的一些基本规律。第2章及第3章则分别阐述了表面活性剂及聚合物共混物等的引入对控制胶粘接头强度及性质的理论及实践基础。第4章阐述了胶粘接头中内应力的产生及其消除方法。第5章叙述了液体介质对胶粘接头性质的影响。第6章叙述了修饰与未修饰填料填充的聚合物胶黏剂中分子流动性及粘接作用的关系。第7章阐述了胶粘接头强度的理论判据及实验验证。第8章介绍了多孔材料的浸渍及粘接。第9章结合典型实例介绍了控制胶粘接头强度及性质的基本原则和在船舶、管道、建筑等方面的修复，层压制品制造，核能工业及医疗事业等诸多领域的开拓应用。全书由乌克兰科学家 R. A. 法西罗夫斯基及 V. N. 凯斯特尔曼院士分别撰写，他们是材料科学及粘接技术的理论和应用方面造诣较深的专家。这本书综述范围较

广，理论与实践结合，叙述方式新颖，对粘接技术的理论与应用研究的进一步深化将有着很好的启迪和帮助。

本书第1~3章由刘芝兰博士，第4~6章由王颖博士，第7~9章由王洪祚教授分别译成中文。全书由王洪祚统稿。感谢卓仁禧院士及程佩萱教授对本书翻译工作的支持和对部分译稿的审阅。

正如以上所述，粘接技术的研究及应用是一门涉及多学科相互渗透的边缘学科，知识面极广，翻译中错误和疏漏之处恭请读者予以指正，不胜感激。

译者

2004. 4

关于作者

R. A. 法西罗夫斯基科学博士是乌克兰国家科学院高分子化学研究所专家，乌克兰技术科学院院士及在瑞士的国际科学委员会的杂志“瑞士粘接”的成员。他已发表了与材料科学相关的专著 6 本，杂志论文 220 篇，持有专利 120 项。

V. N. 凯斯特尔曼科学博士是一位在国际受尊重的复合材料原理及工艺学方面的专家及全球咨询公司、国际 KVN 的主席。他也是乌克兰技术科学院院士，莫斯科航空学院著名教授及《聚合物摩擦学中的电物理现象》，《工程中的驻极体：原理及应用》等专著的作者。他已发表了专著 26 本，杂志论文 520 篇并持有专利 75 项。

前 言

当代技术和工业的发展与新的聚合物材料的出现密切相关，其中胶黏剂发挥着越来越大的作用，胶黏剂产品正以高于其他聚合物材料的速度增长，广泛应用于高新技术领域。人们对胶黏剂如此关注有以下几个原因：

1. 现代技术所涉及的新型材料不能采用传统机械方法（例如焊接、铆钉、螺钉）连接起来，这些新材料包括不同类型的陶瓷、玻璃陶瓷、合金、复合物等；
2. 新开发的胶黏剂，其强度、耐热性、阻燃性能更好地符合新技术的要求；
3. 粘接常常是将不同材料连接成一体的最有效方法，粘接只需要相对简单的设备就可完成。
4. 胶黏剂的应用使得产生的物品性质改善，例如强度增加、防水、耐磨及质量减小。

增加粘接强度不仅对胶接头极其重要，在新型聚合物材料中填充和补强聚合物材料举足轻重，它们包括玻璃增强塑料、层压塑料、涂料、刨花板、复合增强橡胶，这些材料的性质主要由聚合物与填充补强材料之间的相互作用决定。

目前，在有关粘接现象的理论中有许多假说，由于胶接头的形成过程是一个许多密切相关现象的复杂体系，这些假说绝大多数是用来解释在粘接和胶接头破坏过程中发生的不同现象的，因而它们还不能实际用于开发新的胶黏剂。有必要分清两个概念——粘接和粘接强度。一般来说，粘接强度定义为粘接所做的功，由胶接头机械断裂所测得的实验数据决定，与通过热力学方程或胶黏剂原子表面层和被粘物间的相互作用能得到的粘接性能数据有很大的差异。这种不一致的原因之一是，胶接头的形成过程牵涉到很多因素，在负载的过程中这些因素促使了胶接头的过早破坏。这些因素中必定包括了胶黏剂与被粘物之间不同类型的弱相互作用层的形成，以及粘接层内应力的形成。

所有这些因素均使得粘接现象的研究变得更为复杂，也阻碍了对粘接性质控制问题的科学解决，这也是为什么尽管新的有效的胶黏剂的制备研究具有重大的理论和实践意义，但在该领域的成就主要靠经验取得的原因之一。

本书归纳概括了乌克兰国家科学院高分子化学研究所粘接和胶黏剂研究室的

研究结果，总结了在胶接头形成过程中的某些规律，对新的控制聚合物胶黏剂的粘接强度及其他重要性质的原理，提供了从热力学和物理-化学方面的证明，描述了这些原理在工程及医学胶黏剂开发过程中的应用。

控制胶黏剂性质的主要原理之一是引入表面活性物质（表面活性剂），表面活性剂能与胶黏剂组分发生化学相互作用，并成为胶黏剂组分之一，这样的反应性表面活性（RS）物质与化学无活性的表面活性（IS）物质有很大的区别，含有 IS 物质的低聚物在聚合过程中，存在着一个胶束形成临界浓度（CCMF）降低并形成大量表面活性剂大胶束的过程，这导致在胶黏剂和被粘物之间边界处形成弱作用层，使粘接强度下降。

RS 物质与正在聚合的低聚物产生化学反应形成既包含有低聚物也有表面活性物质的大分子，这降低了 CCMF，在不破坏被粘物表面吸附层的情况下使 RS 胶束破坏。所以，RS 物质的应用，能控制聚合物界面层的性质而不引发有害的副反应，可提高胶接头的粘接强度和耐水性，使胶黏剂能在水中及石油产品中粘接金属和其他材料。

将聚合物共混物，例如一个具有高弹性模量，另一个具有低弹性模量的热力学不相容的聚合物共混物用作胶黏剂组分具有很重要的意义。当胶黏剂固化时，第二种聚合物以精细分离的分散相释放出来，共混物分离成高模量相和低模量相，提供了在保持胶黏剂高强度的同时控制其松弛性质的方法。

有一种特殊的聚合物共混物是互穿聚合物网络（IPN），它代表的是一种在已有的网络基质中建立另一个交联聚合物的体系，这两种网络之间不发生化学反应，IPN 型胶黏剂因其具有相当高的长期强度而著名，其高强度是由它在负载时发生在 IPN 层中的形变过程的特性决定的。

应用这些提高胶黏剂强度和控制胶黏剂其他性质的原理，可以开发具备许多有价值特性的聚合物，例如，具有高的短期及长期强度的结构性胶黏剂，这种胶黏剂甚至在各种液体介质中粘接未处理的表面时仍具有高强度；集高粘接强度和粘接层弹性于一体的密封胶黏剂；发泡胶黏剂；能在体液环境中粘接生物组织的医用胶黏剂，可被活组织渗透，并在预定的时间从器官中排泄；光聚合化合物；在液体中形成玻璃增强塑料的粘接剂及其他能在高温和零度以下固化的化合物，它们的粘接强度基本上不受空气湿度、粘接时的压力、粘接层厚度、粘接物表面处理情况的影响，胶黏剂化合物具有的高效性使得它们能应用于迄今胶黏剂尚未涉及的工程领域，例如水下油气管道、远洋油轮、船只的修复等。

目 录

第 1 章 胶接头形成过程	1
第 2 章 通过表面活性物质控制胶黏剂性质	16
2.1 在表面活性物质影响下聚合物复合材料性质的改变	16
2.2 杂链低聚物中表面活性剂的胶体化学性质	18
2.3 含有表面活性剂的杂链低聚物的表面张力	24
2.4 固化低聚物的表面张力	28
2.5 表面活性物质对固体聚合物热力学和理化性质的影响	33
2.6 低聚物-金属界面张力	45
2.7 通过表面活性剂控制聚合物粘接强度	50
2.8 表面活性剂对聚合物结构的影响	56
2.8.1 表面活性剂对聚氨酯结构的影响	56
2.8.2 表面活性剂对聚环氧化合物结构的影响	61
2.8.3 表面活性剂对不饱和聚酯固化过程和结构的影响	68
第 3 章 聚合物混合物胶黏剂的性质	74
3.1 概述	74
3.2 以互穿聚合物网络为基础的胶黏剂	77
3.2.1 以 Sprut-5M 胶黏剂为基础的增强涂料的性质	82
3.3 以热力学不相容聚合物混合物为基础的胶黏剂	84
3.3.1 以丙烯酸聚合物混合物为基础的胶黏剂	85
3.3.2 以环氧橡胶聚合物混合物为基础的胶黏剂的性质调控	96
3.3.3 用环氧化聚丙二醇 (Laproxides503M 和 703) 改性 ED-20 环氧-二烷树脂	120
3.3.4 表面活性剂对以低聚物混合物为基础的聚氨酯结构和性质的 影响	123
3.4 有机-无机复合物	151
3.4.1 在 OMC 形成过程中多异氰酸酯异氰酸酯基团的消耗	152
3.4.2 “硅氧系数”对 OMC 终产物组成的影响	153

3.4.3 MGF-9 丙烯酸低聚醚酯在 OMC 形成过程中的作用	156
3.4.4 OMC 形成过程中羟基阴离子对无机成分反应的影响	161
3.4.5 有机-无机复合材料的强度特性	162
第 4 章 胶接头中的内应力及其消除方法	170
4.1 内应力对胶接头性质的影响	170
4.2 胶接头中内应力的测定	171
4.2.1 胶接头中的热应力	172
4.2.2 胶接头中收缩内应力	177
4.2.3 用点阵元法计算内应力	182
4.2.4 胶接头中的棱边内应力	187
4.3 降低胶接头中内应力的方法	188
4.3.1 表面活性剂对胶接头中内应力的影响	189
4.3.2 通过及时分离形成的线性和交联聚合物来控制胶接头中的 内应力	191
4.3.3 利用互穿聚合物网络胶黏剂来降低胶接头中的内应力	193
4.3.4 降低胶接头中棱边内应力的方法	195
第 5 章 液体介质中胶接头的粘接与实施	197
5.1 液体介质中的粘接	197
5.2 液体介质对胶接头性质的影响	200
第 6 章 填充聚合物的分子流动性及粘接作用	209
6.1 添加填料来控制聚合物对固体表面的粘接强度	209
6.2 填料表面修饰剂的分子大小对与固体被粘物粘接强度及填充 聚氨酯的分子流动性的影响	213
6.3 在不同填料含量时填充聚氨酯中的分子流动性及其粘接性质	215
6.4 高分散性硅胶的修饰作用对粒子在齐聚物介质中聚集作用的 影响	218
6.5 在金属被粘物边界上填充聚氨酯界面层的结构	221
第 7 章 胶接头强度的判据	224
7.1 各种应力综合作用下的胶接头的强度	224
7.2 应用于胶接头的强度判据的分析	231
7.3 在不均一的拉伸力及压缩力材料中极限应力状态理论的适用性	236
7.4 极限应力状态的理论设计图及实验图分析	239

第 8 章 用于多孔材料浸渍的聚合物性质控制	248
8.1 引言	248
8.2 多孔性材料浸渍作用的理化性质	249
8.2.1 胶料对被浸渍材料的粘接作用	249
8.2.2 胶料组分的选择性吸附	249
8.2.3 潮湿材料的浸渍作用	251
8.3 多孔材料浸渍用单组分有机胶料	252
8.4 浸渍作用对材料性质的影响	253
第 9 章 聚合物粘接作用研究的实际应用	256
9.1 现场维护与修复用的胶黏剂	256
9.1.1 船舶的修复	257
9.1.2 在石油及煤气工业中的损伤控制	258
9.1.3 结构单元及建筑物的翻修改造	267
9.2 含纤维素材料的压制品制备	272
9.3 为粘接有机软组织使用的胶黏剂: KL-3	273
9.3.1 KL-3 聚氨酯胶黏剂的生物降解性	273
9.3.2 KL-3 在实验及临床外科的应用	274
9.4 氰基丙烯酸酯胶黏剂	277
9.5 在核能利用上使用聚合物胶料	278
9.6 提高多孔性材料制品质量	278
9.7 砖及混凝土用涂料	278
9.8 地板的制造	279
9.9 热绝缘板的制造	280
9.10 岩石的增强及密封	280
参考文献	282
索引	295

第 1 章 胶粘接头形成过程

胶粘接头的强度和适用性主要源于胶黏剂和被粘物分子间的相互作用力，两种粘接物体之间在原子尺度上的相互作用力能够产生高的粘接强度^[1,2]。例如，Joraelachvili 和 Tabor^[3]所做的计算结果显示，当粘接高表面能的材料时，粘接强度为 170.0MPa，当接触表面之间存在 $4 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的空隙时^[4]，它们之间的相互作用力对于特氟隆（Teflon）-聚酰胺为 115.3MPa，聚酰胺-聚酰胺为 113.9MPa，特氟隆-金属为 434.0MPa，聚酰胺-金属为 569.0MPa。尽管在计算中仅考虑了接触表面之间的分散力，这些值仍然大大超过了一般的聚合物的粘接力和内聚力强度，如果考虑具有较高数值的相互作用力，某些研究者认为胶粘接头的破坏一定总是内聚能类型的^[5]。

粘接强度的理论值与实验测定值之间缺乏统一性的原因在于，获得高的粘接强度的过程受到一系列在胶粘接头形成过程中伴生的因素的阻碍。这些降低胶粘接头强度的因素可分为下列两类：

- ① 在胶黏剂和被粘物之间边界处弱相互作用层；
- ② 胶粘接头的内应力。

当被粘物表面未被胶黏剂充分润湿或有外来杂质时就会形成弱相互作用层，这些杂质可能来自于空气、被粘物或胶黏剂。固体表面总是被“外来”物质所污染，表面清洁没有严格的定量标准：污染物在允许的数量范围内就认为表面是清洁的^[6]。被粘物表面从大气中吸收气体、蒸气，以及各种油脂类的物质^[7]。金属表面几乎总是覆盖着一层氧化物质，金属表面与气体之间相互作用的第一阶段是在金属表面形成气体单分子层，其吸附速率相当高，在室温下无法测量^[8]。在内聚强度高和对金属粘接良好的情况下，氧化物膜对粘接强度不产生明显的影响，而在对金属粘接不良的情况下，氧化物膜将影响胶粘接头的粘接强度。

被粘物表面的吸附作用或呈现氧化物层可由下列事实证实：金属表面只有在形成吸附层或氧化物层时才相当活泼，能引发聚合反应并与聚合物发生化学吸附相互作用。

被粘物表面的污染源之一是被粘物自身的低分子量物质，它们逐渐扩散至表面并在表面聚集，对于聚合物，这类低分子量物质可能是增塑剂、软化剂、稳定

剂、残留的单体或其他添加剂。

胶黏剂中的低分子量杂质会显著降低其黏性，聚乙烯通过分级沉淀方法可去除低分子量杂质，从而显著地增强了它对许多材料的粘接作用^[9,10]。在含有增塑剂的聚合物体系中，增塑剂主要吸附在固体表面，随着时间的推移，边界处增塑剂浓度逐渐增大，达到一个平衡值，环氧树脂中的低分子量组分具有高吸收性的特性，它们的存在使得粘接时粘接强度降低很多，通过多级吸附操作（从 76% 甲苯溶液中吸附到 SiO_2 中）将这些组分从树脂中除去，可使其粘接强度增加 20%。

胶黏剂组分中低分子量杂质在被粘物表面的吸附可从其界面张力的变化来判断，为了研究低聚物和金属间的界面张力，采用了一种模型系统，其中将蒸馏纯化过的汞作为金属，界面张力采用固定液滴法测定^[11]，即用极谱法测定汞滴在透明胶黏剂中的参数。去除 ED-20 树脂中的低分子量组分可使界面张力增大（见图 1.1）。环氧树脂通过减压蒸馏纯化，在 232℃（1Pa）收集主产物，树脂含有约 25% 的环氧基团。图 1.1 表明未纯化的 ED-20 树脂的平衡界面张力值最小，而纯化的树脂平衡界面张力值最大，向未纯化的树脂中添加乙醇，可使界面张力有一定的提高。

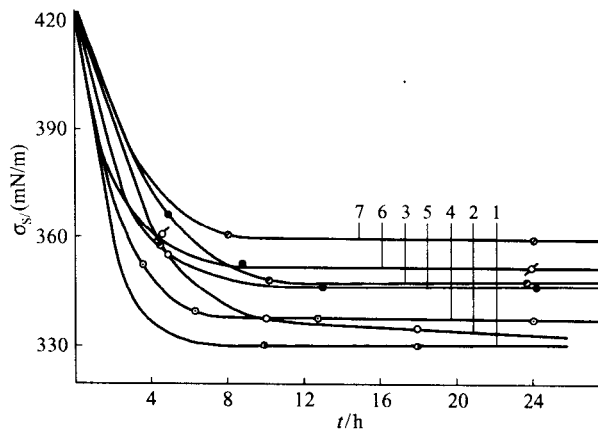


图 1.1 不同添加剂存在下汞与 ED-20 环氧树脂间界面张力随时间的变化

- 1—未蒸馏 ED-20，不含添加剂；2—蒸馏的 ED-20 含 1% 乙醇；3—蒸馏的 ED-20 含 1% 丁醇；
4—蒸馏的 ED-20 含 1% 己烷；5—蒸馏的 ED-20 含 1% 辛烷；6—蒸馏的 ED-20 含 1% 癸烷；
7—蒸馏的 ED-20，不含添加剂

对于纯化的树脂，醇使其界面张力降低，而 OP-10（烷基酚聚氧化乙烯醚）是个例外，醇使其界面张力略有提高（1mN/m）^[12]。醇通过增加有表面活性的

低分子量树脂组分与本体树脂的相容性而促使它们从树脂和汞界面间脱附，醇在汞表面的吸附自由能优势比低分子量组分小，这是醇使界面张力增大的原因。

表 1.1 显示的是添加醇对多乙烯多胺 (PEPA) 固化的环氧胶黏剂粘接强度的影响。从中可明显看出，未纯化树脂的粘接强度最低，通过向胶黏剂中添加醇，使树脂纯化，低分子量组分从界面吸附到环氧树脂中，使得粘接强度增大，向纯化的树脂中加醇使得在界面形成弱的粘接层，从而引起粘接强度减小。

表 1.1 添加醇对环氧胶黏剂粘接强度的影响

胶黏剂	醇	粘接强度/MPa	胶黏剂	醇	粘接强度/MPa
未纯化树脂:ED-20+PEPA	不加醇	18	纯化树脂:ED-20+PEPA	不加醇	25.4
	乙醇	23.6		乙醇	23.6
	癸醇	20.6		癸醇	21.0

在聚合物形成过程中，固化后的胶黏剂中还保留着一些单体，这些单体可扩散到界面，增塑有缺陷的聚合物表面层并吸附在被粘物表面^[13]，胶黏剂和被粘物界面间的单体必然会降低粘接强度。例如，通过电子显微镜在 PC-4 聚己内酯表面可观察到单晶^[14]。在粘接时去除聚合物表面层常常可显著地增加粘接强度^[15]。

许多类型胶黏剂的粘接强度取决于固化催化剂以及聚合反应引发剂的种类和用量，其原因是胶黏剂界面的固化程度不同。有人研究了粘接层中残留的甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 对胶黏剂 [溶在 MMA 或 BMA 中的 40% 聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA) 溶液] 的内应力和粘接性能的影响，该胶黏剂在室温下用下列引发体系固化：过氧化苯甲酰 (BPO)-二甲基苯胺 (DMA)，甲乙酮过氧化物 (MEKP)-DMA，对甲苯磺酸-DMA。BPO、MEKP 和对甲苯磺酸的用量为 0.5%~2%，DMA 用量均为 1%，粘接层中未反应单体的量由极谱法测定，采用 P-60 极谱记录仪，滴汞为阳极，底汞为阴极，极谱图在 0.2mol/L 四丁基碘化铵的二甲基甲酰胺 (DMFA) 溶液中记录。

残留单体浓度 X 由下式计算：

$$X = \frac{hcw}{h_1 + (h_1 - h)V} \quad (1.1)$$

式中 h_1 ——加入标准溶液后的极谱波总高度；

h ——对应于浓度 X 的极谱波高度；

V 和 c ——分别为样品和标准溶液的体积；

w ——标准溶液浓度（此处及下文中，物质的量以质量百分比表示）。

在胶接头破坏后立即将胶黏剂层溶于 DMF 中，图 1.2 显示了样品内应力

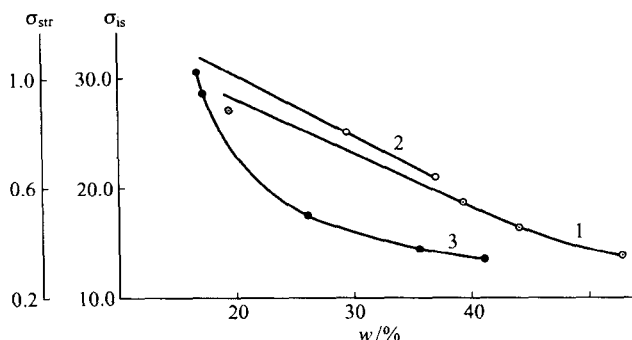


图 1.2 残留 MMA 含量对胶接头强度 σ_{str} 及对胶黏剂层内应力 σ_{is} 的影响

1—残留 MMA 含量对 σ_{str} 的影响 (真空处理前); 2—残留 MMA 含量对 σ_{str} 的影响 (真空处理后);
3—残留 MMA 含量对 σ_{is} 的影响曲线

和粘接强度对残留单体的依赖关系。引发剂种类和用量对粘接强度的影响与对聚合反应的影响一样, 在检测范围内聚合物粘接强度不随单体浓度改变而改变。

将样品在真空条件下 (200°C , 103Pa) 处理 10d, 粘接层中单体含量降低, 粘接强度提高, 胶接头粘接失效的特征转变为内聚型。图 1.2 中数据更完全地解释了所谓的诱导期 (达到最大粘接强度的时间), 很明显, 随着时间的推移, 通过单体挥发或完全的粘接, 单体可迁移至粘接层的被粘物表面, 从而使某些胶接头强度增强。被粘物表面对胶黏剂化学反应的影响可能会导致胶黏剂和被粘物界面的更大的非均相性, 被粘物表面对胶黏剂不同组分的选择性吸附导致了反应条件的改变, 从而引起固化体系组分在界面层的分布不同。结果, 不仅动力学而且化学反应条件会随着过程中化学配比的破坏而改变。研究了具有不同表面能的被粘物对环氧聚合物界面层形成的影响^[16]; 研究所用材料为 PEPA 固化的 ED-20 环氧树脂, 采用反相气相色谱来研究聚合物界面层的性质, 所用仪器为 LkhM-72 色谱仪, 空气恒温, 火焰离子检测法, 疏水玻璃、玻璃和铁作担体, 在这种情况下作为被粘物模型。玻璃球用二甲基二氯硅烷甲苯溶液处理, 在玻璃表面形成聚硅胶膜而制得疏水玻璃。

不同类型的被粘物会影响聚合物的玻璃化转变温度, 玻璃化转变温度 T_g 由保留体积的对数对温度的倒数, 即 $\lg V_g$ 对 $1/T$ 曲线上的转折点测出, 结果如图 1.3 所示。具有低表面能的被粘物 (疏水化玻璃) 和具有高表面能的被粘物 (铁、玻璃) 对界面处聚合物的 T_g 的影响差别很大。对于低表面能被粘物, 聚合物玻璃化转变温度与聚合物层厚度没有明显的依赖关系, 在这种情况下, 厚度为 $0.01\mu\text{m}$ 的聚合物膜, 由于其靠近固体表面的聚合物链移动受阻而使其 T_g 增

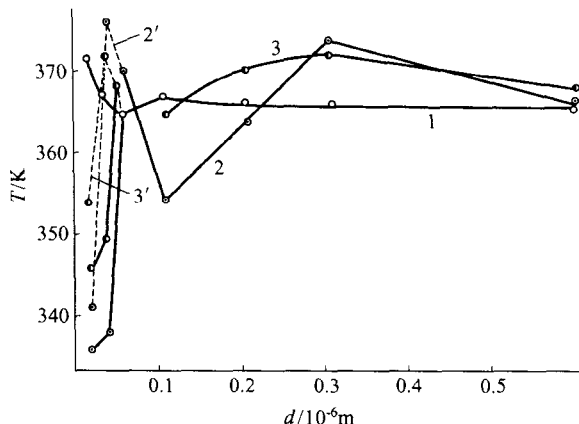


图 1.3 玻璃化转变温度 T_g 与不同被粘物上 ED-20-PEPA 薄膜层厚度 d 的关系

1—疏水化玻璃; 2, 2'—铁; 3, 3'—玻璃; 2, 3—423K 加热 5h; 2', 3'—423K 加热 10h

高。而高表面能的界面层 T_g 却显示出界面层结构的复杂性, 对于膜厚为 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 的聚合物层, 在所测温度范围内, 其 $\lg V_q$ 对 $1/T$ 曲线上没有明显的代表玻璃化转变温度的转折点, 这意味着采取冷固化处理时, 厚度不足 $0.03 \mu\text{m}$ 的环氧化合物界面层不发生形成聚合物的转化, 尽管它会由于表面能场而具备足够的机械强度。事实上, 如文献 [17] 所示, 高能表面可选择性地吸附环氧树脂, 其结果使粘接层被固化剂所消耗, 化合物的化学定量被打破, 在这种情况下, 富含环氧树脂的聚合物层大大过量, 另外, 聚合物分子与固体表面的相互作用能量, 分子取向受阻, 在化合物中组分的活性基团受到固体表面的阻隔, 都使得聚合物链的移动性降低而引起粘接界面层固化不完全。

将样品在 423K 加热 5h, 则在 $\lg V_q$ 对 $1/T$ 曲线上出现一个转折点, 它对应于 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 厚膜的玻璃化转变温度。在这个研究实例中, 铁表面对玻璃化转变温度的影响较玻璃表面大得多。样品在相同的温度下加热 10h, 使 T_g 增大, 继续加热至 15h, T_g 不再增大, 如图 1.3 所示, 即使加热也不能使 $0.01 \mu\text{m}$ 厚的样品的玻璃化转变温度增大到块状聚合物的 T_g 值。这表明, 高表面能被粘物界面上胶黏剂不完全固化的主要原因是化合物界面层被固化剂消耗掉了。 $0.05 \mu\text{m}$ 厚聚合物膜的玻璃化转变温度的提高, 可解释为该聚合物层含有过量的固化剂, 在延长的加热处理时与树脂发生反应, 使得交联程度提高; $0.01 \sim 0.02 \mu\text{m}$ 厚聚合物层具有较低的 T_g , 似乎可由在此厚度范围内聚合物结构不坚固来解释^[18]。当厚度达到或超过 $0.03 \mu\text{m}$ 时, 聚合物界面层的性质接近本体聚合物的性质。

由这些数据可测定保留体积 V_q 值随膜厚度的特征性变化。在疏水化表面上