

高聚物的界面与粘合

POLYMER INTERFACE AND ADHESION

(美) S. 吴 著
潘强余 吴敦汉 译

纺织工业出版社

高聚物的界面与粘合

〔美〕 S. 吴 著

潘强余 吴敦汉 译

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书共十五章，前八章着重介绍固态和熔融状态高聚物的表面张力及界面张力，介绍它们与微观分子性质的定量关系及多种测量方法。后七章介绍高聚物的表面改性、粘合过程及剥离机理。本书在近期研究成果的基础上，对高聚物界面的物理化学、机械性能和粘合机理及剥离过程进行多学科的分析 and 介绍，涉猎的理论和实际问题甚广，加之有众多的数据及丰富的资料索引，故可作为从事高聚物界面和界面粘合作用的科学家、工程师和大学师生的原始资料集。对于从事塑料、橡胶、薄膜、纤维、涂料及粘合剂工作的工程技术人员也是一本很好的参考书。

责任编辑：胡永禔

Polymer Interface and Adhesion

Souheng Wu

MARCEL DEKKER, INC.

1982, New York

高聚物的界面与粘合

(美) S. 吴 著

潘强余 吴敦汉 译

纺织工业出版社

(北京东长安街12号)

河北省供销合作联合社保定印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

850×1168毫米 1/32 印张：19 12/32 字数：499千字

1987年12月，第一版第一次印刷

印数：1—3,000 定价：5.40元

统一书号：15041·1608

(ISBN 7-5064-0014-6/TS·0015)

前 言

高聚物界面的能量、结构以及粘合性能，无论对纯理论研究或是对塑料、橡胶、薄膜、纤维、涂料以及粘合剂等工业部门都是极为重要的。许多高聚物材料，例如高聚物共混物、高分子复合材料、层压板、涂料以及粘合剂等，都具有一个或多个界面的多相结构，这些界面的结构和强度，显著地影响着这些多相材料的物理和力学性能。要了解其间的关系，必须知道界面是如何生成的，其物理和化学结构如何，界面如何改变应力场以及多相材料的剥离过程是如何发生的。因此，这是一个非常复杂的问题，只有综合界面科学、流变学、应力分析和断裂力学等诸学科才能分析此问题。虽然还有许多基本问题尚未得到完善的答案，但在近十年内这一领域已取得了重大的进展。本书的目的是在近期已取得的成果的基础上，对高聚物的界面和粘合作用进行综合的、多学科的处理。

最近已取得的突出成就有：（1）直接并精确地测定高聚物熔体间的界面张力；（2）对高聚物界面进行理论的和实验的分析；（3）用光电子能谱对表面进行化学分析；（4）把裂缝理论用于粘合剂的（界面的）断裂过程。这些成果对高聚物界面的能量和结构提供了新的认识，并对粘合键的断裂强度进行了逻辑分析，它与粘合剂断裂力学的观点一致。

目前流行的作法是把界面看成具有一定厚度的区域，它是由相邻相间可活动部分组成，大分子的链段可在其间相互扩散，并且（或者）存在着界面的化学键合作用。扩散、界面结构的形状、化学组成及分子间作用力的大小等等诸因素的总和，决定了界面区的机械强度。因此，浸润能力、扩散本领、化学的键合以

及机械的相嵌，对于粘合键的强度和断裂过程都起着决定性的重要作用。这一观点与以往的一些学术观点不同：它们往往假定在粘合过程中只有单一的因素起重要作用，这种作法常引起许多争论，并且理论与实践中间总是留下许多尚未弥合的鸿沟。而现在我们采用的方法给出了一个比较统一的观点，给理论与实践的统一带来了希望。

在本书中，强调物理概念和机理，对于数学工具的使用也较适中。由于所阐述的问题涉猎甚广，加之有众多的表格及丰富的资料索引，使本书可以作为从事高聚物界面和粘合作用的科学家、工程师和大学生们的原始资料集。总之，希望本书能给高聚物界面和粘合剂的工艺提供最新的理论基础，从而进一步推动高聚物共混物、高分子复合材料、涂料和粘合剂等领域取得更新的成就。

Souheng Wu

目 录

第一章 界面热力学	(1)
1.1 界面热力学的表述	(1)
1.2 粘合功和内聚功	(3)
1.3 界面力和静压力之间的平衡	(4)
1.4 曲率对蒸汽压和表面张力的影响	(7)
1.5 铺展压和铺展系数	(8)
1.6 接触角平衡; 杨氏 (Young) 方程.....	(10)
1.7 接触角滞后	(14)
参考文献.....	(26)
第二章 在分子水平上的解释	(30)
2.1 范德华力的微观理论	(30)
2.2 各种分子间力的加和性和贡献分数	(39)
2.3 对于非同类分子所作的近似	(42)
2.4 Lennard-Jones 势能函数	(44)
2.5 宏观物体间的吸引	(46)
2.6 范德华力的宏观理论: Lifshitz 理论	(53)
参考文献.....	(60)
第三章 熔融高聚物和液态高聚物的界面与界面张力	(67)
3.1 熔融高聚物和液态高聚物的表面张力	(68)
3.2 高聚物之间的界面张力	(87)
参考文献.....	(121)
第四章 液体在固体高聚物上的接触角	(127)
4.1 平衡铺展压	(127)
4.2 铺展系数	(132)
4.3 温度对接触角的影响	(133)

4.4	一级和二级相转变的影响	(138)
4.5	接触角与润湿热	(139)
4.6	液体的极性	(140)
4.7	接触角的推算	(142)
4.8	溶质的吸附对接触角的影响	(144)
4.9	平衡接触角的数据表	(149)
4.10	液体表面的畸变: Marangoni 效应	(150)
4.11	部分浸没液滴的铺展	(152)
	参考文献	(154)
第五章	固体高聚物的表面张力和极性	(159)
5.1	表面张力和极性的测定	(159)
5.2	有机颜料的表面张力和极性	(184)
5.3	结构对表面张力的影响	(186)
5.4	表面形态对表面张力的影响	(188)
5.5	添加剂、高聚混合物、共聚物、构象以 及立构规整度对表面张力的影响	(191)
	参考文献	(193)
第六章	高能表面的润湿	(198)
6.1	引言	(198)
6.2	在高性能表面上的铺展	(200)
6.3	水和有机杂质的影响	(203)
6.4	表面能变化的动力学	(209)
	参考文献	(211)
第七章	动态接触角和润湿动力学	(215)
7.1	引言	(215)
7.2	自发移动的动力学	(216)
7.3	被迫移动的动力学	(227)
	参考文献	(234)
第八章	接触角和界面张力的实验方法	(237)

8.1	接触角的测量	(237)
8.2	熔融高聚物和液态高聚物的界面张力和 表面张力的测定	(245)
	参考文献	(254)
第九章 高聚物表面的改性: 改善可润湿性和可 粘合性的机理		
9.1	化学处理	(262)
9.2	火焰和热处理	(275)
9.3	等离子体处理	(277)
9.4	光化学处理	(301)
9.5	高聚物表面结晶变型	(302)
9.6	其他改性方法	(306)
	参考文献	(307)
第十章 粘合的基本概念和断裂位置		
10.1	定义	(320)
10.2	粘合键强度的基本概念	(321)
10.3	断裂的部位	(327)
	参考文献	(336)
第十一章 粘合键的生成		
11.1	粘合键生成的基本过程	(344)
11.2	润湿和粘合	(344)
11.3	扩散和粘合	(362)
11.4	化学粘合	(388)
11.5	机械粘合	(414)
	参考文献	(419)
第十二章 弱边界层		
12.1	弱边界层理论	(432)
12.2	弱边界层举例	(432)
12.3	对弱边界层理论的评价	(440)

参考文献	(445)
第十三章 内应力对粘合强度的影响	(450)
13.1 粘合在基底上的涂料的收缩	(452)
13.2 在对接中接口厚度自由收缩	(454)
13.3 在夹层结构中厚度不缩小的收缩	(457)
13.4 在一个长而窄的套筒环隙中粘合剂厚度 不变的收缩	(458)
参考文献	(458)
第十四章 粘合键的断裂	(460)
第一部分 断裂力学基础	(460)
14.1 线性弹性断裂力学	(460)
14.2 局部塑性流	(468)
14.3 推广到粘弹材料的裂缝理论: Rivlin和Thomas理论	(470)
14.4 断裂能的性质	(472)
第二部分 粘合键的分析和检验	(480)
14.5 拉伸试验 (对接接口)	(481)
14.6 剪切试验 (搭接)	(493)
14.7 剥离试验 (带状接口)	(513)
14.8 悬臂梁试验	(538)
14.9 其他的断裂能试验	(544)
参考文献	(547)
第十五章 蠕变、疲劳和环境效应	(557)
第一部分 粘合接口的蠕变和疲劳	(557)
15.1 蠕变断裂	(557)
15.2 疲劳断裂	(564)
第二部分 环境效应	(571)
15.3 自动铺展现象	(573)
15.4 界面化学键的影响	(577)

15.5 湿环境下的应力腐蚀裂纹和疲劳现象·····	(586)
参考文献·····	(592)
附录1 用调和平均和几何平均法由接触角计算	
表面张力及其非极性和极性成分·····	(598)
附1.1 调合平均法 ·····	(598)
附1.2 几何平均法 ·····	(599)
附1.3 计算表面张力的FORTRAN程序 ·····	(600)
附1.4 计算表面张力的BASIC程序 (适用于PC-1500小型机) (译者增补) ·····	(604)
附录2 单位换算因子 ·····	(607)

第一章 界面热力学

1.1 界面热力学的表述

界（表）面是一个有一定厚度（通常小于 $0.1\mu\text{m}$ ）的区域，物质的组分和能量可以通过这个区域从一个相连续地变化到另一个相。因此在界面区域内压力是不均一的，在垂直于界面的方向上存在压力梯度。与此相反，在主体相区域内压力是均一的，并且是各向同性的。因此，在主体相中可逆地输送物质不会消耗净能量。但若把物质从主体相输送到界面区以产生一个界面，则需要提供一份净能量。这种产生单位界（表）面积所需的可逆功称为界（表）面张力，即

$$\gamma = \left(-\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n} \quad (1-1)$$

式中 γ 为界（表）面张力； G 为总体系的Gibbs自由能； A 为界面的面积； T 为温度； P 为压力； n 为体系中物质的总摩尔数。

考虑被厚度为 t 的界面层分隔开的两个均匀的本体相 α 和 β （见图1-1）。对于平衡的两组分（1和2）体系，存在下列关系：

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^g = \mu_1 \quad (1-2)$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^g = \mu_2 \quad (1-3)$$

式中 μ 为化学位。各相区Gibbs自由能的总变化为：

$$dG^I = -S^I dT + V^I dP + \mu_1 dn_1^I + \mu_2 dn_2^I \quad (1-4)$$

$$dG^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dP + \gamma dA + \mu_1 dn^\sigma + \mu_2 dn^\sigma \quad (1-5)$$

式中 S 为熵， V 为体积， n 为物质的摩尔数， $j = \alpha, \beta$ （两个本体相）。以上两式的积分形式为：

$$G^j = n_1^j \mu_1 + n_2^j \mu_2 \quad (1-6)$$

$$G^\sigma = \gamma A + n_1^\sigma \mu_1 + n_2^\sigma \mu_2 \quad (1-7)$$

式(1-7)除以 A ，得

$$f^\sigma = \gamma + \Gamma_1 \mu_1 + \Gamma_2 \mu_2 \quad (1-8)$$

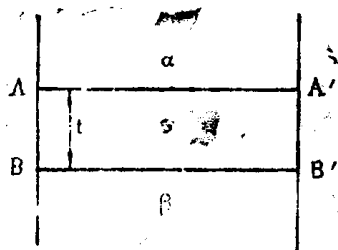


图1-1 Guggenheim (久根海姆) 的界面模型

式中 $f^\sigma = G^\sigma/A$ ，为比表面自由能， $\Gamma = n^\sigma/A$ 为表面浓度。因此表面张力 γ 就是超额比表面自由能，即 $\gamma = f^\sigma - (\Gamma_1 \mu_1 + \Gamma_2 \mu_2)$ 。式(1-8)规定了表面张力与比表面自由能之间的差别。

把式(1-4)和式(1-5)

从式(1-6)和式(1-7)的

全微分式中减去，得Gibbs-Duhem公式：

$$S^j dT - V^j dP + n_1^j d\mu_1 + n_2^j d\mu_2 = 0 \quad (1-9)$$

$$S^\sigma dT - V^\sigma dP + A d\gamma + n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2 = 0 \quad (1-10)$$

把式(1-10)除以面积 A ，即得著名的Gibbs吸附公式：

$$\bar{S}^\sigma dT - t dP + d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0 \quad (1-11)$$

式中 $\bar{S}^\sigma$ 为单位面积的表面熵。重排上式得表面张力的温度系数：

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \bar{S}^\sigma - t \frac{dP}{dT} + \Gamma_1 \frac{d\mu_1}{dT} + \Gamma_2 \frac{d\mu_2}{dT} \quad (1-12)$$

由于 $d\mu = \bar{V} dP - \bar{S} dT$ ，其中 $\bar{V}$ 和 $\bar{S}$ 为偏摩尔量，式(1-12)变成：

$$-\frac{d\gamma}{dT} = (\bar{S}^\sigma - \Gamma_1 \bar{S}_1 - \Gamma_2 \bar{S}_2) - (t - \Gamma_1 \bar{V}_1 - \Gamma_2 \bar{V}_2) \frac{dP}{dT} \quad (1-13)$$

等号右边第一项为单位表面积的表面生成熵，第二项来自生成表面时体积的变化。 dP/dT 为平衡蒸汽压的温度系数。因此，恒容时单位面积的界面生成熵为：

$$\Delta \bar{S}^\sigma = -\frac{d\gamma}{dT} \quad (1-14)$$

而单位面积的界面生成能（或焓）为：

$$\Delta h^\sigma = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (1-15)$$

单位面积的界面生成潜热为：

$$\bar{L}^\sigma = -T \frac{d\gamma}{dT} \quad (1-16)$$

Gibbs首先对界面热力学作出了完整的表述⁽¹⁾。其中包含对表面进行纯数学的划分，即规定表面的体积为零，并把界面上的所有容量性质定义成超额量。他的表述是完整的，但划分出来的界面在使用时则显勉强。在许多标准教材中都对这种表述法作过讨论⁽²⁾。Goodrich⁽³⁾介绍了一种代数方法，避免了过分参照所划分出来的表面。此外，Guggenheim提出了一种表述方法，规定界面占有一定的体积⁽⁴⁾。本书介绍的表述法即以Guggenheim法为基础。

1.2 粘合功和内聚功

把两个本体相 α 和 β 的界面从它们的平衡位置可逆地分离到无穷远所需的功称为粘合功：

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \quad (1-17)$$

式中 W_a 为粘合功； γ_α 和 γ_β 分别为 α 相和 β 相的表面张力， $\gamma_{\alpha\beta}$ 为 α 相和 β 相之间的界面张力（见图1-2）。这一概念首先由Dupre'（杜普里）〔5〕提出。若两相相同，则可逆功即为内聚功：

$$W_{c,j} = 2\gamma_j \quad (1-18)$$

式中 $W_{c,j}$ 为第 j 相的内聚功。

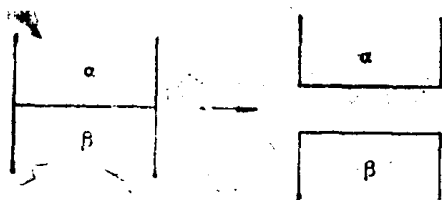


图1-2 粘合功

粘合功等于两个单独的相相互靠近生成界面时单位面积上Gibbs（吉布斯）自由能的减少值，因此，界面吸引越大，粘合功也越大。重排式（1-17），得

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - W_a \quad (1-19)$$

此式指出界面吸引力越大，界面张力就越小。从理论上可以把粘合功与内聚功相关联。因此，可能把界面张力与两个单独相的性质相关联（见第二、三章）。

1.3 界面力和静压力之间的平衡

液体弯月面的形状取决于界面力和静压力之间的平衡。下面讨论几个有用的方程式。

1.3.1 Laplace方程

Laplace（拉普拉斯）方程支配着所有宏观液体的界面、液滴和气泡的形状，并且是所有静态法测量界面和表面张力的基

础。弯曲界面两侧的压力差 ΔP 与毛细管力平衡〔8~9〕：

$$\Delta P = P^\alpha - P^\beta = \gamma \left(\frac{1}{G_1} - \frac{1}{G_2} \right) \quad (1-20)$$

式中 P^α 和 P^β 分别为 α 相和 β 相的压力； γ 为界面张力； G_1 和 G_2 为两个主曲率半径；对于平的界面， $\Delta P = 0$ 。

1.3.2 Bashforth和Adams方程

Bashforth(巴什福思)和Adams(亚当斯)〔10〕把Laplace方程变换成使用起来较方便的无因次形式。由此可计算出液体弯月面的形状，并可用精心设计的实验来检验，从而可以验证Laplace方程〔10〕。

现在讨论某些具有轴对称形状的弯月面的纵向(子午)剖面(图1-3)。在图1-3(a)和1-3(d)中，液体的密度小于环境介质的密度，而图1-3(b)和(c)中的液体的密度大

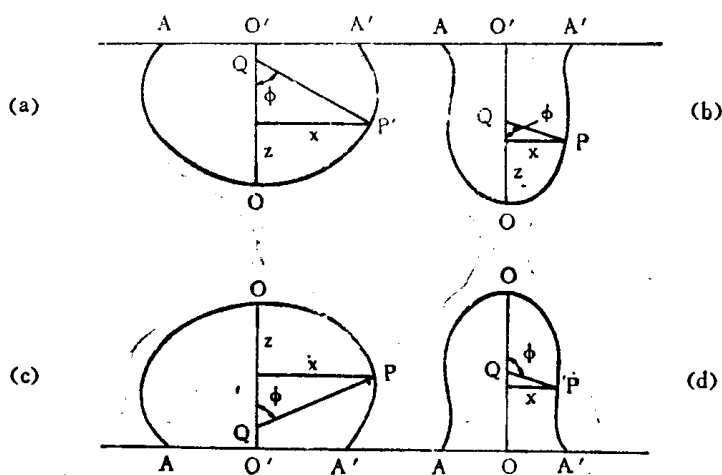


图 1-3 液滴的形状

(a) 被吸住的气泡 (b) 悬挂的液滴 (c) 固着的液滴 (d) 冒出的气泡

于周围介质的密度。设弯月面顶点(置于坐标原点 O)的两个主曲率半径相等，记作 b 。若顶点的压力为 P_0 ，则子午剖面上任一

点的压力 $P(x, z)$ 为

$$P = P_0 + \rho g z \quad (1-21)$$

式中 ρ 为液体的密度； g 为重力加速度； z 为从顶点测量 $P(x, z)$ 点的垂直高度。在顶点处， $z = 0$ ， $G_1 = G_2 = b$ ，所以由式 (1-20) 得

$$P_0 = \frac{2\gamma}{b} \quad (1-22)$$

在 $P(x, z)$ 点，设处于纸平面内的主曲率半径为 R ，而在垂直于纸的平面内的主曲率半径为 $x/\sin\phi$ ， ϕ 为一斜线与垂直线之间的夹角。这个半径 $x/\sin\phi$ 就是图中的 PQ ，它可绕垂直轴 OO' 转动。把上述公式代入式 (1-20)，Laplace 方程被变换成：

$$2 + \beta \left(-\frac{z}{b} \right) = \frac{1}{R/b} + \frac{\sin\phi}{x/b} \quad (1-23)$$

这就是所谓 Bashforth 和 Adams 方程。物理量 β 称为形状因子，定义为

$$\beta = \frac{b^2 \rho g}{\gamma} \quad (1-24)$$

对于图 1-3 中 (a) 和 (c) 的形状， β 为正，对于 (b) 和 (d) 的形状， β 为负。

还可以用直角坐标来表示。在直角坐标中两个主曲率半径可以表示成：

$$\frac{1}{G_1} = z'' (1 + z'^2)^{-3/2} \quad (1-25)$$

$$\frac{1}{G_2} = \frac{z'}{x} (1 + z'^2)^{-3/2} \quad (1-26)$$

式中 $z' = dz/dx$ ， $z'' = d^2z/dx^2$ 。代入式 (1-20) 中，得

$$\hat{z}'' = (2 + \beta z) \left[1 + (\hat{z}')^2 \right]^{3/2} - \frac{\hat{z}'}{x} \left[1 + (\hat{z}')^2 \right] \quad (1-27)$$

式中 $\hat{z} = z/b$, $\hat{x} = x/b$ 。式 (1-27) 是 Bashforth 和 Adams 方程的另一种形式。

对于用 Bashforth 和 Adams 方程计算各种弯月面的形状 已有人作了广泛的评述 [11, 12]。

1.4 曲率对蒸汽压和表面张力的影响

1.4.1 曲率对蒸汽压的影响

Laplace 方程指出弯曲界面的两侧存在压力差。恒温条件下压力变化所作的可逆功为

$$G = \int v dP \quad (1-28)$$

式中 v 为液体的摩尔体积。假定液体是不可压缩的 (v 等于常数) 并对式 (1-28) 中的 ΔP 使用 Laplace 方程, 得到

$$G = \gamma v \left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} \right) \quad (1-29)$$

再假设蒸汽是理想气体, 则一个半径为 R 的球形液滴的蒸汽压有下述关系:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{v}{RT} \cdot \frac{2\gamma}{R} \quad (1-30)$$

式中 P_0 为液体的正常蒸汽压 (平坦表面上的蒸汽压), P 为弯曲界面上的蒸汽压, 式 (1-30) 就是著名的 Kelvin (凯尔文) 方程。

对于液滴, ΔP 是正的, 因此蒸汽压随曲率的增加而增加。对水来说, 若 R 为 10^{-5} cm, P/P_0 约为 1.011; 若 R 为 10^{-6} cm, 则 P/P_0 约为 1.114。以上这些, 已用半径不同 (最小为 $0.1 \mu\text{m}$) 的液滴作实验所证实 [13] 近来有人对 Kelvin 公式作了更为严