

胶接原理 与 实用胶接配方100种

上册

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

编者的话

材料是我国经济的重要组成部分。随着我国四化的发展,材料科学将会得到飞速的发展,这种发展将会使许多行业和生产部门发生重大的变化,从而使其在产品设计、结构,工艺方面取得长足的发展。甚而产生新的企业和部门,而这一切都毫无例外的与胶接技术的发展密切相关。

目前胶接技术已深入到国民经济各个领域,各个行业,各种部门。各式各样的材料都可以用胶接的方法将它们联接起来。

一次正确的胶接主要是合理的设计,合理的选择胶接剂,合理的胶接工艺。

本书就是按胶接工程的需要而编写的。全书有六部分,它们是:胶接理论,胶接设计,胶接剂,胶接剂的选择,胶接工艺和胶接检验。

胶接理论主要介绍了目前公认的理论,同时也介绍了有关介面方面的论述。

胶接设计包括面积受力的剪力滞后理论,线性受力的yurenka理论和五十岚高理论,同时介绍了温差应力的考虑方法和计算。

胶接剂这部分中包括三、四、五、六、七、八章,介绍环氧树脂,酚醛胶、聚酯胶,聚氨酯胶等,以结构胶的合成与配制为主。

胶接剂的选择中介绍了笔者提出的一些新的思路和实践,其中包括,表面张力相近原理,内部相容原理,润湿动力过程,剪力传递中刚度的调整,介面相容的评价,在这里笔者在Bucknal假定基础上提出新的假定,推出了分子受力过程中滑移的能量,它与吉布斯,Simha,o'Reilly,何天白等方法推算的高出分子硬掘功有相近的意义和结果。同时笔者又推演了介面裂纹的求算方法,当然这些是解还有待于进一步实践和验证。

胶接工艺中介绍了工艺中各个环节考虑的方法和依据。

胶接检验中除了常用的检验法之外,增加了笔者实践过的静态和力传递试验,它在工程上是十分重要的。

最后收编了胶接配方近700种,可供参巧查询。

本书可供从事胶接剂研究工作者参考,可供有关教学的师生查阅。

本书由张志冬同志主编,王永清同志整理编辑。由于笔者工作范围和接触资料所限,有很多不足,甚而错误,望批评指正,笔者表示感谢。

本书编写过程中得到哈尔滨玻璃钢研究所领导和有关同志们的支持,得到“化学与粘合”杂志编辑部的支持和很多同行的关怀,在此表示深深的谢意。

张志冬

王永清

一九八五年十月于哈尔滨

目 录

第一章 胶接理论和介面问题	1
一 胶接理论	1
1 吸附理论	1
2 扩散理论与相容理论	3
3 润湿理论	7
4 静电理论	21
二 介面问题	28
1 研究介面问题的意义	28
2 介面问题的研究内容	29
3 研究介面问题的理论	43
4 介面问题的研究方法	46
第二章 胶接设计原理	50
一 剪力滞后理论和抗剪设计	50
二 剥离原理及设计	56
三 温差应力	62
四 环形胶接计算	67
第三章 环氧树脂胶粘剂	69
一 环氧树脂的分类和各种牌号	69
二 各类环氧树脂的特点	82
三 环氧树脂的固化	97
1 环氧树脂活性基团的反应	97
2 固化剂的分类	99
3 胺类和脂族胺类、芳族胺类、低分子聚酰胺类固化剂	100
4 叔胺基、咪唑、双氰胺和BF ₃ 固化剂	123
5 有机酸和酸酐固化剂	143
6 醇类固化环氧树脂的反应	155
四 环氧树脂的各种助剂	157
1 稀释剂	157
2 填料	166
五 环氧树脂与其它高分子化合物共混	175
1 环氧树脂——丁腈橡胶	176

2	环氧树脂与聚硫橡胶共混	189
3	环氧树脂与酚醛树脂共混	194
4	环氧树脂与聚氨酯共混	194
第四章	酚醛树脂胶粘剂	197
一	酚醛树脂的合成和结构	197
二	酚醛树脂/丁腈橡胶胶粘剂	209
三	酚醛树脂/聚乙稀醇缩醛胶粘剂	215
四	酚醛树脂/羟甲基尼龙胶粘剂	218
第五章	聚氨酯胶粘剂	220
一	聚氨酯胶粘剂的制法	220
二	异氰酸酯的化学反应	222
三	主要的异氰酸酯	236
四	异氰酸酯的聚合物	238
五	聚氨酯类胶粘剂	240
第六章	聚酯树脂胶粘剂	245
一	聚酯树脂的生成原理	245
二	不饱和聚酯树脂	248
三	聚酯树脂的原料及合成工艺	250
第七章	杂环高分子胶粘剂	264
一	高温胶粘剂的分类及杂环结构	264
二	聚酰亚胺	266
三	聚苯并咪唑胶粘剂 (PBI)	276
四	聚苯并噻唑胶粘剂 (PBT)	278
五	聚芳砜	280
六	聚苯硫醚 (PPS)	285
第八章	烯类聚合物胶粘剂	289
一	丙烯酸酯胶粘剂	289
二	厌氧胶粘剂	294
三	α -氰基丙烯酸酯胶粘剂	300
四	聚醋酸乙烯胶粘剂	306
五	聚乙烯醇及其胶粘剂	308
附录	各种值的定义及分析	312

第一章 胶接理论和介面问题

一、胶接理论

胶粘剂为什么能将不同物体粘接在一起呢？胶接理论就是研究胶粘剂工作原理的理论。无疑，在胶接学中，它占有十分重要的地位：它是指导合成新型胶粘剂的依据，是选择胶粘剂、制定胶接工艺的基础。

1、吸附理论

吸附分为化学吸附和物理吸附。化学吸附是形成化学键的吸附，物理吸附是分子间力的吸附，即范德华力作用的结果。范德华力对物质沸点、熔点、气化热、溶解热、表面张力、粘度等都有很大的影响。

胶接的吸附理论就是指范德华引力使胶粘剂和被粘物胶接起来的理论。

范德华力包括偶极力、诱导偶极力和色散力。

分子分为极性分子和非极性分子。极性分子之间的引力为偶极力，这是极性分子的偶极矩相互作用的力。力的大小、性质与偶极矩的大小、方向以及它们之间的距离有关，相互作用的势能是：

$$V_k = - \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3} f \quad \dots\dots (1-1)$$

式中： μ_1 、 μ_2 为偶极矩 R 为距离 f 为方向函数，可用下式求得：

$$f = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\phi_1 - \phi_2)$$

式中 θ_1 、 ϕ_1 为 μ_1 的方向角， θ_2 、 ϕ_2 为 μ_2 的方向角。

由于方向的出现几率是均等的，所以有吸力，也有斥力，其平均势能 E_k 为零。而事实上，温度对分布是有影响的。按统计力学的观点，温度越低， μ_1 、 μ_2 在低势能相对方向出现几率越高。于是可得出下式：

$$E_k = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{KTR^6} \quad \dots\dots (1-2)$$

K —波尔兹曼常数， T —绝对温度

从(1-2)式不难看出，对于极性分子，为什么胶接力提高。这是因为 μ_1 、 μ_2 存在的结果， μ_1 、 μ_2 越大，则胶接力也越大。由此可知相当多的胶粘剂，其胶接强度都随温度的提高而下降。同时，胶粘剂与被粘物之间的距离 R 越小，胶接强度也就越高。有人计算，当两个理想平面之间距离为 $10 \text{ \AA}$ 时，它们之间的引力 $10^2 \sim 10^3 \text{ kg/Cm}^2$ ；而距离为 $3 \sim 4 \text{ \AA}$ 时，引力为 $10^3 \sim 10^4 \text{ kg/Cm}^2$ 。

诱导偶极力是指极性分子与非极性分子之间的作用力，其表达式为：

$$E_D = - \frac{a_1 u_2^2 + a_2 u_1^2}{R^6} \quad \dots\dots (1-3)$$

式中负号表示吸引, a_1 、 a_2 表示分子极化率, μ_1 、 μ_2 为偶极矩, 其中一个为永久偶极, 另一个是诱导偶极, R 为分子之间距离。从(1-3)式可以看出, 诱导偶极力的大小与距离 R 、极化率 a 和偶极矩 μ_1 、 μ_2 之间的关系, 但与温度无关。

色散力是指非极性分子之间的作用力, 其表达式为:

$$E_L = -\frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \left(\frac{a_1 a_2}{R^6} \right) \dots\dots (1-4)$$

式中 I_1 、 I_2 为分子电离能, a_1 、 a_2 为分子极化率, R 为分子之间距离。

在上述三种力中, 往往色散力是比较大的。三种力的和大约在2~7千卡/克分子之间。

分子之间除了上述三种力外, 还存在着氢键力。氢键是指分子中的氢原子似乎同时与两个电负性很大而半径又小的原子(O、F、N等)相结合, 这种结合就产生了氢键。氢键的键长为2.7~3.0Å, 能量为2~8千卡/克分子。在多数情况下, 氢原子与两个O、F、N等原子并不等距。

吸附理论告诉我们, 一次好的胶接的充要条件是: 胶粘剂与被粘物的充分接触。为了实现这一点, 可以采用溶液法, 加热加压法等不同的方法。

吸附的过程只发生在被粘物表面。因此, 物体的表面组成、构造对吸附过程都是有影响的。

吸附过程也是分子间的范德华力场的作用过程, 因此是动平衡过程。分子不同范德华力也就不同。显然, 由于胶粘剂是由各种组分组成的, 所以不同组分的分子与被粘物分子间的作用力也不同。从而引起介面处的组成比例与胶粘剂内部组成比例的变化, 由此带来性能上的变异。笔者曾作过如下试验:

将内径为0.55mm、长为40Cm的玻璃管中分别加入104支的丙纶800股, 93支的涤纶590股, 54支的晴纶420股, 80支的玻璃纤维300股, 将管垂直竖立, 然后从上端滴加环氧618—KH021酸酐系统, 其原液KH—021含量为69.51%。结果玻璃管中上下两端KH—021浓度分别为:

表1-1 由于吸附引起玻璃管上、上两端KH—021含量发生变化

测试部位	不同材料的KH—021含量			
	丙 纶	涤 纶	晴 纶	玻璃纤维
上 端 (入)	70.76%	70.05%	70.29%	64.50%
下 端 (出)	67.11%	67.27%	68.83%	65.79%

(* 玻璃纤维用的618—KH021系统原液含KH021 64.5%。)

上述试验结果表明, 由于吸附而引起KH021浓度的变化, 当然也要引起固化后体系性能的变化。这属于优先吸附现象。温度的提高会增加分子动能, 系统向解吸附方向进行, 于是降低浓度就有利于胶接强度的提高。例如, 常温固化型的环氧—胺类系胶粘剂, 高温固化的都比低温固化的胶接效果好, 强度高。

对于大分子来讲,偶极矩 μ 的存在是分子中电子云密度分布不均匀的结果。对于同系物,由于同一功能团的取代而引起的电子云密度的变化接近一个常数,因此偶极矩基本不变。如表(1-2):

表(1-2) 各类烷烃衍生物的偶极矩(D)

化 合 物	-Cl	-OH	-CN	-NO ₂	-COOH
CH ₃ X	1.89~1.92	1.69	3.94	3.54	0.77
CH ₃ CH ₂ X	2.01~2.05	1.70	4.02	3.58	0.80
CH ₃ CH ₂ CH ₂ X	2.01~2.04	1.64	4.05	3.57~3.67	0.85
CH ₃ (CH ₂) ₂ X	2.12	1.66	4.09	3.55	0.87
CH ₃ (CH ₂) ₄ X	/	1.65	/	/	0.88

上述由于取代基的影响沿单键传递,致使其它部分的电子云密度发生变化的现象称为诱导效应。诱导效应的功能团分为两类,一类是拒电子功能团,一类是吸电子功能团。由于大分子的复杂性,诱导效应的传递方向与键的极性方向可能是一致的,也可能是不一致的;而分子中电子云密度则是分子中各原子或基团间相互影响的总和。大分子中诱导效应沿分子链由近及远依次传递,其影响离功能团越远则越弱,一般经过三个原子以后就很小了。从酸的电离常数的大小比较中得到吸电子功能团诱导效应的强弱比较是:



且C原子与同周期的C、N、O、F相结合,键的偶极矩如表(1-3)

表(1-3) C与C、N、O、F结合的偶极矩德拜

键	C - C	C - H	C - O	C - F
μ	0.0	0.4	0.86	1.51

上表说明,诱导效应也是按C<N<O<F的顺序排列的。当烷基取代了C、N、O、F上的氢以后,诱导效应强弱的次序不变:



作为胶粘剂重要组成的大分子之中的功能团,由于其诱导传递效应的特点而具有一定的独立性,同时又可以按吸电子与拒电子的情况将它们分类。这对于选定含有某种官能团的胶粘剂将是重要依据。

如前所述,同系物的偶极矩几乎相等,而从物质结构理论可知,电离能也相等。从公式 $E = E_k + E_D + E_I$ 中可知范德华力的大小主要决定于分子的极化率 α ,而对于同分异构体由于有极化率 α 相等,所以,偶极矩的大小主要决定于范德华力的大小。

2、扩散理论与相容理论

不同种金属沿着它们之间的接触面相互扩散的现象为人所共知,同种金属的摩擦焊接就是应用扩散理论的结果。

在高分子化合物之间,同样存在着扩散现象。这种扩散现象主要决定于高分子化合物的柔顺性,可以通过加热从而使大分子的链段或整个大分子的运动加快而达到扩散

的目的，这就是热熔胶粘剂工作的基本原理。如果胶粘剂是以溶液涂刷在被粘物——高分子材料上，由于被粘物在此溶液中会发生溶胀或溶解，所以被粘物的分子明显扩散到溶液中去，从而消失了相互间的介面，成为一个由一个高分子材料扩散到另一个高分子材料的扩散区，最后在扩散区形成互相穿透的高分子网络结构，得到很高的胶接强度。这种理论即称为胶接的扩散理论。

扩散理论强调两点：一是胶粘剂的大分子与被粘物要相容，即溶解度参数相近；二是强调扩散，这样才能形成过渡区的网络结构层。

扩散理论的成功之处，在于它解释了为什么有的胶接接头剪切强度不高，而剥离强度很高的现象。这主要是因为有过渡区网络结构形成的结果。

有实验证明了聚酯薄膜的剥离强度与胶粘剂溶解度参数 δ 的关系，发现 δ 相近剥离强度最高。如图（1—1）：

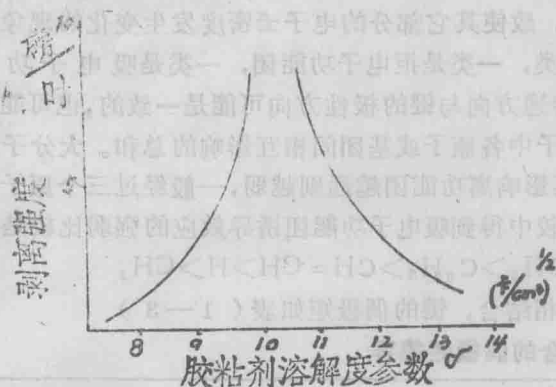


图 1—1 剥离强度与 δ 的关系

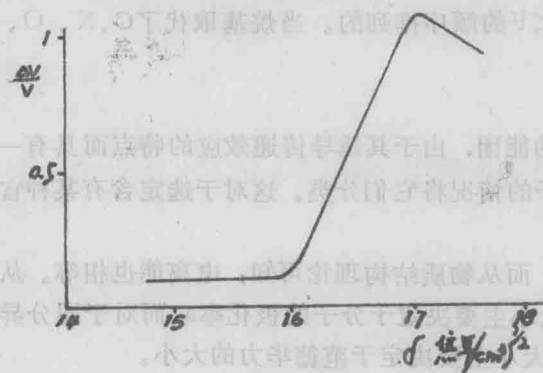


图 1—2 碳纤维的溶解度参数 δ (焦耳/ cm^3) $^{1/2}$

表（1—4）CFRP溶解度参数与剪切强度的关系（ δ — τ ）

δ (焦耳/ cm^3) $^{1/2}$	17.53	17.94	18.11	18.26
τ (Kg/ cm^2)	423	436	480	480

一九七八年，日本上野用染料微观光谱法证明了聚合物/聚合物的扩散并测得了扩散系数和活化能。而局部扩散主要是由链段的运动决定的。在 T_g 以上，局部扩散不再受分子量的影响。

苏联的Б.В.Дерягин证实了链扩散形成的胶接中相容是十分重要的，并指出扩散不仅对聚合物，而且对玻璃、金属等也是十分重要的。所谓相容，是指两种或多种物质混合时具有相互亲和的能力。物质的这种性质称为相容性。笔者在研究介面相容中曾用平衡溶胀法求得了碳纤维的溶解度参数为 $\delta = 17 \sim 17.2$ 之间，如图（1—2）：同时用Stokess方程中摩擦阻力分量

$$P_g = -\frac{3}{2} u \frac{W}{r} \sin \theta$$

方程进行相似相容处理，也求得了相近似的结果。然后用GB三点弯剪法求出了GFRP中环氧—酸酐型胶粘剂溶解度参数与剪切强度的关系，列表如下：（表1—4）

对于GFRP, 溶解度参数与剪切强度的关系如表(1—5):

表(1—15) GFRP中 δ — τ 之关系

δ (焦耳/cm ³) ^{1/2}	17.97	18.24	18.29	18.78	18.93
τ Kg/cm ²	468.3	531	600	530	450

从上述数据可以推算出玻璃纤维的 δ 值为18.29(焦耳/Cm³)^{1/2}左右。

上述CFRP的 δ — τ 与用平衡溶胀法实测的值基本上是符合的。有些偏离可能是由于纤维表面裂纹的数量很大, 从而出现胶接的横向机械嵌入而导致的。

关于溶解度参数的求取, 可用平衡溶胀法, 浓度法, 粘度法等方法实际测得, 也可以用理论计算求得。其计算方法有Small法和Krevelen法等。Small法没有考虑聚合物中的极性基团作用, 对大多数聚合物来说, Krevelen方法较好。笔者引用的树脂固化系的 δ_{mix} 都是用K氏方法, 并按几何平均法 $\delta_{mix} = \phi_1\delta_1 + \phi_2\delta_2$ 求得的。

求 δ 的Krevelen计算方法如下:

Krevelen计算公式

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad \dots\dots (1-5)$$

式中:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad \text{表示色散力贡献}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad \text{表示偶极力贡献}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum F_{hi}}}{V} \quad \text{表示氢键贡献}$$

为了使用方便, 现将溶解度参数分量的基团贡献值列表如下: (表1—6)

表(1—6) 溶解度参数分量的基团贡献值

结 构 基 团	焦耳 ^{1/2} cm ^{3/2} 克分子 ⁻¹	焦耳 ^{1/2} cm ^{3/2} 克分子 ⁻¹	焦耳/克分子
-CH ₃	420	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
-CH-	80	0	0
-C-	-70	0	0
=CH ₂	400	0	0
=CH-	200	0	0
=C<	70	0	0
- 	1620	0	0

- 	1430	110	0
-  - (邻、间、对位)	1270	110	0
- F	(220)	-	-
- Cl	450	550	400
- Br	(550)	-	-
- CN	430	1100	2500
- OH	210	500	20000
- O -	100	400	3000
- CHO	470	800	4500
- CO -	290	770	2000
- COOH	530	420	10000
HCOO -	530	-	-
- COO -	390	490	7000
- NH ₂	280	-	8400
- NH -	160	210	3100
- N <	20	800	5000
- NO ₂	500	1070	15000
- S -	440	-	-
= pO ₄ -	740	1890	13000
环	190	-	-
一个对称面	-	0.50 ×	-
二个对称面	-	0.25 ×	-

现举例如下：

求双丙酮醇 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\overset{\text{OH}}{\text{|}}}{\underset{\underset{\text{O}}{\text{||}}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\overset{\text{OH}}{\text{|}}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{\text{|}}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ 的溶解度参数 δ 。

解：已知克分子体积为 123.8cm^3 ，基团贡献分别为

	Fdi	F ² pi	Fhi
3-CH ₃	1260	0	0
-CH ₂ -	270	0	0
-C-	70	0	0
-CO-	290	592900	2000
-OH	210	250000	20000
	1960	842900	22000

代入公式, 有

$$\sigma_d = \frac{\sum F d_i}{V} = \frac{1960}{123.8} = 15.8 \text{ 焦耳}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$$

$$\sigma_p = \frac{\sqrt{\sum F^2 p_i}}{V} = \frac{\sqrt{842900}}{123.8} = 7.4 \text{ 焦耳}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$$

$$\sigma_h = \frac{\sqrt{\sum F h_i}}{V} = \frac{\sqrt{22000}}{123.8} = 13.3 \text{ 焦耳}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$$

则

$$\sigma = \sqrt{\sigma_d^2 + \sigma_p^2 + \sigma_h^2} = \sqrt{15.8^2 + 7.4^2 + 13.3^2} = \sqrt{249.6 + 54.8 + 176.9}$$

$$\sigma = 21.9 \text{ 焦耳}^{1/2} / \text{cm}^{3/2}$$

当然也可以用Small方法计算 σ 值。

一九六七年, Darby提出了介电系数 ϵ 与 σ 存在如下关系: $\sigma = 7.0\epsilon$ 。

扩散强调分子之间的相互贯穿, 是一个动的过程, 在工程上可以靠外界条件来实现; 相容则主要强调不同种分子接触后能量上的关系。例如 $\Delta H = \phi_1 \phi_2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2$, 看起来前者是以后者为条件, 其实后者才是根本。前者又好像是分子级的嵌合。

下面给出某些聚合物 σ 的实验值和计算值表(表1-7)供工程中使用。

3、润湿理论

任何固体和液体都有表面。由于处于表面上的分子受力不平衡, 于是产生一个指向物体内部的力, 这就是表面张力。对于一定体积的固体或液体, 总是趋向于表面积为最小的状态存在。因此, 表面积有自行收缩的趋势, 因为这种状态最稳定。

在固体和液体接触时, 固体对液体的亲和性称为润湿。两者间的接触角越小, 固体表面就越容易被液体润湿。在胶接过程中, 旧的表面破坏、减少, 新的介面生成, 同时伴有能量的变化。润湿理论就是研究这种变化的。在胶接中, 这种变化越大, 粘接工作情况就越好。这是著名的Dupre公式所表示的结论

$$W_A = r_s + r_L - r_{SL} \quad \dots\dots (1-6)$$

式中:

W_A ——介面的粘附功

r_s, r_L ——固、液二元的表面张力

r_{SL} ——介面张力

由于 r_{SL} 不能直接测量, 于是引用高斯方程 $r_s = r_{SL} + r_L \cos\theta$ 代入(1-6)式则有

$$W_A = r_L (1 + \cos\theta) \quad \dots\dots (1-7)$$

从(1-7)式可以看出, 当 $\cos\theta \rightarrow 1$ 时, $W_A \rightarrow W_{A\max} = 2r_L$ 。 $\cos\theta = 1$ 乃是润湿理论中很重要的结论。这就是说, 要得到最好的胶结效果, $\cos\theta = 1$ 亦即 $\theta = 0^\circ$ 是必要条件。($\theta = 0^\circ$ 对于吸附、扩散也是十分有利、十分重要的。)

对于任何一种固体, 都有一个固定的与之对应的液体表面张力 r_c , r_c 称为该固体的临界表面张力。当某一液体的表面张力 $r_L < r_c$ 时, 液体就在该固体表面完全展开, 即可实现 $\cos\theta = 1$ ($\theta = 0^\circ$)。这就是Zisman得到的实验结论。他的实验是:

表1—7 某些聚合物 δ 的实验值和计算值

聚 合 物	δ 试验 (焦耳 ^{1/2} /cm ^{3/2})		δ 计算 (焦耳 ^{1/2} /cm ^{3/2}) (H. + v. K)
	下 限	上 限	
聚乙烯	15.8	17.1	16.0
聚丙烯	16.8	18.8	17.0
聚异丁烯	16.0	16.6	16.4
聚苯乙烯	17.4	19.0	19.1
聚氯乙烯	19.2	22.1	19.7
聚溴乙烯	19.4	—	20.3
聚偏氯乙烯	20.3	25.0	20.6
聚四氟乙烯	12.7	—	11.7
聚三氟氯乙烯	14.7	16.2	15.7
聚乙烯醇	25.8	29.1	—
聚乙酸乙烯酯	19.1	22.6	19.6
聚丙烯酸乙酯	18.0	—	18.8
聚丙烯酸甲酯	19.9	21.3	19.9
聚丙烯酸乙酯	18.8	19.2	19.2
聚丙烯酸丙酯	18.5	—	18.7
聚丙烯酸丁酯	18.0	18.6	18.3
聚丙烯酸异丁酯	17.8	22.5	18.7
聚丙烯酸2,2,3,3,4,4,4- 一七氟丁酯	13.7	—	15.8
聚甲基丙烯酸甲酯	18.6	26.2	19.0
聚甲基丙烯酸乙酯	18.2	18.7	18.6
聚甲基丙烯酸丁酯	17.8	18.4	17.9
聚甲基丙烯酸异丁酯	16.8	21.5	18.3
聚甲基丙烯酸特丁酯	17.0	—	18.0
聚甲基丙烯酸苯酯	20.1	20.5	19.3
聚甲基丙烯酸乙氧基乙酯	18.4	20.3	18.6
聚丙烯腈	25.6	31.5	25.7
聚异丁烯腈	21.9	—	22.8
聚丙烯酸 α -氰基甲酯	28.7	29.7	23.8
聚丁二烯	16.6	17.6	17.5
聚异戊二烯	16.2	20.5	17.4
聚氯丁二烯	16.8	18.9	19.2
聚甲醛	20.9	22.5	20.5

聚丁正醚	17.0	17.5	17.6
聚氧化丙烯	15.4	20.3	18.9
聚氯甲代氧丙环	19.2	—	20
聚硫化乙烯	18.4	19.2	18.9
聚硫化苯乙烯	19.0	—	19.6
聚对苯二甲酸乙二醇酯	19.9	21.9	20.5
聚 8-氨基辛酸	26.0	—	25.7
聚己二酰己二胺	27.8	—	28.0

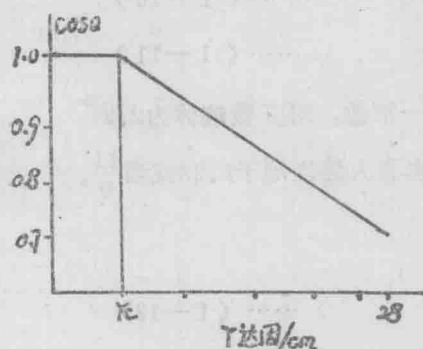


图 1-3 $\cos\theta - \gamma$ 曲线

将一系列烷烃在聚四氟乙烯上面作润湿试验，测得一系列 θ 。将一系列 $\cos\theta$ 和与之对应的烷烃的表面张力 γ 作图，发现是一条直线。（图 1-3）从而发现 $\cos\theta = 1$ 时，有 r_c 存在，当烷烃的 $r < r_c$ 时，都会完全润湿的。

后来又发现，酯类和醚类也都有一条近似直线存在。但日本学者曾发现，对于同一固体，试验用的液体不同直线也是有变化的。

为了实现上述计算，人们用各种方法求测液体的表面张力。如环式法、倾板法、最大气泡法、毛细法等，而液-液的介面张力可以用环式法直接测量。

对于非极性的液体，其表面张力可以用等张比容法计算，公式为：

$$P = r^{1/4} v \quad \dots\dots (1-8)$$

式中：P—等张比容 r—表面张力 v—克分子体积

P可以由等张比容表（表 1-8）按 $P_{\text{化}} = \sum n P_{\text{原子}} + \sum m P_{\text{键}}$ 式计算得到。

例如：求 C_6H_{12} 的表面张力。

解： $p = 6 \times 4.8 + 12 \times 17.1 = 234$

$$r_c = \left(\frac{p}{V}\right)^4 = \left(\frac{pd}{M}\right)^4 \quad \text{因 } d = 0.7785, M = 84$$

$$\text{故 } r_c = \left(\frac{234 \times 0.7785}{84}\right)^4 = 22.11 \text{ 达因/cm}$$

等张比容法不但能计算液体的 r_L 值，而且也可帮助估算固体的表面张力 r 。

表 1-8 等张比容增量表

原 子	p	原 子	p	键	P
H	17.1	O	20	离 子 键	-1.6
K	110	S	48.2	单 键 (共 价)	0
Ca	68	Se	62.5	双 键 (共 价)	23.2

C	4.8	F	25.7	三 键 (共 价)	46.6
Si	25.0	Cl	54.3	三 原 子 团	16.7
N	12.5	Br	68	四 原 子 团	11.5
P	37.1	I	91	五 原 子 团	8.6
As	50.1			六 原 子 团	6.1

关于计算表面张力的方法较多,也可应用下列公式:

$$r(MU)^{2/3} = K(T_c - T) \quad \dots\dots (1-9)$$

$$r(MU)^{2/3} = K(T_c - T - d) \quad \dots\dots (1-10)$$

$$r = r_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad \dots\dots (1-11)$$

式中: M—分子量 U—比容 T_c —临界温度 K—常数,对多数液体为2.2

d—6.0 (常数) n—常数,等于 $\frac{8}{2}$,也有人建议等于1.23或者 $\frac{11}{9}$ 。

上面公式讲的是温度对表面张力的影响。

为了描写溶液的表面张力,人们采用下述公式:

$$r = r_1 N_1 + r_2 N_2 - \beta N_1 N_2 \quad \dots\dots (1-12)$$

式中:

r_1 、 r_2 —各组分的表面张力

N_1 、 N_2 —各组分的分子分数

β —经验分数

如环氧618*—丙酮系溶液,其表面张力按重量分数计算,有直线关系(表1—9)

$$r = r_1 \varphi_1 + r_2 \varphi_2, \varphi_1 \varphi_2 \text{ 为重量分数, } \varphi_1 + \varphi_2 = 1。$$

表1—9 树脂含量与表面张力关系

树脂含量 (%)	0	25	50	75	100
溶液表面张力	26.5	29	33	44	48.5

也有的人建议把液体的表面张力分为 r_w —表示色散力作用的表面张力, r_h —表示氢键作用的表面张力,则:

$$r = r_w + r_h \quad \dots\dots (1-13)$$

例如:水的 $r_w = 51$ 达因/cm, $r_h = 21.8$ 达因/cm, 则 $r = r_w + r_h = 72.8$ 达因/cm。

在润湿理论中,高斯方程是十分重要的,它的求取如下:

设有一个液珠,体积 V_0 ,表面能量 F_0 。将这一液珠放在一个光滑的平面上,由于润湿作用,其系统能量为F,并定义 $F_{rel} = F/F_0$ 为相对介面张力。

因液珠的体积为 V_0 故其表面积为

$$A_0 = \pi^{\frac{1}{3}} (6V_0)^{\frac{2}{3}}$$

$$\text{表面能为 } F_0 = r_L A_0 = r_L \pi^{\frac{1}{3}} (6V_0)^{\frac{2}{3}}$$

当液珠放在光滑表面上以后，因体积不变，只是表面积发生了变化。设浸润角为 θ ，则其气液之间的面积为

$$A_L = 2\pi rh = 2\pi^{\frac{1}{3}} (3V_0)^{\frac{2}{3}} / (1 - \cos\theta)^{\frac{1}{3}} (2 + \cos\theta)^{\frac{2}{3}}$$

其固液之间的面积为

$$A_{SL} = \pi r^2 = \pi^{\frac{1}{3}} (3V_0)^{\frac{2}{3}} (1 + \cos\theta) / (1 - \cos\theta)^{\frac{1}{3}} (2 + \cos\theta)^{\frac{2}{3}}$$

$$\text{则其系统能量 } F = r_L A_L + r_{SL} A_{SL} - r_s A_{SL}$$

从而可得出

$$F_{\text{rel}} = \frac{F}{F_0} = \frac{[2 - \frac{r_s - r_{SL}}{r_L} (1 + \cos\theta)]}{4^{\frac{1}{3}} (1 - \cos\theta)^{\frac{1}{3}} (2 + \cos\theta)^{\frac{2}{3}}} \quad \dots\dots (1-14)$$

不难看出， F_{rel} 是 θ 的函数，也是 r_s 、 r_L 、 r_{SL} 的函数。对于给定的固体、液体，数值就是确定的了。

若将 F_{rel} 对 θ 取一阶导数

$$\frac{dF_{\text{rel}}}{d\theta} = \frac{2^{\frac{1}{3}} \sin\theta}{(1 - \cos\theta)^{4/3} (2 + \cos\theta)^{5/3}} \left(\frac{r_s - r_L}{r_{SL}} - \cos\theta \right) \quad \dots\dots (1-15)$$

令 $dF_{\text{rel}}/d\theta = 0$ 则有

$$\frac{r_s - r_{SL}}{r_{SL}} - \cos\theta = 0$$

亦即

$$r_s = r_{SL} + r_L \cos\theta \quad \dots\dots (1-16)$$

(1-16)式即高斯方程。

对于两种液体，如已知其表面张力，克分子体积，其介面张力可以用 Gilifalco 方程计算：

$$r_{12} = r_1 + r_2 - 2\phi (r_1 r_2)^{1/2} \quad \dots\dots (1-17)$$

$$\text{其中： } \phi = 4V_1^{1/3} V_2^{1/3} / (V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2$$

V_1 、 V_2 分别为两组分的克分子体积。对于许多液体来讲，当不含氢键时， ϕ 在0.51~0.78之间；当含有氢键时， ϕ 在0.84以上。当 ϕ 在1.00~1.15之间时，则全形成氢键。将高斯方程代入(1-17)式：

$$r = r_L \frac{(1 + \cos\theta)^2}{4\phi^2} \quad \dots\dots (1-18)$$

(1-18)式可在已知 V_1 、 V_2 、 r_L 、 θ 时求 r_s ，因为 r_s 不能实测。若将(1-18)式改为

$$\cos\theta = 2\phi \left(\frac{r}{r_L} \right)^{1/2} - 1 \quad \dots\dots (1-19)$$

则可以用来估算 $\cos\theta$ ，从而判断润湿状况。

对极性分子组成的液体和非极性分子组成的液体之间的界面张力，可以用Fokes方程计算：

$$r_{12} = r_1 + r_2 - 2\sqrt{r_1^w r_2} \quad \dots\dots (1-20)$$

式中：

r_1, r_2 —两种液体的表面张力

r_1^w —极性分子色散力贡献值

(1-20)式最大的意义在于，已知 r_1, r_2 同时实测出 r_{12} 时，能把极性分子组成的液体的 r 分为 r^w 和 r^h 。

将高斯方程代入(1-20)，则有

$$\cos\theta = -1 + 2 \frac{(r_L)^{1/2}}{r_L} (r_s^w)^{1/2} \quad \dots\dots (1-21)$$

(1-21)式可以在已知 r_L 、 θ 时求出 r_s^w ，与(1-18)式联用，则可求出 r_s^h 和 r_s^w 了。

Owens将Gilifalco方程和Fokes方程联用，并令 $\phi = 1$ ， $r_L^h r_s^w = 0$ ， $r_L^w r_s^h = 0$ ，则

$$r_{SL} = r_s + r_L - 2(r_s^h r_s^h)^{1/2} - 2(r_s^w r_L^w)^{1/2} \quad \dots\dots (1-22)$$

上式与高斯方程联用，则有

$$\cos\theta = 2 \left[\frac{(r_s^h r_L^h)^{1/2}}{r_L} + \frac{(r_s^w r_L^w)^{1/2}}{r_L} \right] - 1 \quad \dots\dots (1-23)$$

(1-22)式和(1-23)式的意义在于，当已知 r_s^h 、 r_s^w 、 r_L^h 、 r_L^w θ 时， r_{SL} 就可以求出来了。而方程(1-23)的意义还在于，当固体表面张力未知时，可以用两种已知 r_L^w 和 r_L^h 的液体与该固体润湿求得 θ ，列出两个方程。解联立方程，就可直接求出 r_s^h 和 r_s^w 。

例如：利用水、乙二醇两种液体，可以求出某固体S的 r_s^h 、 r_s^w 和 r_s^h 的值。

已知：乙二醇的 $r_Z = 48$ $r_Z^h = 14.2$ $r_Z^w = 33.8$

水的 $r_{水} = 72.8$ $r_{水}^h = 50.7$ $r_{水}^w = 22.1$

实测得到：乙二醇对S $\theta_Z = 63.22^\circ$

水对S $\theta_{水} = 89.74^\circ$

则有方程

$$\begin{cases} \cos 63.22^\circ = 2 \left[\frac{(r_s^h \times 14.2)^{1/2}}{48} + \frac{(r_s^w \times 33.8)^{1/2}}{48} \right] - 1 \\ \cos 89.74^\circ = 2 \left[\frac{(r_s^h \times 50.7)^{1/2}}{72.8} - \frac{(r_s^w \times 22.1)^{1/2}}{72.8} \right] - 1 \end{cases}$$

解上=联立方程，则有解