

胶接原理 与 实用胶接配方100种

下 册

张志冬 王永清

胶接原理与实用胶接配方600种

张志冬

王永清

江苏工业学院图书馆
藏书章

目 录

第九章 胶粘剂的选择.....	1
一 胶粘剂本身的性质.....	1
1 树脂和固化剂的活性序.....	1
2 组份表面张力相近原理.....	5
3 内部相容问题.....	8
4 粘度及润湿动力过程.....	14
5 官能团的种类和密度.....	20
6 胶粘剂的剪切应力传递.....	25
二 被粘物的性能.....	26
1 表面官能团的种类和构造特点.....	26
2 表面裂纹及求取.....	30
3 界面相容及界面工作的评价.....	32
4 刚度分配.....	37
三 使用环境要求及考虑.....	39
1 环境介质的考虑.....	39
2 环境温度的考虑.....	44
3 大气老化.....	51
四 受力状态.....	57
五 工艺上的特别要求.....	59
1 时间及适用期.....	59
2 固化条件.....	62
3 加压的难易.....	62
第十章 胶接工艺.....	64
一 被粘物表面处理.....	64
1 表面处理的意义.....	64
2 表面处理方法的说明.....	66
3 表面处理好坏的判定.....	70
附录一 部分金属和非金属材料的表面制备.....	73
二 胶粘剂的配制.....	91
1 配料的顺序.....	91

2	配制时的温度	91
3	予聚合技术的应用	92
三	粘接压力的选择	93
1	胶接压力与胶膜厚度	93
2	胶接压力与润湿	94
3	纤维复合材料加压与界面裂纹	94
4	胶接中加压时间的选择和延续	95
四	固化工艺	95
1	放热曲线和固化制度	96
2	固化制度与性能	96
3	升温速度的选择	98
4	后处理温度的选择	98
5	复合材料胶粘剂固化模型	99
第十一章	胶接检验	102
一	剪切强度的测试方法	102
二	均匀扯离强度的测试	103
三	不均匀扯离强度的测试方法	105
四	冲击强度的测试方法	106
五	剥离强度的测试方法	108
	关于配方使用的说明	110
	配方索引表	112
	胶接配方712种	132—291

第九章 胶粘剂的选择

前面已经讲了胶接理论、胶接设计理论以及主要的结构胶粘剂，那么给出了被粘物以后，如何选用胶粘剂呢？以往只是单纯从性能考虑，这是不全面的。正确的选择是要从各个角度去考虑，考虑的越全面，越会得到合理的结果。

一、胶粘剂本身的性质

1、树脂和固化剂的活性序

选用胶粘剂时，首先要考虑反应的活性。尽管各种胶粘剂反应有快有慢。但是有规律性的。例如各种环氧树脂的开环活性各不相同，可根据实际需要进行选择。如工件较少，胶接部位易于施工，可选用活性高的；而对大型复杂的胶接施工。则要选用活性低些的树脂，这样容易控制一些。表(9—1)列出部分环氧的反应活性。

表 9—1 环氧结构对活性的影响(用环己烷—1,4二胺固化)

环 氧 树 脂	结 构	固 化 速 度 比 较
均苯三酚三缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \qquad \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	1
间苯二酚二缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \qquad \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	1/2
对(N,N二缩水甘油醚) 胺基苯酚缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \diagdown \\ \diagup \quad \text{O} \quad \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	1/4
N, N二缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	1/5
三羟基联苯三缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \qquad \qquad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	1/5

双间苯二酚四 缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \quad \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$	1/16
次甲基双间苯四 缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \quad \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}$	1/16
双酚A环氧树脂	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \quad \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	1/20
八氟代联苯二 缩水甘油醚	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \quad \text{O}-\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_6-\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_6-\text{O}-\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	1/80

甲、环氧树脂用胺类固化时，脂肪胺上同一氮原子上的二个氢，化学反应动力学常数相差2倍；而芳胺上的二个氢差10倍。

乙、胺类有如下反应活性序

A、胺基乙烷哌啶 > 二乙三胺 > N-羟乙基二乙三胺 > 聚酰胺。

B、N-羟乙基二乙三胺 > N-羟丙基二乙三胺 > N-羟丙基二丙基三胺 > N(1,2-二甲基-2-羟乙基)二丙三胺。

C、促进胺类反应序：酸 > 酚 > 水 > 醇 > 醚 > 芳香烃 > 二氧六环 > 二异丙醚。

一般脂肪胺反应速度大于芳胺反应速度，分子小的胺反应速度大于分子大的胺的反应速度。

丙、叔胺基固化环氧树脂的活性序为：

三甲基乙醇胺 > 苄基二甲胺 > 三乙胺 > 二乙基乙醇胺 > 三丙胺 > 三丁胺 > 吡啶 > 4-甲基吡啶 > 2-甲基吡啶 > 苄基二乙胺 > 2,6-二甲基吡啶。

丁、对于环氧树脂/醇类反应催化顺序为：

SnCl_4 > 氢氧化苄基二甲胺 > BDMA > KOH。

在聚氨脂胶剂中，有如下反应活性序：

甲、与异氰酸脂反应顺序为：

CH_3NH_2 > $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ > CH_3OH > $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ > CH_3SH > $\begin{array}{|c|} \hline \text{I} \\ \hline \text{N} \end{array}$ 。

乙、ROH/-NCO反应序为：

2,4-甲苯二异氰酸脂 > 1,5-萘二异氰酸脂 > 4,4'-二苯甲烷二异氰酸脂 > 异氰酸苯脂。

丙、与2-乙基乙醇反应的异氰酸脂，有如下活性序：

1-氯2,4-苯撑二异氰酸酯 > M-苯基二异氰酸酯 > 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 > 2,4-TDI > TDi-60 > 2,6-TDI > 3,3'-二甲氧基4,4'-双苯基甲烷二异氰酸酯 > 3,3'-二甲氧基4,4'-双苯撑二异氰酸酯 > 2,2',5,5'-四甲基4,4'-双苯撑二异氰酸酯 > TDI-80 (含2,4TDI 80%, 2,6TDI 20%)。

丁、与-NCO反应醇的顺序为:

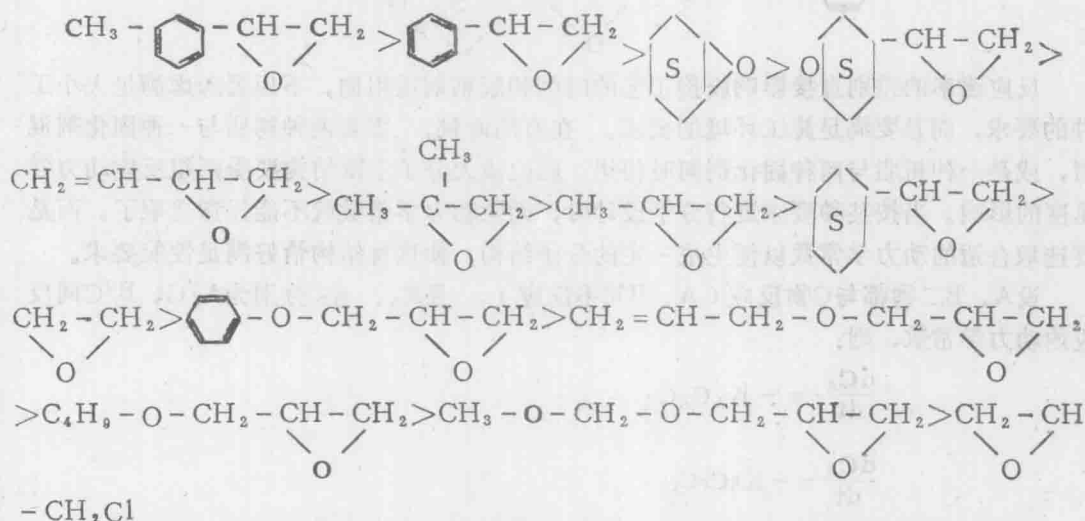
甲醇 > 乙醇 > 异丙醇 > 叔丁酯。

戊、对ROH/R'NCO反应, 溶剂的影响序:

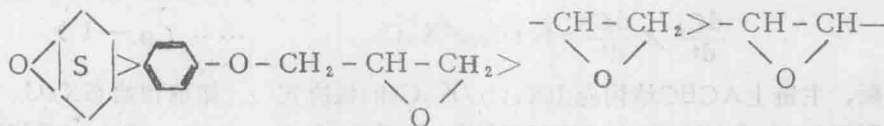
苯 > 甲苯 > 硝基苯 > 二丁基醚 > 甲乙酮。

对于环氧树脂, 除表(9-1)所列环氧结构对反应活性影响的序表外, 还有:

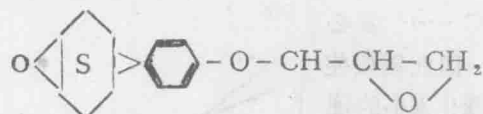
甲、与CH₃COOH反应有:



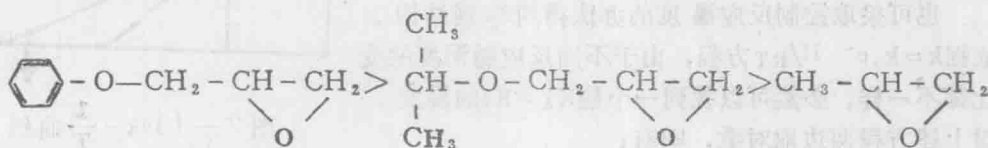
乙、与脂肪酸反应有:

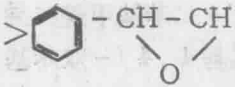


丙、与苯甲酸反应有;

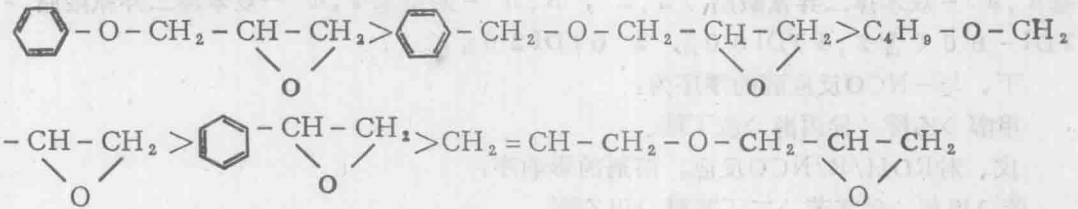


丁、与正丁胺反应:

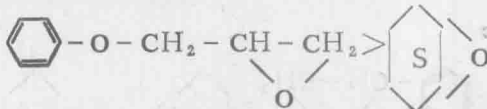




戊、与吡啶反应：



己、与六氢邻苯二甲酸酐反应；



反应速率的差别直接影响胶接工艺的时间和胶粘剂适用期，不但要考虑满足大小工件的要求，而且要满足施工环境的要求。在有的时候，需要两种树脂与一种固化剂混用，或是一种树脂与两种固化剂同时使用，则生成大分子主链结构要受两组反应动力学速度的影响。当按某种要求进行分子设计时，无疑动力学常数就不能任意选取了。而是要选取合适的动力学常数以便生成一定的分子结构，使这种结构恰好满足性能要求。

设A、B二物都与C物反应（A、B间不反应），且 K_A 、 K_B 分别为A/C、B/C间反应的动力学常数，则：

$$\frac{dC_A}{dt} = -K_A C_A C_C$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -K_B C_B C_C$$

那么，主链上结构，亦即AC与BC结构的排列和多少由下式决定：

$$\frac{dC_A}{dt} / \frac{dC_B}{dt} = K_A C_A / K_B C_B \quad \dots\dots (9-1)$$

无疑，主链上ACBC结构应由 $K_A C_A / K_B C_B$ 的值决定。如取初始态 $K_A C_A = K_B C_B$ 则得到刚好与 $K_A C_A / K_B C_B$ 相反的间规结构。如果取 $K_A C_A > K_B C_B$ ，就会出现嵌段结构之后再有序间规结构。

若欲得到等规结构，即ACBCACBC……就必须有 $K_A = K_B$ ，否则很难实现这种设计。因此需要使用单组份催化的方法，即找到一种只催化k小的催化剂，使催化后实现 $K_A = K_B$ ，从而得到等规结构。

也可采取控制反应温度的办法得到等规结构。依据 $k = k_0 e^{-H/RT}$ 方程，由于不同反应随温度的变化都不一样，必然可以找到一个使 $K_A = K_B$ 的温度。

对上述方程两边取对数，则有：

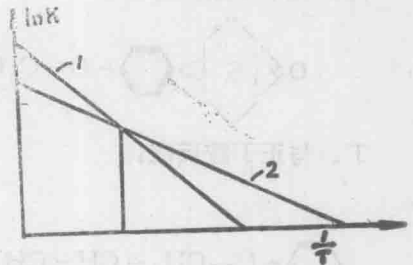


图9-1 $\ln k - \frac{1}{T}$ 曲线

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} \dots\dots (9-2)$$

如图 9—1 所示, 可分别做出两条 $\ln k - \frac{1}{T}$ 曲线。当 ΔH 不等时, 二直线相交, 交点温度即为理想的反应温度。当 ΔH 相同时, 则二线平行, 说明两个反应热效应相同, 则只有采用单向催化法了。

分子设计是十分繁杂的工作, 动力学设计也十分复杂, 但它们毕竟是胶接设计的方向。

2、组份表面张力相近原理

由于高分子材料表面和内部在组成和构造上的差异而引起性能上的差别的现象是经常遇到的。例如环氧胶粘剂浇注体, 由于上下二面构造的差别而引起弯曲强度不同; 在进行复合材料胶接时, 材料、工艺完全相同, 只是一个在距表面 0.03mm 处而另一个在距表面 0.3mm 处胶接, 结果剪切强度相差很大, 分别为 $111.7\text{Kg}/\text{Cm}^2$ 和 $163.7\text{Kg}/\text{Cm}^2$; 有时复合材料的防护涂层长久发粘而不彻底固化。这些现象, 无不同高分子材料的表层表面构造和性能有关。为什么会产生这种现象呢? 解释这种现象的理论就是表面吸附理论。

我们已经知道描述表面吸附的方程是:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{dr}{dC} \right) \dots\dots (9-3)$$

式中 Γ : 一表面吸附量 (摩尔/ Cm^2); C —浓度 (摩尔/升); R —气体常数 (8.314×10^7 尔格/摩尔·度); T —绝对温度 ($^{\circ}\text{K}$); $\frac{dr}{dC}$ —表面张力随浓度变化而变化; r —表面张力 (达因/ Cm)。

$\frac{dr}{dC} < 0$, 则 $\Gamma > 0$, 称为正吸附。 $\frac{\alpha r}{\alpha C} > 0$, 则 $r > 0$, 称为负吸附。一般对于溶液来讲, 当加进表面张力低的物质时, 则物系表面张力下降, 即 $dr/dC < 0$, 则 $\Gamma > 0$, 说明这种物质在表面处浓度要大于其内部的浓度。这一点可以下面试验得到证明:

在 618*: KH-021; BDMA=100:70:1 系中, 分别加入不同份数的二甲基硅油, 物系表面张力下降。(表 9—2)

从表列数据可以看出, 表面张力低的二甲基硅油加入树脂系中会产生正吸附,

表 9—2 不同温度下二甲基硅油加入量与物系表面张力 (达因/ Cm)

温 度	二甲基硅油加入份数						各组份的表面张力			
	0	1	3	5	8	12	618 *	KH-021	二甲基 硅 油	BDMA
20°C	48.4	35.8	35.4	35.2	35.1	35.0	55.5	44.7	24.7	33
28°C	40.5	33.3	32.9	32.7	32.4	32.3	—	—	—	—
38°C	37.5	31.8	31.2	31.1	31	31	43.4	32.2	21.5	27.5

而且加入量仅为树脂量的 1%，表面张力即下降很多。但加入量继续增加，表面张力变化也不很大了。

当物系为液态时，其表面张力的变化符合吉布斯吸附方程。若将上述各组配方于 90°C/2 小时 + 120°C/2 小时 + 150°C/4 小时固化制度下固化，可用下述联立方程求得固化物的表面张力（见表 9—3）：

$$\begin{cases} \cos\theta_1 = 2 \left[\frac{(r_s^h r_1^h)^{\frac{1}{2}}}{r_1} + \frac{(r_s^w r_1^w)^{\frac{1}{2}}}{r_1} \right] - 1 \\ \cos\theta_2 = 2 \left[\frac{(r_s^h r_2^h)^{\frac{1}{2}}}{r_2} + \frac{(r_s^w r_2^w)^{\frac{1}{2}}}{r_2} \right] - 1 \end{cases} \dots\dots (9-4)$$

r₁系为乙二醇：r₁ = 48 r₁^h = 14.2 r₁^w = 33.8

r₂系为水：r₂ = 72.8 r₂^h = 50.7 r₂^w = 22.1

θ₁、θ₂分别为乙二醇和水对被求物表面的润湿角。

表 9—3 加入二甲基硅固后固化物表面张力（达因/Cm）

硅 油 量	0	1	3	5	8	12
r _s ^h	16.58	4.267	5.265	1.9	4.112	3.49
r _s ^w	15.21	21.616	19.266	23.65	15.02	15.63
r _s	32.19	25.88	24.53	25.15	19.13	19.12

从表中可以看出，与液态的情况一样，表面张力也是下降的，但下降的少了一些。同时随着二甲基硅油用量的增加，固化物表面张力继续下降，这和液态时不同。这是因为固化中，树脂的分子量加大，表面张力也变大，其与硅油表面张力差也变大了，因而硅油的表面吸附也变化了。

显然，上述系统中加入硅油对粘接是不利的。有时我们采取调节酸酐用量的方法来得到合适的配比，但同时也会引起表面吸附的变化。这种变化将改变表面性能和介面工作状态。例如618*：KH—O21：BDMA = 100：X：1系统液态和固化后（90°C/2 小时 + 120°C/2 小时 + 150°C/4 小时）表面张力的变化如表（9—4）所示。

表 9—4 KH—O21用量对表面张力的影响（达因/Cm）

X		71	68	65	61	58
液 态	r _l	48.5	49.1	49.5	50	50.4
固化后	r _s	32.19	30.90	27.34	25.36	24.32

数据表明，液态时表面张力随酸酐用量的增加而减小，是正吸附；而固化后表面张力随酸酐用量的增加而增加。这是因为酸酐的表面移动改变了表面处成分的比例，从而使表面处固化系的分子量加大，因而表面张力反而加大了。

上述两组数据表明，同一物系的表面张力，固化后都比固化前低。这是由于固化过程小分子表面移动的更多些，求算固体表面张力的联立方程与实际有误差，另外，固体表面的构造可以认为是有表面空穴，从而引起表面张力下降。

上述固化物表面吸附可以认为介质空气的表面张力是零，如果是具有不同表面张力的介质，则将使固化物表面张力发生不同的变化，如表（9—5）所示。

表 9—5 介质表面张力对物系表面张力的影响

介 质 种 类	空 气	聚四氟乙烯	Al	Cu	Fe
介质表面张力	0	19.1	840	1163	1600
物系表面张力	32.19	20.14	24.22	31.2	43

从表中数据可见，如果介质表面张力提高了，固化系表面张力也相应提高。这是界面吸附引起的。界面吸附是使界面张力 r_{si} 降低的物质跑到界面上来，从公式 $r_{si} = r_s - r_l \cos \theta$ 可知，因为对于各个组份 r_s 、 r_l 、 θ 都是固定的，显然 $r_l \cos \theta$ 越接近 r_s 的，越要跑到界面处。对于 r_s 很大的体系来说，也就是 $r_l \cos \theta$ 最大的移向界面处，这样才能保证 r_{si} 为最低，于是固化后的表面张力也就最大。但对于空气介质，固化系表面张力并不是最低的，因为固化过程中在空气界面处，并不是小分子内移而是外移，引起的缺欠少。而对于高表面张力介质的界面处，在固化中小分子内移，所以引起的缺欠更多些，形成了界面空穴等缺欠，因而使此处表面张力（即从界面处将固化系与介质分离之后的表面张力）下降。当介质的表面张力约为1350达因/厘米时，小分子内移和界面吸附等效，固化系表面张力与以空气为介质时相等。对于不同的系统这个数值也是不同的。

空气和各种介质影响树脂固化产物的表面张力，那么影响有多深呢？显然这就是表面处理的依据。影响深度的试验结果如图9—2所示。

试验配方为618*：KHO21：BDMA=100：71：1 固化制度为90/2+120/2+150/4，分别加入二甲硅油1、5、8、12份，固化后测其表面张力与深度的关系。另一组不加硅油而直接与不同的介质接触固化，测得表面张力与深度的关系。

可见，影响深度大约为0.5mm左右。且曲线可分三个区间：开始表面张力随深度增加而增加，而后随深度的增加反而减小，最后随着深度的增加表面张力又升高了。第一区为正吸附区，即表面张力低的物质移向表面引起的，在正吸附区越深表面张力越大。第二区酸酐吸附起主要作用，如前面已讨论过的情况，酸酐移向表面使固化物表面张力提高，反之使表面张力下降，因而出现了第二区。到第三区因影响越来越小，表面张力逐渐提高，恢复到本体固有的表面张力。

从上面的叙述不难看出，表面张力相近是指胶粘剂各组份之间的表面张力应该相近，这样可减少各组份在表面、界面处的相对移动，避免因此改变树脂系的最佳配比，引起性能上的差异，降低粘接效果。

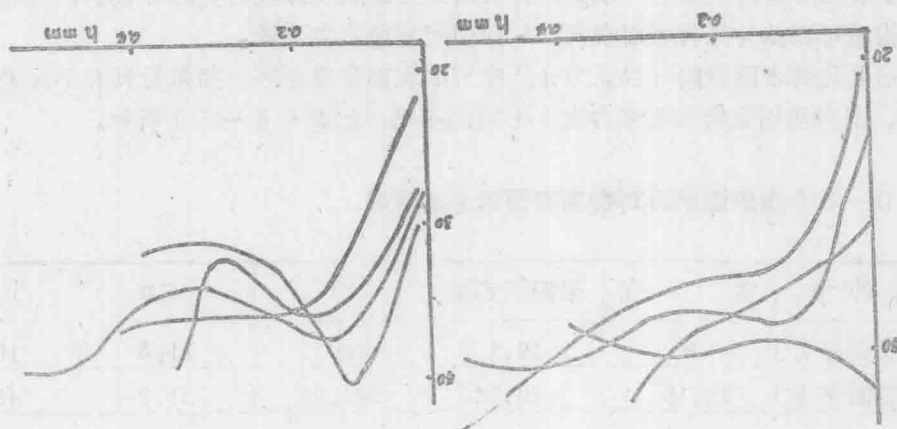


图 9—2 表面张力与深度的关系

从粘附功公式 $W_A = r_s + r_l - r_{sl}$ 可以看出，只有 r_s 最小时 W_A 才较大，这时必有 r_l 接近 r_s ，使胶接处宛如均匀的一体而不是二相，这就是表面张力相近的第二个含义， r_l 接近 r_c 。当然不能违反 $r_l < r_c$ 的条件，否则也不好。但有时出现 $r_l > r_c$ 的情况，这是强力润湿，但因有 r_c 趋近于 r_s ，也可出现较高的粘接强度。

3、内部相容问题

自从1949年Hildebrand提出溶解度参数概念后，相容相近原理已普遍应用于各种溶液的研究，后来又引伸到高分子化合物中。高分子化合物溶剂的选取，溶液的制备，高分子化合物对某种溶剂的稳定性的判定，目前广泛开展的高分子共混体的研究，以及聚合物的粘接等问题找到了可靠的理论基础。

用相容性的原理研究热固性树脂内部均一性的问题还不多见。问题在于热固性树脂配方的各种组份比例的可调性及相容性。各种组份的不同一定引起体系上的差异，就是说尽管相容，但所处的相容状态并不一样。如何描述这种相容状态上的差别呢？这种相容状态的差别对整个体系的各种性状将产生何种影响呢？

Hildebrand提出概念后，曾提出公式 $\Delta H_m = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$ ，他用这个公式计算混合的热效应。这给人们一个启示，就是用混合热效应来表征这种相容状态上的差别是可行的。对于二元系无疑是好判定的；对于三元系、四元系就没有现成的公式可用。当然可以实测，但如能从理论上计算则更有意义。这就是本书讨论的要点。

我们首先看二元系，对于二元系有下式：

$$\delta_m = \phi_1 \delta_1 + \phi_2 \delta_2, \quad \phi_1 + \phi_2 = 1$$

其中 δ_m 是整个体系的溶解度参数， δ_1 、 δ_2 、 ϕ_1 、 ϕ_2 分别为二组分的溶解度参数和体积积分。于是可推导如下：

$$\delta_m (\phi_1 + \phi_2) = \delta_1 \phi_1 + \delta_2 \phi_2$$

$$[\sigma_m - \sigma_1]\varphi_1 = [\sigma_m - \sigma_2]\varphi_2$$

令 $f(\varphi) = 2[\sigma_m - \sigma_1]\varphi_1$, $\sigma_m > \sigma_1$ 时

$$f(\varphi) = 2(\sigma_m - \sigma_1)\varphi_1 \quad \dots\dots (9-5)$$

取 $f(\varphi_1) = (\sigma_m - \sigma_1)\varphi_1$, 将 $\sigma_m = \sigma_1\varphi_1 + \sigma_2\varphi_2$, $\varphi_2 = 1 - \varphi_1$ 代入得

$$f(\varphi_1) = \varphi_1(\sigma_2 - \sigma_1) - \varphi_1^2(\sigma_2 - \sigma_1)$$

$$f'(\varphi_1) = (\sigma_2 - \sigma_1) - 2\varphi_1(\sigma_2 - \sigma_1)$$

取 $f'(\varphi_1) = 0$, 则有 $\varphi = \frac{1}{2}$

上述推导结果表明, $\varphi_1 = \frac{1}{2}$ 时出现极值, 这时整个体系处于最不利状态, 内部均一性最差, 缺欠也多。从 $\Delta H_m = \varphi_1\varphi_2(\sigma_2 - \sigma_1)^2$ 也可看出 ΔH_m 越小, 则越均一。于是我们用 $f(\varphi)$ 这个函数来表示体系的相容状态。对于多元系, 我们引用下式:

$$\begin{aligned} f(\varphi) &= [\sigma_m - \sigma_1]\varphi_1 + [\sigma_m - \sigma_2]\varphi_2 + \dots + [\sigma_m - \sigma_n]\varphi_n \\ &= \sum_{i=1}^n [\sigma_m - \sigma_i]\varphi_i \quad \dots\dots (9-6) \end{aligned}$$

来表示多元系内部相容状态, 并定义为内部相容函数, $f(\varphi)$ 越小, 其内部相容状态也越好, 内部也越均一。

既然用 $f(\varphi)$ 表示体系内部的相容状态来说明内部的均一程度, 那么用一个什么样的实验来证明它呢? 我们用一个人所共知的事实来证明, 即: 如果一个体系越不均匀, 在受力时内部产生破坏也越多, 裂纹也越多。Bucknall 曾假定, 高分子材料在受拉时有两个过程, 即假定膨胀裂纹并不改变试样的横向尺寸只引起体积的增加, 而剪切屈服带又不引起体积的变化, 只引起横向尺寸的收缩, 于是有下式:

$$R = 1 - 2\mu \quad \dots\dots (9-7)$$

式中 μ 是泊松系数, R 表示在材料受拉时, 应力裂纹在整个变形中的分量。显然应该有 $f(\varphi)$ 大的 R 也大, 反之亦然。

甲、试验

本试验用的材料为: 环氧树脂 618*, $E = 0.5056$ (上海树脂厂产), Δ ИА, 酸酐当量 90 (兰州产), 70* 酸酐当量为 78.76 (津东化工厂产), KH-021, 酸酐当量为 83.16 (温州化工厂产), 3704* 橡胶, 羧基含量 5.8%, АИ 基含量 31.2%, 分子量为 3200 (兰州橡胶厂产), J-40* 丁腈胶, 分子量 3000, АИ 基含量 34%, 间苯二胺 (m-PD A) 熔点 63*, C, 灰色晶体, E-1-24 为黄色晶体 (天津试剂二厂产)。试验用拉力机为德国 5 吨万能试验机。

试验 1, 按下述配方制备浇注体:

$$618^* : KH-021 : BDMA = 100 : x : 1$$

$$618^* : 70^* : BDMA = 100 : y : 1$$

$$618^* : MIA : BDMA = 100 : z : 1$$

其中 x 为 62、71、88, y 为 53、65、76, z 为 63、76、90。固化条件为 $90/2 + 120/2 + 150/4$, 固化后测其杨氏模量 E 和泊松系数 μ 。

试验2按下述配方制备浇铸体:

$$618^* : m-PDA : E_{m1-24} : 3704^* = 100 : 14 : 4 : \mu$$

其中 μ 为5、10、20, 固化条件与实验1同, 测其拉伸时的E和 μ 值。

试验3按下述配方制备浇注体:

$$681^* : 70^* : BDMA : J40^* = 100 : 65 : 1 : g$$

$$681^* : MHA : BDMA : J40^* = 100 : 76 : 1 : h$$

其中g、h分别为: 0、5、10、20, 固化制度同试验1, 测其E与 μ 值。

试验4按下述配方制备浇注体:

$$618^* : MHA : BDMA = 100 : z : 1$$

其中z为63、76、90, 固化条件同试验1, 固化后测其压缩杨氏模量E和压缩泊松系数 μ 。

乙、试验数据整理

全部数据如表(9-6)所示。其中 σ 按KreVelen方法计算, $\sigma_m = \sum_{i=1}^n \varphi_i \sigma_i$, μ 是按拉力机上实测量计算的, 各单位体密度按实际测量值。

$d_{618} = 1.198$, $d_{KH-021} = 1.2$, $d_{70^*} = 1.26$, $d_{MNA} = 1.213$, $d_{J40} = 0.938$, $d_{3704} = 0.942$, $d_{m-PDA} = 1.139$, $d_{E_{m1-24}} = 0.983$ 。表的后半部是按下列公式计算的:

$$E_1 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} E, E_2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_2} E, \text{ 其中 } \frac{\varepsilon}{\varepsilon_2} = \frac{1}{2\mu} \varepsilon / \varepsilon_1 = (1 - 2\mu)^{-1}, E \text{ 为实测值,}$$

$$W_1 = \frac{1}{2} E_1 \varepsilon_1^2 = \frac{1}{2} E \varepsilon \varepsilon_1, W_2 = \frac{1}{2} E_2 \varepsilon_2^2 = \frac{1}{2} E \varepsilon \varepsilon_2.$$

丙、讨论

A、 $f(\varphi)$ 大小对应力裂纹的影响

我们知道内部相容函数 $f(\varphi)$ 越小, 说明体系内部相容状态越好, 内部应力裂纹也应该越少。这可从表中的x系、z系、u系、h系以及z压系看出。为 $f(\varphi)$ 小时, $(1 - 2\mu)$ 也是小的, 其中x、z系列基本是二元系的, 而其余各系基本上多元系的。Z压系基本上符合, 当 $f(\varphi)$ 变小时, 被压缩的体积也降低, 反之升高。

上述结果说明, 用 $f(\varphi)$ 表示体系内部相容状态基本上可行, $f(\varphi)$ 越小, 内部相容状态越好, 内部缺欠最少, 产生的应力裂纹也最少。当然也有的有波动, 例如y、g组, 即70^{*}系由于 $f(\varphi)$ 的相差很小, 说明相容状态差别不大。由于受其它因素影响较大而有波动。

B、 σ_m 对应力裂纹的影响

从表中x、z、u、h、z压五个系都能分析出 σ_m 大的裂纹少, 即1-2小。这说明整个体系 σ_m 如果大, 则表明分子间力大, 于是由缺欠转变为应力裂纹也困难, 这样外力就促成了剪切塑性流动, 即 σ_m 的增大使分子间力提高。但这种提高的结果, 使产生应力裂纹的阻力提高比产生剪切带的阻力快, 于是 σ_m 增加反而使剪切带变形占优势。

应该说明的是g、h组, 加入橡胶与不加入橡胶的 $f(\varphi)$ 影响不同, 有些波动, 这主要是橡胶能吸收一部分裂纹。

表 9—6 内部相容函数、应力裂纹、分子滑移功

项 目	σ_m	$f(\varphi)$	μ	$1-2\mu$	$E \times 10^4$	$E_1 \times 10^4$	$E_2 \times 10^4$	$\frac{1}{2} E \varepsilon \varepsilon_1 \times 10^4$	$\frac{1}{2} E \varepsilon \varepsilon_2 \times 10^4$	
X	62	18.69	0.236	0.386	0.228	4.56	20.00	5.92	0.52	1.76
	71	18.65	0.248	0.351	0.298	3.95	13.30	5.63	0.589	1.38
	88	18.60	0.257	0.313	0.374	3.86	10.32	6.16	0.722	1.21
Y	53	18.95	0.087	0.334	0.332	3.41	10.27	5.105	0.566	1.41
	65	18.93	0.091	0.350	0.300	3.37	11.23	4.81	0.505	1.17
	76	18.91	0.092	0.367	0.276	3.65	13.22	4.97	0.503	1.32
Z	63	18.40	0.427	0.413	0.174	3.39	19.48	4.10	0.295	1.40
	76	18.30	0.445	0.382	0.236	3.68	15.59	4.80	0.43	1.406
	90	18.22	0.452	0.333	0.334	3.91	11.70	5.80	0.653	1.302
u	5	19.51	0.923	0.410	0.18	3.19	17.72	3.89	0.287	1.308
	10	19.44	0.957	0.405	0.19	3.12	16.42	3.85	0.296	1.264
	20	19.30	1.012	0.388	0.224	2.81	12.60	3.62	0.313	1.090
g	0	18.93	0.091	0.350	0.300	3.37	11.23	4.81	0.505	1.179
	5	18.92	0.024	0.415	0.17	4.35	29.11	6.31	0.370	1.805
	10	18.89	0.065	0.452	0.096	3.53	36.77	3.90	0.169	1.595
	20	18.87	0.101	0.464	0.072	3.05	42.36	3.29	0.108	1.415
h	0	18.30	0.452	0.333	0.334	3.68	11.02	5.53	0.615	1.225
	5	18.307	0.0139	0.456	0.088	3.84	43.64	4.21	0.169	1.75
	10	18.314	0.0263	0.496	0.008	3.96	495.00	3.99	0.0158	1.96
	20	18.327	0.0445	0.491	0.018	3.712	206.22	3.78	0.0334	1.823
Z压	63	18.40	0.427	0.413	0.176	4.51	—	5.46	—	1.86
	76	18.30	0.445	0.390	0.22	5.31	—	6.81	—	2.07
	90	18.22	0.452	0.313	0.374	6.99	—	11.17	—	2.188

注：单位名称为： $\sigma - \sqrt{\text{焦耳}/\text{cm}^3}$ $E - \text{kg}/\text{cm}^2$ ， $f(\varphi) - \sqrt{\text{焦耳}/\text{cm}^3}$ ，
滑移功— $\text{Kg}-\text{cm}$

C、分子滑移功的求算

按Bucknall的假定，我们可将材料拉伸时的变形分为二部分，一是体膨胀裂纹，一是剪切带。前者等于 $\varepsilon_1 = (1 - 2\mu)\varepsilon$ ，后者是 $\varepsilon_2 = 2\mu\varepsilon$ 。笔者在此基础上假定， ε_1 、 ε_2 可以是串联起来的二部分的变形，每一部分都遵守弹性定律，于是可计算如下：

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon, E_1 \varepsilon_1 = E_2 \varepsilon_2 = E \varepsilon = \sigma$$

于是有 $E_1 = E \frac{\varepsilon}{\varepsilon_1}$, $E_2 = E \frac{\varepsilon}{\varepsilon_2}$, 又可计算出弹性功, $W_1 = \frac{1}{2} E_1 \varepsilon_1^2 = \frac{1}{2} E \varepsilon \varepsilon_1$; $W_2 = \frac{1}{2} E_2 \varepsilon_2^2 = \frac{1}{2} E \varepsilon \varepsilon_2$ 。表中后部分数据就是上式计算的。

从上面计算结果不难看出, 分子滑移功 W_2 是与 δ_m 有关的, 由于 δ_m 增加分子间力也增大 h 倍, 因此分子滑移功也大。这可从表中的 x 、 z 、 u 、 g 、 h 五个组的数据看出。其中 g 、 h 两组加入橡胶后, 一组随橡胶的增多而 δ_m 减小, 就是 g 组, 而 h 组则随橡胶的加入而 δ_m 加大。然而滑移功都随 δ_m 增大而增大、 δ_m 减小而变小。

D、构象初态

z 压组与 z 组是同一配方, 只是一个做压缩试验, 一个做拉伸试验。在压缩试验中 $f(\varphi)$ 与 $1 - 2\nu$ 的关系与拉伸时相同, $f(\varphi)$ 小内部相容状态好, 而且均匀, 应力裂纹也少, 在压缩时表现出被压缩的体积也小, 反之亦然。但 δ_m 的大小与分子滑移功关系却完全相反, 即 δ_m 大的反而滑移功小, 这是什么原因呢? 我们知道, 在小分子进行反应形成大分子的时候, 都要有能量的变化, 其中也包括构象的变化, 这就是大小分子初态构象。大分子生成时并不能马上达到平衡构象态, 但达到的程度应该说和 δ_m 大小有关, δ_m 大的表示体系能态高些, 此时 $f(\varphi)$ 必是小的, 即内部相容状态好。由于 δ_m 大些, 于是反应态与 δ_m 态近些, 如果 δ_m 小, 则反应态离 δ_m 态远些, 于是有 δ_m 大的 $f(\varphi)$ 小的反应初态离平衡态近些, 而 δ_m 小的反应初态离平衡态远些。由于上述原因, 就出现了 δ_m 大的在拉伸时分子滑移功就大些, 而在压缩时, 由于构象初态离平衡态构象近些, 所以滑移功反而小。基于此, 我们可以推断构象初态离平衡态近的在热胀仪上肯定负胀变形小, 即 δ_m 大的负胀变形小, δ_m 小的负胀变形大。这和试验完全相符, 如图 9—3 所示。配方是 g 组、 h 组, g 组随橡胶的加入而使 δ_m 减小, 而 h 组却相反, 随着橡胶的加入而 δ_m 加大。从图上可知, 都是 δ_m 大的负胀变形小。

从而, δ_m 的大小就可以用来判定构象初态离平衡态的远近了。同样, 负胀区的大小也可以帮助构象初态的判定。负胀大的构象初态远离平衡态, 反之亦然。

E、分子滑移中的解缠过程

在实验我们又发现, Z 压、 Z 两组配方相同, 可是压缩时分子滑移功比拉伸时分子滑移功大得多, 这是为什么呢? 这是因为在拉伸时, 高分子的构象是由低能态向高能态转变, 是个吸收能量的过程, 于是与外力构成一个顺向过程, 即加入能量后体系向吸收能量方向进行。而且在这个过程中, 高分子解缠是能进行的。压缩时, 高分子构象是由高能态往低能态转变, 是个放出能量过程, 于是和外力构成一个反向过程, 且在构象数增加的情况下, 解缠又不能进行, 影响了构象变化的顺利进行。基于上述原理, 可知压缩时分子滑移功要大于拉伸时分子滑移功。

以上述原理出发, 我们做了如下计算, 假定拉伸与压缩所遇到内摩擦情况相同, 按热胀图求算 α_1 、 α_3 , 且用 α_3/α_1 来描述分子的缠结情况, 且构象变化无论拉伸, 压缩都与结点间距离成正比, 于是 Z 组有:

$\alpha_3/\alpha_1 = 1.65$, 则 $Z_{0.3}$ 组有:

$$1.86 \times 10^4 \div 1.65 = 1.127 \times 10^4$$

$$1.4 \times 10^4 - 1.127 \times 10^4 = 0.273 \times 10^4$$

$$1.86 \times 10^4 + 1.4 \times 10^4 - 0.273 \times 10^4 = 2.987 \times 10^4$$

该系物的缠结能为 $0.273 \times 10^4 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ ，总的构象能和内摩擦能之和为 $2.987 \text{ kg} \cdot \text{cm}$ 。如果我们能测出拉压时内摩擦转变出的热能，那么无疑可以求出构象态变化的能量。

丁、结论

A、提出内部相容函数来描述热固性树脂内部相容状态是十分有意义的；

B、用应力裂纹描述热固性树脂内部的均一性，来证明内部相容状态的差别是可行的，但对于 $f(\varphi)$ 很小时或加入能吸收裂纹的物质时，因受其它因素影响有波动；

C、将应力裂纹和剪切带按串联处理，从而求得剪切带分子滑移功，分子滑移刚度，且 δ_m 大的分子滑移功也大，这种将宏观力学实验和分子微观运动联系起来的方法是十分有意义的；

D、将同一配方的压缩滑移功和拉伸滑移功进行比较，做为构象初态的判断，且 δ_m 大的构象初态近于构象平衡态， δ_m 小的反远离平衡点，进而推断 δ_m 大必定负胀区短，和实验相一致，反之负胀区长短也与构象初态有关；

E、用热胀法求缠结点的多少，从力学法求测分子滑移功，进而求得缠结能，从而可以设想出构象能的求法；同时我们又可推出，一个热固性树脂系统，如果耐热，必然没有负胀区，且 δ_m 要大，同时无缠结，压缩滑移功和拉伸滑移功应相近或者相等。

F、我们对上述问题的研究只是初步探讨，特别是力学数据分散度大，还需要用大量的数据进行深入的研究。

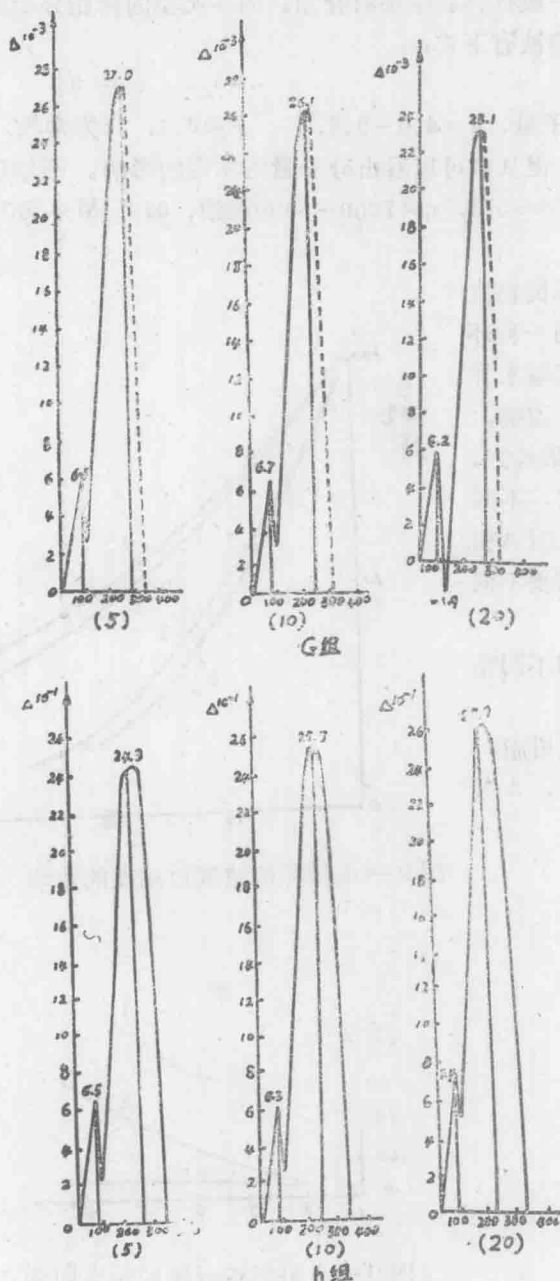


图 9—3