

XIANGJIAO NIANHE
YINGYONG JISHU

橡胶黏合

应用技术

肖风亮 梁 彬 编著



化学工业出版社

橡胶黏合

应用技术

肖风亮 梁 彬 编著



化学工业出版社

·北京·

本书介绍了橡胶黏合的基本理论, 各类被粘接基材的表面处理方法, 商业黏合剂的选用, 橡胶与金属、织物、橡胶、塑料等基材的黏合等。本书注重实用性, 可作为橡胶制品企业技术人员、设计人员的实用工具书。

图书在版编目 (CIP) 数据

橡胶黏合应用技术/肖风亮, 梁彬编著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 8

ISBN 978-7-122-14543-7

I. 橡… II. ①肖…②梁… III. 橡胶胶粘剂-基本知识
IV. TQ339

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 126522 号

责任编辑: 赵卫娟

文字编辑: 林 丹

责任校对: 宋 夏

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14 字数 274 千字 2012 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

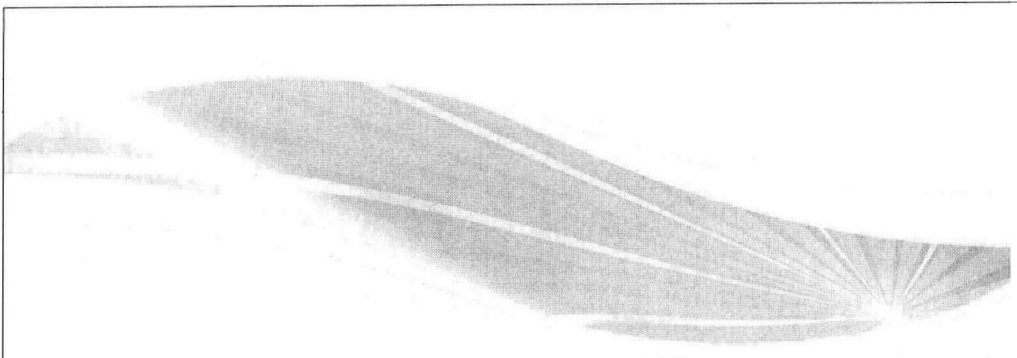
网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2012—20 号



前言

橡胶制品大多是将橡胶与金属、陶瓷、纤维等通过黏合而制成的复合材料，粘接工艺是这种复合技术之一。粘接技术广泛地应用在轮胎、胶带、密封、减震和防震橡胶制品及工业部件中。橡胶的黏合是一门复杂的、多学科交叉的科学，包含了冶金学、表面科学、黏合科学、橡胶化学以及加工工程等领域，涉及多种相互作用。

为了便于掌握橡胶和各类基材的粘接技术，编者在多年跟踪、调研国内外橡胶粘接技术的发展变化的基础之上，依据国内外大量的橡胶黏合制品的技术信息，编写了这本《橡胶黏合应用技术》。全书共 10 章，较为详细地介绍了黏合的基本理论，各类被黏结基材的表面处理方法；商业化黏合剂的选用；橡胶与金属、织物、橡胶、塑料等材料的黏合；同时对金属黏合助剂的直接黏合体系单列一章做了阐述。

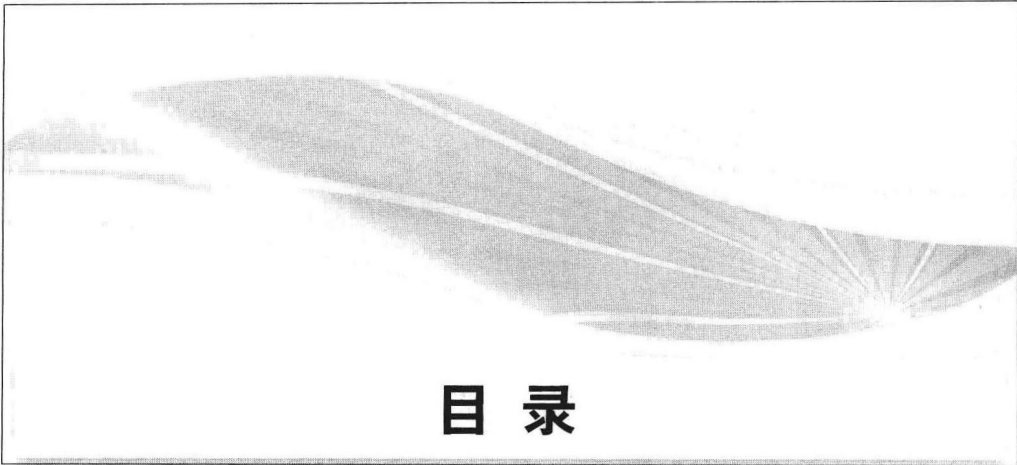
本书注重先进性、可操作性和实用性，理论叙述较为简要，注重工厂实际操作的需求，以实例和实际应用为主。本书适于轮胎、胶管、胶带、橡胶制品企业的技术人员、产品设计、制造、销售人员使用；也可以作为高校师生教学的参考工具书。

在本书编写过程中，国家橡塑密封工程技术研究中心的领导给予了大力的支持和帮助，国家橡塑密封工程技术研究中心的骆瑞静、向宇、陈翔、袁维娜等做了大量工作，编者在此谨致衷心的感谢！

由于橡胶黏合制品的复杂性，且各材料厂家产品牌号均在不断调整和发展中，加上编者理论水平及实践经验的不足，本书中难免会存在不当之处，敬请专家、读者批评指正。

编者

2012 年 3 月



目 录

第 1 章 橡胶黏合的基本理论

1.1 浸润是产生黏合的条件	1
1.2 黏合理论	2
1.2.1 机械理论	2
1.2.2 吸附理论	3
1.2.3 化学键理论	3
1.2.4 扩散理论	3
1.2.5 静电理论	5
1.3 与黏合有关的力学	6
1.3.1 化学键力	6
1.3.2 分子间力	7
1.3.3 界面静电引力	7
1.3.4 机械作用力	7
1.3.5 理论黏合力与实际黏合力	8
1.4 黏合过程的界面化学	9
1.5 黏附力和内聚力对黏合接头机械强度的贡献	11

第 2 章 基材预处理

2.1 概述	14
2.2 金属表面预处理	15
2.2.1 金属基材的结构	15
2.2.2 金属的机械法预处理	17
2.2.3 金属的化学法预处理	21

2.3 硫化胶表面处理	26
2.3.1 饱和烃类橡胶	26
2.3.2 不饱和烃类橡胶	27
2.3.3 卤化橡胶	30
2.3.4 杂原子橡胶	31
2.3.5 其他处理橡胶的方法	32
2.3.6 橡胶预处理特点	32
2.4 黏结基材的湿法喷砂处理	34
2.4.1 概述	34
2.4.2 湿法喷砂磷化	34
2.4.3 传统工艺与湿法喷砂工艺比较	35
2.4.4 处理流程	35
2.4.5 湿法喷砂磷化优点	36

第3章 黏合剂的选用

3.1 概述	39
3.1.1 黏合剂概念与功能	39
3.1.2 单涂/双涂体系比较	39
3.1.3 选择黏合剂要考虑的问题	41
3.2 Chemlok 黏合剂	41
3.2.1 Chemlok 黏合剂概述	41
3.2.2 弹性体黏结选型指南	42
3.3 Chemosil 黏合剂	44
3.4 Cilbond 黏合剂	45
3.5 罗门哈斯黏合剂	47
3.6 黏合剂施工	48
3.6.1 黏合剂施工前准备	48
3.6.2 黏合剂施工方法	50
3.6.3 黏合剂涂覆厚度	51
3.6.4 胶黏剂的干燥、清理和工件储存	52
3.7 黏合剂保存期限	52
3.7.1 保存期限类别	53
3.7.2 复审黏合剂程序	53

第4章 水基黏合剂

4.1 简介	55
--------------	----

4.1.1	在橡胶工业中淘汰有机溶剂	55
4.1.2	减少溶剂排放方法	56
4.2	水基黏合系统	56
4.2.1	水基黏合系统优缺点	56
4.2.2	水基和溶剂型黏合剂结构上的区别	57
4.2.3	水基黏合系统的应用基础	58
4.2.4	水基黏合系统在工厂中用法	59
4.2.5	金属预处理要求	60
4.3	水基黏合剂的工厂应用经验	60
4.3.1	干膜厚度影响	61
4.3.2	耐预焙能力	62
4.3.3	底涂胶	62
4.3.4	适用的聚合物范围	63
4.3.5	产品系列	63
4.4	水基黏合剂的性能	64
4.4.1	Chemosil 水基黏合剂	64
4.4.2	Chemlok 水基黏合剂	65
4.5	利用水溶性聚合物黏合 EPDM	66
4.5.1	水溶性聚合物 (PCA) 结构及黏合机理	66
4.5.2	水溶性聚合物 (PCA) 制备	67
4.5.3	黏合强度试验	67
4.6	利用水溶性聚合物黏合 FKM	70
4.6.1	试验用胶料及方法	70
4.6.2	聚乙烯胺 (PVAm) 系 PCA 合成	71
4.6.3	FKM 与不锈钢的黏合	72
4.7	安全及远景	72

第 5 章 橡胶与金属黏合

5.1	橡胶-金属组件重要性	74
5.2	橡胶-金属黏合发展历程	75
5.2.1	硬质胶法	75
5.2.2	镀黄铜法	75
5.2.3	环化橡胶法	76
5.2.4	多过渡层法	76
5.2.5	酚醛树脂法	76
5.2.6	胶乳蛋白质法	76

5.2.7	卤化弹性体法	77
5.2.8	炭黑法	77
5.2.9	多异氰酸酯法	77
5.2.10	有机硅氧烷及有机钛酸酯法	77
5.2.11	直接黏合法	77
5.2.12	胶黏剂法	78
5.3	橡胶-金属黏合系统特性	79
5.3.1	黏合剂特性	79
5.3.2	混炼胶特性	82
5.4	橡胶-金属有效黏结的形成	86
5.5	橡胶-金属黏结失效类型	88
5.5.1	橡胶 (R) 破坏	88
5.5.2	橡胶-黏合剂 (RC) 破坏	89
5.5.3	黏合剂-金属和底涂胶-金属 (CM) 破坏	89
5.5.4	黏合剂-底涂胶 (CP) 破坏	90
5.5.5	混合破坏	90
5.6	黏结测试方法	90
5.7	硅橡胶与金属黏合	91
5.7.1	黏合剂底涂法	91
5.7.2	黏合剂掺入法	92
5.7.3	自黏性 HTV	93
5.8	氟橡胶与金属的黏合	95
5.8.1	氟橡胶难黏性	95
5.8.2	氟橡胶热硫化黏结常用方法	97
5.8.3	氟橡胶黏合促进剂的应用	99

第6章 橡胶与塑料黏合

6.1	简介	104
6.1.1	塑料使用形式	104
6.1.2	常见塑料结构上可黏合性	104
6.1.3	塑料分组	106
6.2	塑料的预处理	106
6.2.1	基本方法	106
6.2.2	聚烯烃的表面预处理	108
6.2.3	氟塑料的预处理	112
6.2.4	其他塑料预处理方法	121

6.3 橡胶与塑料黏结方式	122
6.3.1 后硫化黏结	122
6.3.2 硫化黏结	122
6.4 硅橡胶与塑料的黏结	123
6.4.1 硅橡胶/塑料黏结方式	123
6.4.2 LR/塑料复合制品的加工	125

第7章 钢丝帘线黏合

7.1 简介	129
7.2 橡胶-黄铜黏合机理	131
7.3 有机金属钴盐	133
7.3.1 钴盐黏合促进剂发展概况	133
7.3.2 钴盐黏合促进剂的特点	133
7.3.3 钴盐黏合促进剂机理及优点	135
7.3.4 钴盐对胶料硫化特性影响	136
7.4 树脂和白炭黑作用	137
7.5 胶料配方对黏合性能影响	139
7.5.1 胶种及炭黑	140
7.5.2 硫化体系	140
7.5.3 氧化锌和硬脂酸	141
7.5.4 其他配合剂	141
7.6 钢丝帘线黏合过程中的控制因素	141
7.6.1 水浓度	142
7.6.2 控制硫黄量	142
7.6.3 控制硫化亚铜的生成速率	143
7.6.4 控制黄铜镀层的铜锌比	143
7.7 橡胶-黄铜黏结的耐老化性能	144
7.8 聚硫橡胶/钴盐体系	145

第8章 橡胶与织物黏合

8.1 简介	147
8.2 纤维	147
8.2.1 纤维种类	147
8.2.2 纤维形态和表面结构对黏合的影响	149
8.2.3 各类纤维用黏合体系	149

8.3 非水系黏合系统	157
8.3.1 溶剂型黏合系统	157
8.3.2 直接黏合系统	158
8.4 黏合机理	161
8.4.1 浸渍层/橡胶界面	161
8.4.2 浸渍层/织物界面	162
8.5 橡胶种类与黏合胶乳的选择	163
8.6 影响黏合性能因素及评价方法	165
8.6.1 黏合评价方法	165
8.6.2 预处理织物的储存	165
8.6.3 橡胶硫化特性影响	167
8.6.4 黏结制品的耐环境性能	167
8.7 织物处理过程中环境问题	169
8.7.1 储存与操作	169
8.7.2 加工	169
8.7.3 废料处理	169

第9章 橡胶与橡胶的黏合

9.1 影响橡胶与橡胶黏合的因素	171
9.1.1 橡胶分子结构的影响	171
9.1.2 橡胶分子量的影响	172
9.1.3 胶料组分的影响	172
9.1.4 被粘物表面状态的影响	172
9.1.5 黏合温度的影响	172
9.2 未硫化胶黏合	172
9.2.1 互黏性/自黏性	172
9.2.2 硫化系统的影响	174
9.2.3 填料类型的影响	174
9.2.4 增塑剂/操作油的影响	175
9.2.5 增黏剂的影响	175
9.2.6 其他组分的影响	175
9.2.7 表面改性的影响	176
9.2.8 表面粗糙度的影响	176
9.2.9 接触时间/压力/温度的影响	176
9.2.10 喷霜的影响	177
9.2.11 老化的影响	178

9.2.12 黏结性能测试	178
9.3 硫化胶与未硫化胶的黏合	179
9.4 硫化胶的黏合	180
9.4.1 硫化胶黏合特点和用途	180
9.4.2 轮胎翻新中的黏合	181
9.4.3 影响硫化胶黏合的因素	182
9.4.4 后硫化黏合中黏合剂选择及施工	184
9.5 硅橡胶与硅橡胶黏合	187
9.6 氟橡胶与其他橡胶交联粘接	188
9.6.1 氟橡胶与其他橡胶交联粘接存在的问题	188
9.6.2 适用于多种橡胶的硫化剂	189
9.6.3 氟橡胶与丁腈橡胶及氯醚橡胶的交联粘接	191
9.6.4 多层氟橡胶制品实例	193
9.7 乙丙橡胶的黏合	195
9.7.1 乙丙橡胶之间的黏合	195
9.7.2 乙丙橡胶和不饱和橡胶之间黏合	196

第 10 章 金属交联助剂在黏合上的应用

10.1 简介	198
10.1.1 金属助剂在过氧化物硫化系统中应用	198
10.1.2 交联助剂应用历史	198
10.2 金属交联助剂	199
10.2.1 焦烧安全性	200
10.2.2 拉伸性能	201
10.2.3 撕裂强度	202
10.2.4 耐老化性能	202
10.3 金属交联助剂应用性能	203
10.3.1 与金属的黏合	203
10.3.2 与纤维和织物的黏合	206
10.4 Saret 633 与 634 比较	208
10.5 与传统黏合系统的比较	210

参考文献

第1章 橡胶黏合的基本理论

橡胶制品大多是将橡胶与金属、陶瓷、纤维等材料通过黏合而制成的复合材料，而粘接工艺是这种复合技术之一。粘接技术用在轮胎、胶带、减振和防震橡胶及工业部件等众多橡胶制品中，橡胶黏合可说是橡胶工业中最重要的生产加工技术之一。橡胶黏合的主要目的在于将橡胶的高弹性功能赋予低弹性材料，制造柔性和刚性或高强度同时兼备的复合材料。

黏合是两种物体接触界面间的一种现象，已为人们所熟知和利用。但是什么力能将两种黏合件牢固地黏结在一起呢？这就需要通过机理的研究来找出答案，其中黏合理论就是黏合力的形成及其本质的理论分析。从胶黏剂的应用开始，人们就非常重视黏合理论的研究，许多科学工作者从不同的实验条件出发，提出了一系列对黏合现象的解释，尽管目前还没有基本统一和圆满的结论，但这些理论都能程度不同地解释一些黏合现象，并在实际的生产实践中起到一定的理论指导作用，对于提高黏合强度和黏合技术具有十分重要的意义。

1.1 浸润是产生黏合的条件

两种材料之间无论是自黏（同种材料）还是互黏（异种材料），如果两项之间能够达到完全的分子接触，单纯依靠范德华力就能获得足够强的黏附力。可是，在多数实际情况下很难达到分子水平的接触，这就涉及两种材料接触界面的相互润湿问题。要获得理想的黏附力，界面间的良好浸润是必要的条件。一般可以用一滴液体滴在固体表面上所产生的现象来说明浸润，当液滴在某一接触角 θ 建立平衡时候，如图 1-1 所示，根据久普列方程：

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1-1)$$

式中 W_{SL} ——固体与液体之间的黏附力；

γ_S ——气体介质中的固体表面张力；

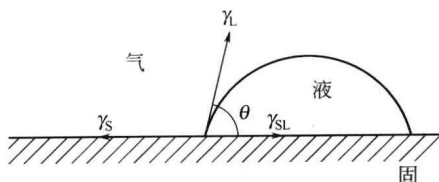


图 1-1 液体在固体表面上平衡示意图

γ_L ——固体介质中的液体表面张力；

γ_{SL} ——固体与液体相接触的表面张力。

当三个张力达到平衡后，形成的接触角与各界面张力之间符合著名的杨氏方程：

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (1-2)$$

将式(1-2)代入式(1-1)得到：

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (1-3)$$

由它可以预测以下几种润湿情况：

- ① 当 $\theta = 0$ ，完全润湿，这是达到黏附力的必要条件；
- ② 当 $\theta < 90^\circ$ ，部分润湿或润湿；
- ③ 当 $\theta = 90^\circ$ ，润湿与否的分界线；
- ④ 当 $\theta > 90^\circ$ ，不润湿；
- ⑤ 当 $\theta = 180^\circ$ ，完全不润湿。此时黏附力等于 0。

从上面讨论得知，当 $\theta = 0$ 时候， W_{SL} 达到最大值。可是这时候的值还是很小的，因此两相界面间产生强大的黏附力，仅用浸润难以解释。例如玻璃纤维或者无机填料用硅烷偶联剂处理后，其界面张力急剧下降，但黏附力却大大增加。由此可见，浸润尚不能全部揭示黏附的本质。浸润只是构成黏合结构的必要条件，不是唯一的条件，更重要的是被黏附材料之间较大的分子间力，这种分子间力的来源可以是多种多样的，其中化学键力最强。

1.2 黏合理论

关于橡胶与金属的黏合理论已有很多论述，其中最有名的是机械理论、吸附理论、扩散理论、静电理论和化学键理论，但这些理论仍有一定的局限性。显然，用一种理论解释不了黏合的整个机理。采用它们的合理部分，通过实践不断检验修正，就可以把黏合看成一个物理化学交叉的作用过程。

1.2.1 机械理论

这种理论提出时间最早。主要论点是把黏附看作黏合材料之间的纯机械啮合或镶嵌作用。任何材料表面都不可能是绝对光滑、平整的。在黏合过程中，由于橡胶

或胶黏剂具有流动性和对固体材料表面的浸润性，很容易渗入被黏合材料表面的微小空隙和凹陷中。当橡胶或胶黏剂硫化后，就被“镶嵌”在空隙中，形成无数微小的“销钉”，将两个被黏合物连接起来。机械互锁是形成黏合的驱动力，在解释粗糙或者多孔表面材料的黏结时比较适用。但是机械互锁不能解释那些互锁不起主要作用的实例，如汽车轮胎中线绳和橡胶的黏结，在这里唯一有利于黏合的主要因素是纤维末端渗入了橡胶中。橡胶和线绳的黏合强度只取决于纤维末端数量和它们渗入橡胶的深度。在黏结问题上，机械互锁理论一个重要的有利证据是随着橡胶表面粗糙度增加，黏合性能随之增强。例如在预硫化轮胎翻新中，只有外胎和预硫化胎面通过抛光方法增大粗糙度之后才能获得良好的黏结。当然这种情况下，其他因素也在起作用，如因打磨橡胶表面很薄一层被除掉、交互接触增加等。机械作用的存在已经为人们所承认，但大量实践证明，机械作用不是产生黏附力的主要因素，因为它不能反映表面化学性能的改变对黏合强度的影响。

1.2.2 吸附理论

吸附理论认为，黏合作用是由黏合界面上的分子接触并产生次价力所引起的。胶黏剂分子与被粘物表面分子的相互作用过程有两个阶段。第一阶段是液体胶黏剂分子借助于热布朗运动向被粘物表面扩散，使两者所有的极性基团或链节相互靠近。在此过程中，升温、施加接触压力、降低胶黏剂黏度等因素都有利于热布朗运动的加强。第二阶段是吸附力的产生，当胶黏剂分子与被粘物分子间的距离接近到1nm以下时候，次价力便开始起作用，并使分子间的距离进一步缩短到能够处于最稳定的状态。这种作用随距离的缩短而增加。吸附理论正确地把黏合现象与分子间力的作用联系起来，黏合力的大小与胶黏剂极性有关，但最主要的是取决于胶黏体系分子在接触区的稠密程度。

1.2.3 化学键理论

化学键理论是目前应用最广的一种理论，也是最古老的界面形成理论。此理论认为两物体接触时，一种物质表面上的官能团与另一物质表面上的官能团起化学反应，在两者之间生成化学键结合，形成界面，从而产生良好的黏结强度。化学键是分子原子间的引力，它比一般分子间的范德华力大1~2个数量级。合理调整材料表面的酸碱度，使表面发生酸碱反应形成化学键，亦可提高黏合强度。界面有了化学键的形成，对黏结界面的抗水性和抗介质腐蚀的能力有显著提高，同时界面化学键的形成对抵抗应力的破坏、防止裂纹扩展的能力也有积极的作用。目前广泛使用的硅烷偶联剂，就是基于这一理论研制成功的。这种偶联剂既可以和橡胶（或胶黏剂）起化学反应，又能够与被粘物分子起化学反应，形成牢固的化学键。

1.2.4 扩散理论

扩散理论又叫做分子渗透理论。它是应用最广、最成功的解释黏合的理论，由

Voyutskii 提出。这个理论指出, 如果两个橡胶表面接触足够近, 表面部分长分子链将扩散穿过界面层。表面分子将相互贯穿, 最终界面消失, 两部分合成一个整体。要产生这样的相互扩散, 分子链必须有相对的活动性, 橡胶必须在玻璃化转变温度之上, 胶料表面不能有可见的交联。有一些实验证明, 经过较短的接触时间即可发现分子链的扩散穿过界面。尽管如此, 扩散理论不能解释自黏性随测试温度变化的原因; 也不能解释随接触压力增加而黏性增大的原因。接触的两种橡胶相互扩散需要热力学上的相容。相容的条件是混合时的吉布斯自由能为负值。混合吉布斯自由能 (G_m) 与混合焓 (H_m) 和混合熵 (S_m) 关系为: $G_m = H_m - TS_m$ 。这里 T 是热力学温度。混合总是朝着混乱度增大的方向, 所以 S_m 总是正的, 因此 TS_m 项总是负值, 有利于混合进行。因此混合焓这一项实际上决定了混合能否发生。最有利的状况是混合焓大且是负值, 即混合过程中释放出大量热。从分子角度意味分子通过氢键或者偶极相互作用将两个黏合工件稳定地连接在一起。这种交互作用在低分子量橡胶中被广泛地应用, 但在商业化的橡胶中却受到限制, 因为这种交互作用会导致黏度的上升。

聚合物结构上类似是另一个有利于混合的因素。这种情况下造成可混合的原因是部件间物理参数的相似性。NR 和 1,2-聚丁二烯 (1,2-BR) 即使分子量很高也很容易混合就是这方面的例子。当 NR 与 1,2-BR 接触后它们会自动地发生相互扩散。对结构规整的橡胶来说, 混合焓可以表述为: $H_m = V\phi_1\phi_2(\delta_1 - \delta_2)^2$ 。这里 V 是摩尔体积, ϕ_1 和 ϕ_2 是体积分数, δ_1 和 δ_2 溶解度参数。这个等式显示了溶解度参数的重要性: 参数越接近, 材料越容易相容。共聚橡胶, 如 EPR 和 SBR, 通常可调整到溶解度参数相互匹配的程度。

相互扩散的速率可以通过橡胶的扩散系数 (D) 来表征, 它是重均分子量 (M_w) 的函数。典型工业化橡胶聚合物的 M_w 在 $(200 \sim 300) \times 10^3$ 之间, D 在 $10 \sim 13 \text{ cm}^2/\text{s}$ 之间。按照 D 值来估算, 接触时间 1s 橡胶分子链相互扩散 $45 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), 足以形成坚固的相互贯穿。

两种聚合物在具有相容性的前提下, 当它们相互紧密接触时, 由于分子的布朗运动或链段的蠕动会产生相互扩散现象, 这种扩散作用是聚合物-胶黏剂-聚合物表面的大分子相互穿越界面进行的。扩散的结果导致界面的消失和过渡区的产生, 黏合体系借助扩散作用形成了牢固的黏合结构。

在黏合体系中, 适当降低胶黏剂的分子量有助于提高扩散系数, 改善黏合性能。如天然橡胶通过适当的塑炼降解, 可显著提高黏合性能。聚合物分子链排列堆集的紧密程度不同, 其扩散行为显著不同。大分子结构中有空穴或分子间有空洞结构的, 其扩散作用就比较强。扩散作用还受到两聚合物的接触时间、黏合温度等因素的影响, 一般是接触温度越高, 时间越长, 其扩散作用也越强, 由扩散作用产生的黏合力就越高。

Borozeui 提出当两种聚合物在高于其玻璃化转变温度 (T_g) 的条件下紧密接

触时,长链大分子将互相扩散,使黏合界面消失,形成过渡区,从而牢固地结合。如聚碳酸酯的黏合,用适当的溶剂将其表面处理后,在压力下可产生了很好的粘接,原先的界面不易看出,但存在一个过渡区,在过渡区,聚合物的结构发生了一些变化,显示出发生了相互扩散。值得注意的是,只有当溶剂使大分子链松动,并使有些大分子链迁移时,扩散才有可能。因此,对于具有相似的溶解度参数、相容性好的两种聚合物在高于其温度条件下,相互扩散是粘接的主导机理。Kaeble提出在界面上大分子链段互相扩散必须满足热力学和动力学两个条件,其中热力学条件是胶黏剂与被粘物之间的相容性;动力学条件是高分子链段运动有显著的速度。

VaseniIn从最初的混合理论和液体相互扩散理论出发论述了一系列理论的相互关系。对于聚合物的自黏,他认为剥离所需要的力与剥离速率成正比,与接触时间的 $1/4$ 次方成正比,并与分子量的 $2/3$ 次方成反比,其中剥离强度随时间的变化主要受扩散因素的影响。

1.2.5 静电理论

静电理论又称作双电层理论,Deryaguin是该理论的提出者。静电理论的主要根据是两电介质或电介质与金属在密合时的接触起电现象,即在一定条件下从被粘物上剥离黏合剂薄膜时有特殊的声音和发光现象产生。静电理论认为,由于橡胶或者胶黏剂和被粘物具有不同的电子亲和力,所以当它们接触时候就会在界面上产生接触电势,形成双电层,类似一个电容器,界面两侧的表面相当于电容器的两个极板。通过使用扫描电镜比对,已经证实聚合物界面层确实存在电偶层。

当被粘物表面剥离胶层时,可以视作两极板的分离。如果剥离速率很高,由于缺乏足够的时间释放电荷,以致在两极板间保持了较高的电压差。当电压差增加到一定值,便会产生放电现象。此时,表现出来的剥离力也很大。如果剥离速率很慢,将不会发生这种现象,所需要的剥离力也显著减小。

静电理论与一些实验相符,借助验电器发现形成的两表面上有起电现象,在某些情况下剥离时产生剧烈放电,在周围气体压力升高和在气体中有电离物质(此时能促进表面电荷的消失)时剥离功率低。这一系列现象都说明,在剥落黏合剂层时发生静电现象。最有力的证明是,聚合物薄膜从各种表面剥离时所发生的电子发射现象,发射中心是由于高聚物薄膜的局部脱离而形成的,发射强度随剥离速度的增加而增加。由电子发射速度可计算出剥离功的大小,这样计算出黏合功的值与实验结果的吻合程度是令人满意的。应该说明的是,静电现象仅在一定条件下(试样特别干燥和剥离速度不低于每秒10cm时)才表现出来。

虽然静电理论比吸附理论前进了一步,但仍可列举出很多论点说明这一理论对于高聚物彼此间黏合的适用性是很有限的。

①黏合的静电理论不能完满地解释像属性相近的聚合物也能黏合这一事实,双电层之所以能形成只是两种被黏合高聚物中电子气压的作用,而在属性相近的聚

合物中,电子气压显然很小,因此此时的黏合强度应该下降,实际上关系刚好相反。

② 如果从静电理论的观点出发,非极性聚合物之间是不能有牢固连接的,因为它们不可能是电子供给体,不能形成双电层,但从实际中知道这类聚合物仍具有高的黏合强度。

③ 用炭黑填充橡胶的使填充混合物具有高的导电性,它们之间的黏合似乎变得不可能,但实际上不仅彼此间黏合力很高,而且对金属黏合力也很高。

④ 在橡胶中为了硫化而引入少量的硫似乎不应当改变其黏合力,因为这种添加物对接触电压无显著的影响,实际上硫化后黏合能力完全消失。如上所述,静电现象仅在一定条件下才表现出来,有些观察不到静电现象,但黏合强度还是很高的。而且有很多能牢固连接的聚合物,根本不发生静电现象。

综上所述,利用各黏合理论解释聚合物黏合机理均有一定的合理性与局限性。而在实际复合材料中,基体与增强材料间界面的形成与破坏是一个极其复杂的物理及化学变化过程,与此有关的物理及化学因素都会影响到界面的形成、结构、性质、作用以及界面对复合材料性能的影响等,因而实际的界面要比理论复杂得多。由于不同学科背景的研究者的兴趣或切入点、侧重点不同,致使界面研究带有浓厚的学科特点,至今尚缺统一的认识,同时也缺乏对界面的定量分析。因此,目前尚需在三个方面有所突破,一是改善测试与表征手段,使所得数据更能真实反映界面的特征,建立材料表面与界面的数学模型;二是建立微观结构与宏观性能的关系模型,使理论模型与试验数据具有良好的相关性;三是进一步改进材料制备工艺,以制备性能优异的复合材料。

总之,聚合物复合材料界面黏合理论研究是一个极其错综复杂、涉及多学科交叉的研究领域,只有灵活地运用各种粘接理论,才可加深对粘接现象的了解,进而做到对具体的粘接现象由定性描述到定量分析,从而进一步丰富和发展复合材料界面黏合理论,使其更加系统、完善。

1.3 与黏合有关的力学

1.3.1 化学键力

又称作主价键力,存在于原子或离子之间,包括离子键、共价键和金属键三种。属于分子内的力。离子键是自带正电荷的正离子与带负电荷的负离子相互作用产生的。其键能的大小与离子所带电荷的乘积成正比与离子间的距离成反比。有时在胶黏剂与无机材料界面处,也存在这种离子键。共价键是两个原子之间通过共用电子对连接形成的,每个电子产生的共价键力为 $(3\sim 4)\times 10^{-9}\text{N}$,共价键能等于共价键力与形成共价的两个原子间距离的乘积,这种共价键在黏合过程中普遍存