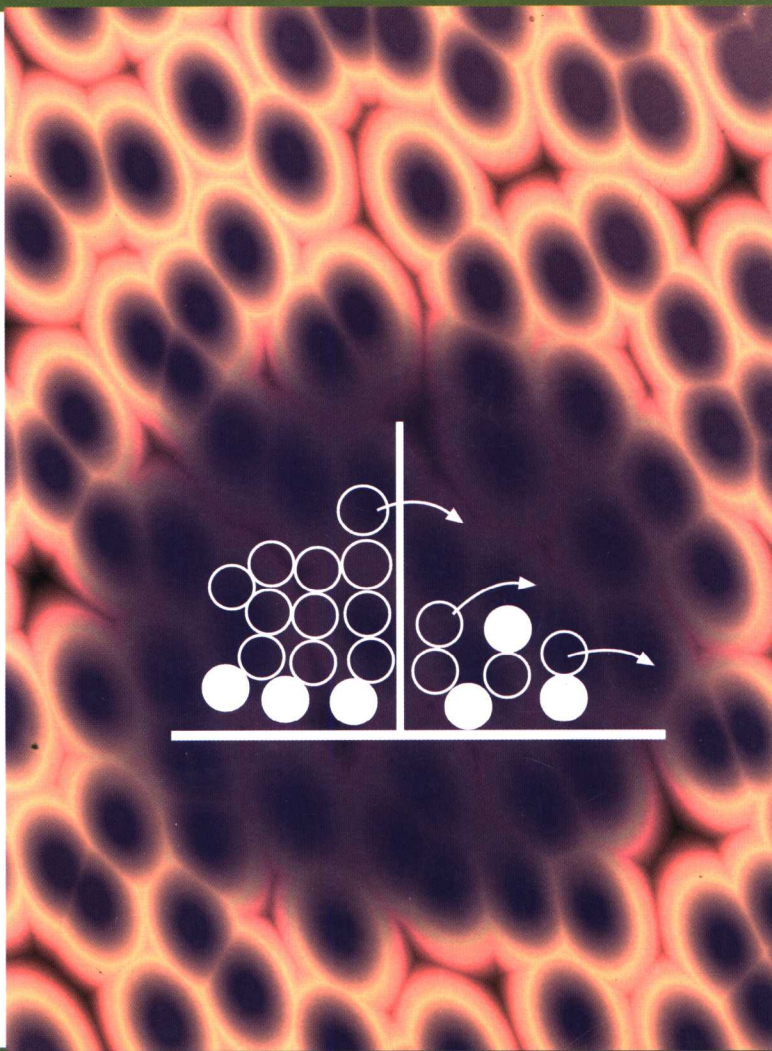


21世纪高等院校教材

胶接理论与胶接基础

顾继友 编著



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

胶接理论与胶接基础

顾继友 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书主要介绍与胶接相关的理论和基础知识。从物质的表面化学与界面化学入手,阐述与胶接相关的润湿、表面张力、最适宜胶接条件和溶解度因子问题。通过对胶黏剂的结构性能、胶接结构的力学性能和胶接流变学的分析,讨论胶接接头的使用性能和耐久性。以提高胶接性能为目的,介绍被胶接材料的表面处理。通过介绍胶黏剂配方与胶接接头设计,探讨胶接理论的应用。

本书可作为大学材料及相关专业本科生的教学参考书,又可作为研究生的教材,也可作为从事胶接技术工作的科技人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

胶接理论与胶接基础 / 顾继友编著. —北京:科学出版社,2003
(21世纪高等院校教材)

ISBN 7-03-011200-8

I. 胶… II. 顾… III. 胶接-高等学校-教材 IV. TG49

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 013252 号

策划编辑:李锋 杨向萍 / 文案编辑:吴寅泰 吴伶伶
责任校对:柏连海 / 责任印制:安春生 / 封面设计:王浩 陈敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年6月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年6月第一次印刷 印张:15 1/2

印数:1—2 500 字数:285 000

定价:31.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

前 言

人类使用胶黏剂有着悠久的历史。随着合成材料的出现,开辟了胶黏剂工业发展的新局面。胶接技术近年来发展迅猛,应用面广,涉及各行各业,已成为促进国民经济发展的技术手段之一,在国民经济中起着越来越重要的作用。目前,胶黏剂工业已发展成为国民经济的一个独立的新兴行业。

胶接连接方法与传统的连接方法相比有其独特的优点,是其他连接方法无法代替的。在通常情况下,胶接可作为铆接、焊接和螺栓连接的补充;在特定的条件下,可以根据设计要求提供所需的功能。胶接连接具有如下特点:

1) 胶接连接能最充分地利用被胶接材料的强度。由于胶接不需要铆接和螺栓连接中的过孔,因此不会减少材料的有效横截面积;胶接操作温度低,可避免焊接时高温引起的结构热变形和金相组织的变化,或者涂层、退火状态的变化,因此,胶接能充分利用各种材料,尤其是高强度材料的全部强度。

2) 胶接能提高接头的疲劳寿命。胶接时胶黏剂均匀分布于胶接面上,无螺纹和焊缝,不会形成应力集中,提高了接头的疲劳寿命,而且胶接构件中,疲劳裂纹的扩展速度很慢,这一点使胶接连接在飞机制造中获得了广泛的应用。美国沃特公司研制的翼盒分段件,其使用寿命延长2倍以上。

3) 胶接构件有效地减轻了质量。由于不用铆钉、螺栓而减轻了接头的质量;胶接件受力均匀,可采用薄壁结构,极大地减轻了接头的质量。据报道,某飞机机身采用胶接连接,结构质量减轻15%,总费用节约25%~30%。一架重型轰炸机用胶接代替铆接,质量减少了34%。一台大型雷达采用胶接结构,可减轻质量20%。

4) 胶接接头可根据使用要求,选取相应的胶黏剂,赋予胶接接头以特定的功能。常见的有导电、导磁、密封、抗特定介质腐蚀功能的胶接接头。

5) 胶接适用的材料范围广。它可用于金属材料之间或非金属材料之间的连接,也可用于金属与非金属材料之间的连接,木质纤维材料的胶接,适用范围十分广。

6) 胶接接头耐环境应力强。由几种金属材料构成的接头,采用胶接连接可避免金属接触电偶产生的电化学腐蚀;胶接本身也不存在化学腐蚀;胶接连接对水、空气及其他介质有良好的密封性能,减少了介质对接头的腐蚀,从而增强了接头的耐环境应力。

7) 胶接工艺简单。对操作的熟练程度要求低,生产易于自动化,生产效率高,

成本低。胶接在木材加工中的作用如下:

1) 胶接有效地提高了木材的综合利用率。如纤维板和刨花板的生产使大量的木材加工剩余物得到充分利用。

2) 胶接改善了木材的性能。如胶合板、细木工板等改善了木材的各向异性;层积材、指接材、集成材及重组木等克服了木材自身的缺陷、变异等不足,提高了结构材的可靠性。

3) 通过胶接可以使木材更有效地发挥自身特点,实现优材优用、劣材优用、小材大用。如利用森林抚育间伐材和速生小径材制造胶接木材,利用优质小径材经湿材胶拼后制造优质刨切薄木。

4) 赋予木质材料以特殊性能。如家具制造、表面装饰、木质基复合材料、异种材料复合加工等。

胶接连接也存在某些不足。例如,胶黏剂的主材料一般是高分子材料,因此,①胶接强度低,远不如金属材料;②使用温度也较低,一般在 $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$,只有耐高温胶黏剂才可长期工作在 250°C ,或者短期工作于 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$;③胶接接头强度的影响因素多,对材料、工艺条件和环境应力极为敏感;④接头性能的重复性差;⑤使用寿命有限;⑥胶黏剂对材料的胶接不如铆接和螺栓连接那么普遍,有的材料难以或无法用胶黏剂连接。以上这些缺陷,在一定程度上限制了胶接连接的应用范围。

随着胶黏剂工业的发展,胶接理论研究工作也取得了巨大进展。自20世纪40年代以来,为解释胶接这一普遍存在的现象,人们提出了多种关于胶接机制的理论(看法),如吸附理论、静电理论、扩散理论及稍后的关于机械作用、表面能与湿润、界面配位作用、界面化学反应及弱界面层等方面的研究工作。不少学者试图以一种作用机制解释所有的胶接现象,这显然是片面的做法。一般情况下,形成胶接力的最普遍的,也是最主要的因素是分子作用的过程,如湿润、吸附、弱界面层及表面处理等。界面的配位反应在特定的情况下可对胶接强度做出相当大的贡献。力学性能是胶接技术的一个大课题,如胶黏剂固化后的收缩应力是破坏胶接性能的直接原因。流变学为避免胶接体系不必要的破坏作用及胶接接头设计均具有重大意义。

胶接理论的研究迄今仍是国内外学者的重要研究内容之一。胶黏剂工业及胶黏剂应用事业的发展,除依赖于合成、加工和应用技术的进步外,胶接基础理论也是一个十分重要的环节。胶接是一个过程,包括胶黏剂、被胶接对象和胶接工艺三个部分,要想获得理想的胶接效果这三个部分不能偏废,必须综合考虑,统筹协调。胶接理论又是实现胶接技术的基础,此方面的研究相对落后于胶黏剂的开发,而胶接理论是指导胶黏剂的开发与应用的基础。

胶接是一种材料表面重新结合的过程,因此,材料的表面性状和特征是关系到

胶接成败和性能的重要因素。为此,了解材料的表面化学和界面化学性能,掌握材料的表面处理和表面改性技术,对提高胶接强度和延长胶接制品的使用寿命,解决难胶接材料的胶接问题,以及处理胶接疑难问题等是不可缺少的基础理论知识。

除了掌握胶接的基本原理之外,还要对胶接接头的破坏及性能测试有一系统了解,从而基本上能针对特定的胶黏剂及被胶接材料的胶接提出有效的接头设计方案及改进(或改性)方法,以期提高胶接接头的胶接强度,解决木材加工中的各类胶接问题。

为了推动胶接技术的发展,本人在参考国内外与胶接技术相关的研究成果和论著的基础上编写成此书。本书主要包括胶接理论、胶接界面化学、表面张力的表征、液体对固体表面的润湿、源于表面张力的最适宜胶接的条件、溶解度因子 SP、胶黏剂结构性能与胶接力学、胶接流变学、被胶接材料的表面处理及胶黏剂配方和胶接接头设计,共计 10 章。本书既可作为大学本科生的教学参考书,又可作为研究生的教材,也可作为从事胶接技术方面工作的科技人员的参考书。

本书的出版得益于教育部高等学校骨干教师资助计划——“异氰酸酯与木材胶接固化机理的研究”项目的资助。在书稿编写过程中高振华博士帮助修改,并提出许多宝贵意见,在此表示感谢。

由于本人知识面和学术水平所限,书中难免存在不足之处,恳请读者批评指正。

顾继友

目 录

前言

1 胶接理论	1
1.1 胶接接头的结构	2
1.2 吸附理论	2
1.3 静电理论	6
1.4 扩散理论	9
1.4.1 扩散的热力学条件	10
1.4.2 扩散过程的动力学条件	11
1.5 机械结合理论	13
1.6 化学键理论	14
1.6.1 通过胶黏剂和被胶接物中的活性基团形成化学键	15
1.6.2 通过偶联剂使胶黏剂与被粘物分子间形成化学键	16
1.6.3 通过表面处理获得活性基团,与胶黏剂形成化学键	17
1.7 配位键理论	17
1.8 其他胶接理论	18
1.8.1 弱界面层胶接理论	18
1.8.2 五环说	19
1.8.3 流变理论	20
参考文献	21
2 胶接界面化学	23
2.1 表面张力	23
2.1.1 表面张力	23
2.1.2 吉布斯自由能	27
2.2 表面能与表面张力(表面自由能)	28
2.2.1 物体的表面和内部的差异	28
2.2.2 表面能	33
2.2.3 表面张力	34
2.3 关于表面张力定义的小结	38
2.4 界面张力	39
2.5 聚合物之间的界面张力	40

2.5.1	Good-Girifalco 理论	40
2.5.2	界面的极性作用理论	41
2.5.3	温度对界面张力的影响	43
2.5.4	相对分子质量与界面张力的关系	43
2.5.5	添加物对界面张力的影响	43
2.5.6	聚合物界面与界面厚度	44
	参考文献	45
3	表面张力的表征	46
3.1	水的表面自动缩小	46
3.2	毛细现象	47
3.2.1	基于能量概念的解释	47
3.2.2	基于表面张力的解释	48
3.3	油为何不能与水混合	51
3.4	水为何能浮起硬币	54
3.5	液体的沸点与表面张力的关系	55
3.6	高聚物熔融体的表面张力	58
3.6.1	温度对表面张力的影响	58
3.6.2	化学组成对表面张力的影响	59
3.6.3	相对分子质量对表面张力的影响	59
3.6.4	共聚体、共混物和有添加物体系的表面张力	60
3.7	固体的表面张力	62
3.7.1	结构、形态对固体表面张力的影响	62
3.7.2	玻璃化转变和相转变的影响	62
3.7.3	添加物、共混体、共聚物的影响	63
	参考文献	64
4	液体对固体表面的润湿	65
4.1	杨氏方程	65
4.2	表征界面张力 γ_{12} 的 G·G 公式的 Φ 系数	68
4.2.1	Dupré 的胶接功公式	68
4.2.2	G·G 公式的 Φ 系数	69
4.3	有关润湿的基础理论	70
4.3.1	接触角和杨氏方程	70
4.3.2	杨氏方程的成立条件	74
4.4	Zisman 曲线——临界表面张力 γ_C	75
4.5	γ_{SL} 和 Φ 的关系	79

4.6 润湿和涂布扩展的差别	81
参考文献	82
5 源于表面张力的最适宜胶接的条件	83
5.1 表面张力被作为胶接的基础的原因	83
5.2 Neumann 等关于 ES(状态方程)的三个方程	84
5.3 最适宜胶接与 W_A 的关系	86
5.4 最适宜胶接与 $(1 + \cos\theta)$ 的关系	87
5.5 最适宜胶接与计算 γ_{SL}	89
5.6 最适宜胶接与 $\gamma_S = \gamma_L$ 的关系	92
5.7 最适宜胶接的结论	95
参考文献	96
6 溶解度因子 SP	97
6.1 SP 的由来及其计算	97
6.2 SP 和表面张力的关系	100
6.3 SP 的有效性	104
6.4 δ 的成分区别——Hansen 因子	106
6.5 δ 计算方法的归纳	107
参考文献	109
7 胶黏剂结构性能与胶接力学	110
7.1 胶黏剂结构与其性能的关系	110
7.1.1 极性和内聚能密度	110
7.1.2 相对分子质量与相对分子质量分布	112
7.1.3 主链结构	114
7.1.4 侧链结构	114
7.1.5 交联度	116
7.1.6 结晶性	117
7.2 胶黏剂的力学性能	118
7.2.1 非晶态高聚物力学性能的特点	118
7.2.2 非晶态高聚物的物理状态	118
7.2.3 蠕变和应力松弛	120
7.2.4 高分子固体的强度	121
7.2.5 胶黏剂的配方	124
7.3 胶接接头的内应力问题	125
7.3.1 收缩应力	126
7.3.2 热应力	128

7.4 胶接力学	129
7.4.1 弹性体的应力	129
7.4.2 弹性体的应变	132
7.4.3 应力与应变的关系	134
7.4.4 Mohr 应力圆	135
7.4.5 弹性系数间的关系	136
7.4.6 弹性应变能	138
7.4.7 胶黏剂的破坏	140
7.4.8 胶接层的应力	143
7.4.9 平面应力的测定	145
参考文献	147
8 胶接流变学	149
8.1 胶黏剂的黏弹性	149
8.1.1 黏弹性函数	149
8.1.2 黏弹性函数模型	150
8.1.3 时间-温度换算法则	153
8.2 胶接结构的破坏机制	154
8.2.1 胶接接头破坏的类型及其转化	154
8.2.2 胶黏剂的破坏	156
8.2.3 胶接接头破坏的因素分析	161
8.3 胶接流变学	164
8.3.1 剪切胶接试验	164
8.3.2 拉伸胶接试验	167
8.3.3 剥离试验	168
8.3.4 冲击强度试验	170
8.3.5 持久强度试验	170
8.3.6 疲劳强度试验	172
8.4 胶接接头的老化问题与环境试验	173
8.4.1 胶接接头的大气老化	174
8.4.2 胶接接头的热老化	175
8.4.3 木材胶接接头的老化	175
8.4.4 人工加速老化试验	179
参考文献	180
9 被胶接材料的表面处理	182
9.1 表面处理所引起固体表面的变化	183

9.1.1 表面组成与胶接	183
9.1.2 表面处理与润湿	187
9.1.3 表面粗糙度	188
9.2 与表面处理效果相关的几个因素	189
9.2.1 环境差异所引起的胶接强度变化	189
9.2.2 高湿度的影响	189
9.2.3 处理液、水洗用水的水质	190
9.3 表面处理与胶接强度	190
9.4 表面处理方法	191
9.4.1 清洁的概念	191
9.4.2 金属的表面处理	191
9.4.3 表面保护和保存	193
9.5 界面化学反应	194
9.5.1 界面的化学反应	194
9.5.2 低温等离子体反应	197
9.5.3 射线反应	202
9.5.4 接枝反应	202
9.5.5 固体表面上的高分子反应	209
9.6 木材表面处理	209
9.6.1 木材钝化的机制	210
9.6.2 改善难胶接材胶接性能的方法	211
参考文献	213
10 胶黏剂配方与胶接接头设计	217
10.1 胶黏剂配方设计	217
10.1.1 胶黏剂的组分及作用	217
10.1.2 胶黏剂配方设计	220
10.1.3 胶黏剂固化工艺与配方设计	222
10.2 胶接接头设计	224
10.2.1 胶接接头的受力分析	225
10.2.2 胶接接头设计	231
10.3 胶接实践	232
参考文献	233

1 胶接理论

胶黏剂工业的飞速发展使胶接技术的应用日益广泛,为胶接机制的研究提供了广阔的基础,也对胶接理论研究提出了新的课题。胶接技术在航空和航天飞行器等尖端科技领域中的应用,使胶接理论研究获得了新的动力。

胶接技术是一门古老而又年轻的技术。所谓古老,是指它在使用上历史悠久,可追溯到古代。所谓年轻,是指它在理论上,特别是在胶接机制、胶接强度及其计算上还研究得不够。对胶接机制的研究是近百年来才开始的,直到 20 世纪 40 年代才相继提出了几种学说,其中主要的理论有:20 世纪 40 年代, A. D. McLaren 等提出的吸附理论、Deryaguin(Б. В. Дерягин)等提出的静电理论、Voyutskii(С. О. Воюцкий)等提出的扩散理论;60 年代前后建立并逐步完善的化学键理论、弱界面层理论、机械结合理论和胶黏剂流变学理论等。

胶接界面的作用力与胶接强度直接相关。现在一般认为界面上的作用力有三类:第一类为静力,如“投锚”作用和摩擦作用所产生的力,这类静力对界面胶接强度的贡献理论上达 $1.4 \sim 7.0 \text{ MPa}$;第二类为界面分子间作用力,即胶黏剂与被胶接体间相互接近为 $3 \sim 5 \text{ \AA}$ 时,由伦敦色散、偶极与氢键等作用而产生的力,它对界面胶接强度的贡献理论上可达 $7.0 \times 10^2 \sim 7.0 \times 10^3 \text{ MPa}$;第三类为化学键力,即当胶黏剂分子与被胶接体分子相互接近为 $1 \sim 3 \text{ \AA}$ 时,发生化学反应而形成化学键,这种化学键力对界面胶接强度的贡献可达 $7.0 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^4 \text{ MPa}$ 。这三种作用力对于一个胶接体系可能同时存在,但所起的作用大小随情况而异。一般来说,分子间的作用力对界面胶接强度的贡献占较大的比例,但抗介质和水腐蚀的能力主要决定于化学键力。欲使界面胶接强度既高又能抗介质腐蚀,界面除了有足够的分子间作用力外,必须引入必要的化学键力。由以上分析可知,如果界面得到理想的胶接,那么,界面胶接强度是十分可观的。事实上,胶接强度只有理论值的极少一部分,这是由于胶接过程分子间接触不良造成胶接界面上留有微孔缺陷,减少胶接界面积,并引起应力集中,促使早期破坏。另外,由于界面存在残余热应力和收缩应力也促使强度损失。

胶接力的形成因胶黏剂和被胶接材料的种类及胶接过程的不同而异,所以胶接强度的形成十分复杂,到目前为止还没有哪一种胶接理论能解释所有胶接现象,故此有必要了解各种已知的胶接理论,在解决具体胶接技术问题时,根据不同的胶接对象加以灵活运用。

1.1 胶接接头的结构^[1]

胶接是使胶黏剂相和被胶接相形成必要的具有稳定的机械强度的体系,即通过将胶黏剂夹在中间把被胶接物连接在一起的过程,因此,胶接接头是一个复杂的体系。许多学者根据接头的微观结构,以接头材料组成的分布梯度,将接头划分为五层,甚至细划为九层(见图 1.1)。

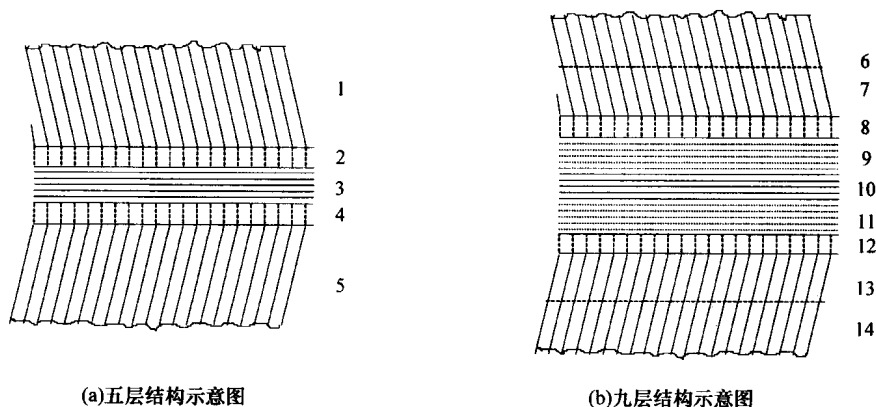


图 1.1 胶接接头结构组成示意图

1,5,6,14. 被胶接物; 2,4,8,12. 胶黏剂与被胶接物的界面层; 3,10. 胶黏剂;
7,13. 被胶接物的表面层; 9,11. 受界面影响的胶黏剂层

接头是研究胶接机制的对象,但是,用接头强度数据来研究胶接机制存在许多困难,因为接头的性能与胶接现象难于分离。例如,胶接强度一般大于塑性材料的强度,胶接的破坏往往发生在被胶接材料或胶接界面上(如木质材料胶接件);当高强度的金属作为被胶接材料,接头破坏经常发生在胶黏剂层内或胶接界面上,因此很难确定实际的胶接强度,而且被胶接材料与胶黏剂间的界面区的几何尺寸很小,也很难测出并区分其中的胶接强度。

当接头受到外力作用时,应力就分布在接头的各个层间结构中。接头强度与接头每一部分的内聚力及其相互间的黏附力有关。组成接头的任何一部分的破坏都将导致接头的破坏。在胶接机制研究中,必须区分界面黏附力与各个材料区域的内聚力,以期获得准确的数据。

1.2 吸附理论^[2,3]

20 世纪 40 年代吸附理论被提出。它是以表面吸附且其极性相异、聚合物分

子运动及分子间作用等理论为基础,后经许多学者进一步研究发展起来的。早期,吸附理论特别强调胶接剂与胶黏剂极性的关系,认为被胶接物和胶黏剂都是极性的才有良好的胶接性能。后来,又提出用表面自由能来解释胶接现象,强调表面张力,而不是强调极性。吸附理论认为:胶接作用是胶黏剂分子与被胶接物分子在界面上相互吸附产生的。胶接作用是物理吸附和化学吸附共同作用的结果,而物理吸附则是胶接作用的普遍性原因。

经典的吸附理论主要特点是:

1) 原子分子的相互吸引与聚集,来源于 1879 年范德华提出的相互作用力。同一种胶黏剂可以胶接多种不同材料,说明这是一类具有广泛吸引作用力的作用,这就是吸附作用。

2) De Bruyne 很早就认为,分子间界面黏合力与体相内聚力,都是由次价键力包括范德华力和氢键力构成的,即物理吸附作用力。

3) 吸附理论是建立在热力学平衡概念上的,据此可推导出胶接功和内聚功。

4) 根据胶接功的计算,可以定量地比较不同体系的理论胶接强度,而实际胶接强度要比理想胶接强度低 1~2 个数量级。

5) 润湿是影响胶接强度的重要因素,这也是吸附理论的核心内容之一。它论证了胶接强度受润湿能力和材料力学性质两个方面的影响,以及胶接的最佳润湿条件和极性的关系。

现代吸附理论主要有两个方面的观点:一是胶接键生成的基本过程;二是分子间相互作用的加和性。

此理论实质上就是以表面能为基础的吸附理论,它认为胶接的好坏决定于润湿性。润湿性越好,被胶接体越能与胶黏剂分子之间紧密接触而发生吸附,胶接界面形成巨大分子间作用力,同时排除胶接体表面吸附的气体,减少了胶接界面的空隙率,提高了胶接强度,因此人们常把润湿性作为一个量度来预测和判别胶接效果。一种液体对一种固体能否润湿,以及润湿程度如何,润湿热力学基础及动力学过程怎样,这些问题必须从理论上予以阐明。

吸附理论认为胶接过程可以划分为两个阶段。第一阶段,胶黏剂分子通过布朗运动,向被胶接物体表面移动扩散,使二者的极性基团或分子链段相互靠近。在此过程中,升温、降低胶黏剂的黏度和施加接触压力等都有利于布朗运动的进行。第二阶段,吸附引力的产生。当胶黏剂和被胶接物体的分子间距达到 $10\text{\AA}$ 以下时,便产生分子间引力,即范德华力。其作用能 E 为

$$E = -\frac{2}{R^6} \left[\mu^4 / (3kT) + \alpha \mu^2 + \frac{3}{8} \alpha^2 I \right] \quad (1.1)$$

式中: μ ——分子偶极矩;

α ——极化率;

I ——分子电离能；

R ——分子间距离；

k ——玻耳兹曼常量；

T ——热力学温度。

可见,胶黏剂与被胶接物的极性(μ)越大,接触得越紧密(R 越小),吸附作用越充分(即物理吸附的分子数目越多),物理吸附对胶接强度的贡献越大^[4, 5]。

胶接的吸附特性已被许多试验所证实。例如, McLaren 等用乙酸乙烯-氯乙烯-顺丁烯二酸共聚物胶接玻璃,当改变共聚物中的一COOH 基(羧基)浓度时,发现剥离强度 F 与—COOH 基浓度存在下列关系

$$F = k[-\text{COOH}]^n \quad n = 0.5 \sim 0.75 \quad (1.2)$$

式中, k 为常量。

等温吸附的 Freundlich 方程为

$$\frac{x}{m} = Kp^n \quad (1.3)$$

式中: x ——被吸附的溶质或气体的量；

m ——吸附剂的总量；

$\frac{x}{m}$ ——吸附强度；

p ——吸附平衡时,溶质的浓度或气体压力；

K, n ——与吸附体有关的特性参数。

显然, McLaren 提出的剥离强度与羧基浓度的关系基本上遵循吸附规律,从理论上证明了胶接过程中的吸附本质。

De Bruyne 利用环氧树脂胶接铝合金,其剪切强度(F)与环氧树脂中的—OH 含量之间存在下列关系

$$F = A + B[-\text{OH}]^{2/3} \quad (1.4)$$

式中, A, B 为常量。

物理吸附是固体表面由范德华力的作用能够吸附液体和气体。范德华力包括偶极力、诱导偶极力和色散力。带有偶极的极性分子或基团之间正、负电荷相互吸引的作用力称为偶极力。极性分子的偶极和非极性分子的诱导偶极之间同样存在正、负电荷的相互吸引,这种作用力称为诱导偶极力。非极性分子瞬间偶极所产生的相互间的吸引力称为色散力。各种原子-分子之间的作用力的能量如表 1.1 所示。

表 1.1 各种原子-分子作用力的能量

类 型	作用力种类	每摩的能量	
		kcal ¹⁾	kJ
化学键	离子键	140~250	590~1050
	共价键	15~170	63~710
	金属键	27~83	113~347
范德华力	氢键(含 F)	<12	<42
	氢键(不含 F)		10~26
	偶极力	<5	4~21
	诱导偶极力	<0.5	<2
	色散力	<10	0.08~42

1) 非法定单位, 1cal = 4.1868 J, 下同。

氢键是由电负性的原子共有质子而产生的。它的键能比其他次价力大得多, 接近于弱的化学键, 因此, 可以把它包括在范德华力之内, 看做是一种特殊的偶极力。

热力学基础是一切润湿胶接发生的根据, 它研究体系发生润湿胶接的可能性, 但胶接过程是复杂的, 对它的研究仅根据热力学上的可能是不够的, 因为可能性并不等于现实, 欲使这种可能性成为现实, 还有一个动力学问题, 即润湿速度的问题。润湿速度可受到体系的表面粗糙度、黏度、相对分子质量等因素的影响。

吸附理论正确地把胶接现象与分子间作用力联系在一起^[6, 7], 在一定范围内解释了胶接现象, 因此得到广泛支持。虽然润湿吸附理论解释一些事实是成功的, 但胶接过程是十分复杂的, 受多种因素控制, 因此有时仅根据润湿吸附理论来解释是不够的。它还存在着明显的不足:

1) 吸附理论把胶接作用主要归于分子间的作用力, 它不能圆满地解释胶黏剂与被胶接物之间的胶接力大于胶黏剂本身的强度这一事实。

2) 在测定胶接强度时, 为克服分子间的力所做的功, 应当与分子间的分离速度无关。事实上, 胶接力的大小与剥离速度有关, 这也是吸附理论无法解释的。

3) 吸附理论不能解释极性的 α -氰基丙烯酸酯能胶接非极性的聚苯乙烯类化合物的现象; 对高分子化合物极性过大, 胶接强度反而降低的现象, 以及网状结构的高聚物当相对分子质量超过 5000 时, 胶接力几乎消失等现象, 吸附理论都无法解释。

4) 表面经硅烷偶联剂处理之后, 对环氧树脂胶黏剂的润湿性变差, 但胶接强度不是下降而是上升。

以上事实说明, 吸附理论尚不完善。

在过去十几年里,人们对润湿的动力学进行了较深入的研究。例如,液滴大小的影响,液体的部分润湿及完全润湿,高分子熔体的完全润湿及铺展系数等,是研究润湿最重要的发展。

另外,许多胶接体系无法用范德华力解释,而与酸碱配位作用有关。例如,酸性沥青在碱性石灰上胶接牢固,在花岗岩上则不牢固;表面呈碱性的钛酸钡粉是酸性聚合物的良好填料,却不能增强聚碳酸酯等碱性聚合物;当碳酸钡与铝盐进行离子交换,使表面呈酸性时,则成为碱性聚合物的良好填料;橡胶中烯键的 π 电子使炭黑表面的酸性质点黏附于橡胶上等。基于以上事实,Fowkes 提出酸碱作用理论。他认为被胶接物体与胶黏剂按其电子转移方向划分为酸性或碱性物质。电子给体或质子受体为碱性物质;反之,则为酸性物质。胶接体系界面的电子转移时,形成了酸碱配位作用而产生胶接力。

许多高分子化合物的原子、基团都有电子受体(酸)或电子给体(碱)的性质,都可通过酸碱配位作用形成胶接力。常见物质的酸碱属性如表 1.2 所示。氢键可作为酸碱配位作用的一种特殊形式^[8]。

表 1.2 常用物质的酸碱属性

酸性物质(电子受体)	碱性物质(电子给体)	酸性物质(电子受体)	碱性物质(电子给体)
含氟聚合物	含氨基聚合物	环氧树脂(酸酐固化)	铝(氧化铝)
含氯聚合物	聚乙酸乙烯	铁(氧化铁)	石灰石
氯磺化聚合物	聚甲基丙烯酸酯	二氧化硅	聚脲
聚乙烯醇缩醛	聚丙烯酸酯	花岗石	钛酸钡
酚醛	聚酰胺	各种有机酸	各种有机碱
沥青	玻璃(有碱)		

酸碱配位理论已在胶黏剂配方设计中获得了具体应用。

酸碱配位作用实质上是分子间相互作用的一种形式,因此,酸碱配位作用可视为吸附理论的一种特殊形式。

酸碱相互作用理论可用于以下几个方面:① 针对被粘物表面的酸碱性来选择相匹配的胶黏剂,以达到好的胶接效果;② 对高分子复合材料、共混材料、增强材料及复合薄膜的选择匹配和表面改性;③ 改进聚合物基材与粒子填料间的黏结性;④ 提高印刷油墨与清漆黏合性的表面设计;⑤ 提高涂料对金属及金属氧化物的黏合性;⑥ 预测材料胶接功的大小。

1.3 静电理论^[1, 8~12]

固体表面分子和胶黏剂分子的静电吸引是通过分子之间的作用力来实现的。