

实用胶粘剂制备与应用丛书

# 胶粘剂选用 与粘接技术

李盛彪 黄世强 王石泉 编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

实用胶粘剂制备与应用丛书

# 胶粘剂选用与粘接技术

李盛彪 黄世强 王石泉 编著

12-10-01 06

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

胶粘剂选用与粘接技术/李盛彪, 黄世强, 王石泉编著.  
北京: 化学工业出版社, 2002.5  
(实用胶粘剂制备与应用丛书)  
ISBN 7-5025-3781-3

I. 胶… II. ①李…②黄…③王… III. ①胶粘剂-使用  
②粘接-技术 IV. TQ430.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 020273 号

---

实用胶粘剂制备与应用丛书

**胶粘剂选用与粘接技术**

李盛彪 黄世强 王石泉 编著

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 李 林

封面设计: 蒋艳君

\*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行  
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 12 字数 317 千字  
2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3781-3/TQ·1518

定 价: 25.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 内 容 提 要

本书先简要介绍胶粘剂的粘接机理、粘接接头的设计及粘接工艺，然后分章详细阐述了在各应用领域中，包括建筑工业、木材工业、包装工业、纺织工业、汽车制造及机械加工工业、宇航工业、制鞋工业及医疗工业等行业中，胶粘剂的种类、生产工艺与配方，胶粘剂的选用方法、粘接技术及粘接实例，并预测了胶粘剂的发展趋势。

本书内容丰富，技术先进，有较强的实用性与指导性，适合于从事胶粘剂生产与粘接应用的技术人员及管理人员阅读参考。

# 目 录

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 第一章 粘接机理 .....                     | 1  |
| 1.1 界面接触与粘接 .....                  | 1  |
| 1.1.1 表面张力 .....                   | 1  |
| 1.1.2 浸润平衡 .....                   | 2  |
| 1.1.3 表面及界面自由能 .....               | 5  |
| 1.1.4 浸润动力学 .....                  | 10 |
| 1.2 粘接机理 .....                     | 12 |
| 1.2.1 机械互锁理论 .....                 | 12 |
| 1.2.2 扩散理论 .....                   | 13 |
| 1.2.3 电子理论 .....                   | 15 |
| 1.2.4 吸附理论 .....                   | 16 |
| 第二章 粘接技术 .....                     | 21 |
| 2.1 粘接接头的设计 .....                  | 21 |
| 2.1.1 接头在实际应用中的受力分析 .....          | 21 |
| 2.1.2 接头设计的重要性 .....               | 22 |
| 2.1.3 常用的几种接头形式 .....              | 24 |
| 2.2 胶粘剂的选择 .....                   | 28 |
| 2.2.1 根据粘接实际的主要矛盾选择胶粘剂 .....       | 28 |
| 2.2.2 应考虑被粘接件材料的性质、种类、组成、形态 .....  | 28 |
| 2.2.3 根据粘接件的形状、结构和粘接工艺来选择胶粘剂 ..... | 28 |
| 2.2.4 其他因素的考虑 .....                | 29 |
| 2.2.5 塑料与金属的粘接参考原则 .....           | 29 |
| 2.2.6 胶粘剂的配方及改进措施 .....            | 31 |
| 2.3 粘接工艺 .....                     | 32 |
| 2.3.1 被粘接材料的表面处理 .....             | 32 |
| 2.3.2 胶粘剂的制备 .....                 | 43 |
| 2.3.3 涂胶方式 .....                   | 44 |

|            |                         |            |
|------------|-------------------------|------------|
| 2.3.4      | 固化工艺 .....              | 46         |
| 2.3.5      | 粘接工艺中的补强措施 .....        | 47         |
| <b>第三章</b> | <b>建筑工业中的粘接技术 .....</b> | <b>52</b>  |
| 3.1        | 概述 .....                | 52         |
| 3.2        | 建筑中常用的胶粘剂 .....         | 53         |
| 3.2.1      | 建筑结构胶 .....             | 55         |
| 3.2.2      | 建筑密封胶 .....             | 59         |
| 3.2.3      | 建筑胶粘剂发展趋势 .....         | 67         |
| 3.3        | 建材制造上的粘接技术 .....        | 68         |
| 3.3.1      | 建材及其使用的胶粘剂 .....        | 68         |
| 3.3.2      | 应用及施工方法 .....           | 71         |
| 3.4        | 建筑施工中的粘接技术 .....        | 73         |
| 3.4.1      | 用于建筑施工的胶粘剂 .....        | 73         |
| 3.4.2      | 典型应用实例 .....            | 76         |
| 3.5        | 建筑装饰上的粘接技术 .....        | 85         |
| 3.5.1      | 瓷砖粘接技术 .....            | 85         |
| 3.5.2      | 地板粘接技术 .....            | 93         |
| 3.5.3      | 内墙装修 .....              | 98         |
| 3.6        | 水利工程中的粘接技术 .....        | 100        |
| 3.6.1      | 胶粘剂的选用 .....            | 100        |
| 3.6.2      | 用于水利工程的胶粘剂 .....        | 101        |
| 3.6.3      | 胶粘剂在水利工程上的应用举例 .....    | 105        |
| 3.7        | 建筑用胶粘剂 20 年来的持续发展 ..... | 108        |
| <b>第四章</b> | <b>木材工业中的粘接技术 .....</b> | <b>109</b> |
| 4.1        | 概述 .....                | 109        |
| 4.1.1      | 前言 .....                | 109        |
| 4.1.2      | 木材的结构与粘接性能的关系 .....     | 110        |
| 4.1.3      | 粘接木材的选择及制备 .....        | 112        |
| 4.2        | 木材工业上的常用胶粘剂 .....       | 115        |
| 4.2.1      | 木材胶粘剂应具有的特点 .....       | 115        |
| 4.2.2      | 木材胶粘剂的选用原则 .....        | 116        |
| 4.2.3      | 木材加工用胶粘剂的分类 .....       | 119        |
| 4.2.4      | 主要的木材加工用胶粘剂 .....       | 119        |

|            |                         |            |
|------------|-------------------------|------------|
| 4.3        | 人造板生产中的粘接技术 .....       | 133        |
| 4.3.1      | 胶合板 .....               | 133        |
| 4.3.2      | 刨花板 .....               | 135        |
| 4.3.3      | 纤维板 .....               | 135        |
| 4.3.4      | 细木工板 .....              | 135        |
| 4.4        | 木制品生产中的粘接技术 .....       | 140        |
| 4.4.1      | 木器加工用胶粘剂 .....          | 140        |
| 4.4.2      | 木制品粘接结构设计 .....         | 142        |
| 4.5        | 木材封边上的粘接技术 .....        | 143        |
| 4.5.1      | 木材封边专用胶粘剂的特殊要求 .....    | 143        |
| 4.5.2      | 热熔胶封边工艺 .....           | 144        |
| 4.6        | 木材加工粘接技术发展趋势 .....      | 147        |
| 4.6.1      | 发展简史 .....              | 147        |
| 4.6.2      | 木材加工胶粘剂的发展趋势 .....      | 148        |
| <b>第五章</b> | <b>包装工业中的粘接技术 .....</b> | <b>153</b> |
| 5.1        | 概述 .....                | 153        |
| 5.2        | 纸品包装中的粘接技术 .....        | 153        |
| 5.2.1      | 纸张用胶粘剂的选择 .....         | 154        |
| 5.2.2      | 胶粘剂的种类及特点 .....         | 154        |
| 5.3        | 塑料包装中的粘接技术 .....        | 164        |
| 5.3.1      | 食品软包装中的粘接技术 .....       | 164        |
| 5.3.2      | 纸/塑复合包装用胶粘剂 .....       | 181        |
| 5.3.3      | 贴体包装用胶粘剂 .....          | 184        |
| 5.4        | 标签胶及保护胶带制造中的粘接技术 .....  | 184        |
| 5.4.1      | 标签胶 .....               | 184        |
| 5.4.2      | 可剥性保护胶带 .....           | 190        |
| 5.5        | 包装用密封材料 .....           | 196        |
| 5.5.1      | 垫圈密封 .....              | 196        |
| 5.5.2      | 胶带密封 .....              | 198        |
| 5.5.3      | 胶体粘封 .....              | 200        |
| <b>第六章</b> | <b>纺织工业中的粘接技术 .....</b> | <b>203</b> |
| 6.1        | 概述 .....                | 203        |
| 6.2        | 无纺布物加工的粘接技术 .....       | 204        |

|       |                         |     |
|-------|-------------------------|-----|
| 6.2.1 | 胶粘剂的选用 .....            | 205 |
| 6.2.2 | 胶粘剂种类 .....             | 206 |
| 6.2.3 | 表面处理及制造工艺 .....         | 208 |
| 6.2.4 | 发展趋势 .....              | 209 |
| 6.3   | 植绒加工的粘接技术 .....         | 210 |
| 6.3.1 | 胶粘剂的选用和种类 .....         | 211 |
| 6.3.2 | 国内主要应用的粘接材料 .....       | 211 |
| 6.3.3 | 制造工艺 .....              | 212 |
| 6.3.4 | 发展趋势 .....              | 214 |
| 6.4   | 贴墙布制造上的粘接技术 .....       | 214 |
| 6.4.1 | 胶粘剂的选用 .....            | 215 |
| 6.4.2 | 制造工艺 .....              | 215 |
| 6.5   | 织物印花上的粘接技术 .....        | 217 |
| 6.5.1 | 概述 .....                | 217 |
| 6.5.2 | 胶粘剂选用原则 .....           | 218 |
| 6.5.3 | 印花浆配方及印花工艺举例 .....      | 220 |
| 6.5.4 | 各种纤维织物的涂料印花 .....       | 220 |
| 6.5.5 | 粘胶纤维织物和粘棉混纺织物涂料印花 ..... | 222 |
| 6.5.6 | 羊毛及其混纺织物的涂料印花 .....     | 222 |
| 6.5.7 | 纺织物的涂料印花 .....          | 222 |
| 6.5.8 | 发展趋势 .....              | 223 |
| 6.6   | 服装衬制造上的粘接技术 .....       | 226 |
| 6.6.1 | 粘接衬布用热熔胶的性能要求 .....     | 227 |
| 6.6.2 | 粘合衬布用热熔胶的主要品种 .....     | 227 |
| 6.6.3 | 服装衬布的制造工艺 .....         | 227 |
| 6.6.4 | 发展趋势 .....              | 229 |
| 6.7   | 织物上浆、整理上的粘接技术 .....     | 230 |
| 6.7.1 | 胶粘剂的选用 .....            | 230 |
| 6.7.2 | 浆料种类 .....              | 231 |
| 6.7.3 | 织物整理 .....              | 232 |
| 6.7.4 | 发展趋势 .....              | 233 |
| 第七章   | 汽车制造及机械加工行业中的粘接技术 ..... | 235 |
| 7.1   | 汽车制造行业中的粘接技术 .....      | 235 |

|            |                         |            |
|------------|-------------------------|------------|
| 7.1.1      | 概述 .....                | 235        |
| 7.1.2      | 汽车用胶粘剂 .....            | 236        |
| 7.1.3      | 汽车零部件粘接 .....           | 241        |
| 7.1.4      | 汽车密封粘接技术 .....          | 245        |
| 7.1.5      | 汽车维修中的粘接技术 .....        | 247        |
| 7.2        | 机械加工中的粘接技术 .....        | 251        |
| 7.2.1      | 机械粘接用胶粘剂 .....          | 252        |
| 7.2.2      | 机械制造上的粘接技术 .....        | 255        |
| 7.2.3      | 机械设备维修上的粘接技术 .....      | 266        |
| 7.2.4      | 机械铸造或加工缺陷的修补 .....      | 272        |
| 7.2.5      | 机械密封紧固上的粘接技术 .....      | 274        |
| <b>第八章</b> | <b>宇航工业中的粘接技术 .....</b> | <b>277</b> |
| 8.1        | 概述 .....                | 277        |
| 8.2        | 宇航工业对胶粘剂的特殊性能需求 .....   | 277        |
| 8.2.1      | 耐特殊的热环境特性 .....         | 278        |
| 8.2.2      | 耐复杂的空间环境特性 .....        | 278        |
| 8.2.3      | 耐超低温特性 .....            | 278        |
| 8.2.4      | 良好的工艺特性和被粘材料间的匹配性 ..... | 278        |
| 8.2.5      | 具有苛刻环境条件下耐介质特性 .....    | 279        |
| 8.3        | 飞机制造中的粘接技术 .....        | 279        |
| 8.3.1      | 成形蜂窝夹芯与面板(蒙皮)的粘接 .....  | 280        |
| 8.3.2      | 粘接结构的耐久性 .....          | 288        |
| 8.3.3      | 点焊结构的粘接 .....           | 289        |
| 8.3.4      | 其他部件的粘接与密封 .....        | 290        |
| 8.4        | 火箭导弹制造中的粘接技术 .....      | 290        |
| 8.4.1      | 热防护层的粘接 .....           | 290        |
| 8.4.2      | 蜂窝夹层结构的粘接 .....         | 291        |
| 8.4.3      | 超低温粘接 .....             | 292        |
| 8.4.4      | 粘接点焊 .....              | 292        |
| 8.4.5      | 耐压和耐油密封粘接 .....         | 293        |
| 8.4.6      | 导电胶的粘接 .....            | 293        |
| 8.5        | 人造卫星及其他航天飞行器的粘接技术 ..... | 293        |
| 8.5.1      | 重要结构的粘接 .....           | 294        |

|             |                         |            |
|-------------|-------------------------|------------|
| 8.5.2       | 光、电器件及构件等的粘接 .....      | 295        |
| 8.5.3       | 太阳能电池的粘接 .....          | 295        |
| <b>第九章</b>  | <b>制鞋工业中的粘接技术 .....</b> | <b>296</b> |
| 9.1         | 概述 .....                | 296        |
| 9.2         | 鞋用胶粘剂应具有的性能 .....       | 297        |
| 9.3         | 常用的鞋用胶粘剂 .....          | 298        |
| 9.3.1       | 溶剂型氯丁橡胶胶粘剂 .....        | 300        |
| 9.3.2       | 水基型氯丁橡胶胶粘剂 .....        | 304        |
| 9.3.3       | 聚氨酯系列胶粘剂 .....          | 306        |
| 9.3.4       | 天然橡胶系列胶粘剂 .....         | 314        |
| 9.3.5       | 鞋用其他胶粘剂 .....           | 318        |
| 9.4         | 制鞋工业中的粘接技术 .....        | 327        |
| 9.4.1       | 粘接工艺 .....              | 327        |
| 9.4.2       | 应用举例 .....              | 329        |
| <b>第十章</b>  | <b>医疗用粘接技术 .....</b>    | <b>339</b> |
| 10.1        | 外科手术上的粘接技术 .....        | 339        |
| 10.1.1      | 外科手术用胶粘剂 .....          | 339        |
| 10.1.2      | 胶粘剂及粘接技术在外科手术上的应用 ..... | 341        |
| 10.2        | 骨科手术上的粘接技术 .....        | 346        |
| 10.2.1      | 概述 .....                | 346        |
| 10.2.2      | 人工关节的粘接与固定 .....        | 347        |
| 10.3        | 牙科手术上的粘接技术 .....        | 348        |
| 10.3.1      | 概述 .....                | 348        |
| 10.3.2      | 合成树脂类粘接材料粘接机理 .....     | 351        |
| 10.3.3      | 水门汀类粘接材料的特性 .....       | 354        |
| 10.3.4      | 粘接技术的应用 .....           | 356        |
| <b>参考文献</b> | <b>.....</b>            | <b>361</b> |

# 第一章 粘 接 机 理

## 1.1 界面接触与粘接

使用胶粘剂的最终目的是要得到理想的粘接头，为了达到较强的粘接强度，紧密的分子接触是必需的，即是说，所用的胶粘剂应能扩展到固体的表面，并取代存在于表面的空气或其他附着物。要满足这一要求，必需具备以下条件：

- ① 液体的接触角应为  $0^\circ$ ，或接近于  $0^\circ$ ；
- ② 粘度要低，即不得大于几毫帕·秒；
- ③ 能驱除被粘物接头间所夹的空气。

为了能满足以上三个条件，必须考虑以下四个因素：

- ① 浸润平衡；
- ② 胶粘剂和被粘物的表面自由能，以及胶粘剂与被粘物界面间的自由能；
- ③ 浸润过程的动力学测定；
- ④ 粘接操作方法。

### 1.1.1 表面张力

表面张力是分子间力的直接表现，表面层张力的产生是由于物体主体对表面层吸引的结果，这一吸引力使得表面区域的分子数减少，从而导致分子间的距离增大。增大分子间的距离则需作功，而要使得体系回复为正常状态就需要回复功作用于体系上，因而产生了表面张力，也有了表面自由能。

存在的最普遍的物理吸引力为 Vander Waals 力，它来源于几种不同的作用。

(1) 色散力（或称 London 力），由偶极矩电子自由运动产生的力。

(2) 极性力 (Keeson 力), 由永久偶极的取向以及永久偶极对极化分子的诱导产生的力。一般来说, 色散力较弱, 但所有的材料都具有这些力。

(3) 另一种力为氢键, 由氢原子与另一小而且强电负性的原子 (如氟、氧、氮等) 吸引所产生的。相比之下这种力则大得多。

### 1.1.2 浸润平衡

(1) 理论上的描述 液滴在固体表面上的状况及浸润可由图 1.1 表示, 图中相接触处的张力分别以  $\gamma_{LV}$ 、 $\gamma_{SL}$ 、 $\gamma_{SV}$  表示, 代表液气接触、固液接触和固气接触, 这些张力在平衡状态下与平衡状态接触角  $\theta$  的关系可以用 Young 氏公式表示:

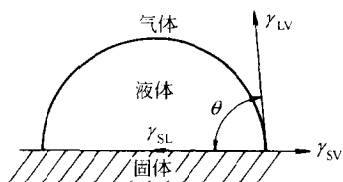


图 1.1 液体在固体表面的浸润平衡

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.1)$$

$\gamma_{SV}$  表示固体物质的表面自由能, 它是由于由固体对液体的蒸气吸附而产生的。在数值上, 它可能比固体在真空气里的表面自由能  $\gamma_s$  小得多。这一减少值被定为平衡扩展压力  $\Pi_s$ , 它表示固体表面覆盖一层服从理想气体定律的蒸气后, 其

表面自由能的减少为:

$$\Pi_s = \gamma_s - \gamma_{sv} = RT \int_0^{P_0} \gamma d(\ln P) \quad (1.2)$$

式中,  $P$  为蒸气压;  $P_0$  为平衡蒸气压;  $R$  为气体常数;  $T$  为绝对温度;  $\gamma$  为被吸附蒸气的表面浓度。以真空下固体的表面自由能表示时, Young 氏公式则改写为:

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \Pi_s \quad (1.3)$$

当  $\theta > 0^\circ$  时, 液体不能在固体表面扩展; 而当  $\theta = 0^\circ$ , 液体对固体完全浸润, 且自发地扩展到表面上。其扩展速率取决于多种因素, 例如液体的粘度和固体表面的粗糙度。由以上的理论分析可知, 要能产生自发浸润, 必须满足:

$$\gamma_{SV} \geq \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (1.4)$$

$$\gamma_s \geq \gamma_{sl} + \gamma_{lv} + \Pi_s \quad (1.5)$$

当然，当  $\theta > 0^\circ$  时，也可以使用压力使得液体在固体表面上扩展。

要将上述的概念应用于胶粘剂技术，首先必须掌握表面和界面的自由能，以及动力学的问题。因而如何从实验方法测定接触角，必须明确。

(2) 接触角的实验测定方法 图 1.2 所示为平衡接触角的液滴 [图 1.2 (a)] 或泡 [图 1.2 (b)] 的外廓的简单测量，它们称为静滴法或捕集法。接触角可以通过液滴轮廓投影放大或照相放大后，过三相交点画一切线来测定，也可用带侧角仪目镜的望远镜直接测量。通过测量一点光源从液滴与固体接触点处反射的角度也间接测量此接触角。后一方法快速，重复性好，但当  $\theta < 90^\circ$  时则有所限制。其他的间接测量技术包括液滴直径测量以及干涉显微镜法。前者，接触角可从液滴的高度和底面直径计算出来，但液滴必须足够小，从而可以忽略掉重力所产生的变形，对于较大的液滴，（体积大于  $10^{-10} \text{ m}^3$ ），必须考虑液滴尺寸、外廓形状和接触角之间的关系。干涉显微镜技术特别适用于接触角小于  $10^\circ$  的测量，此时如用切线法很难测得准确。

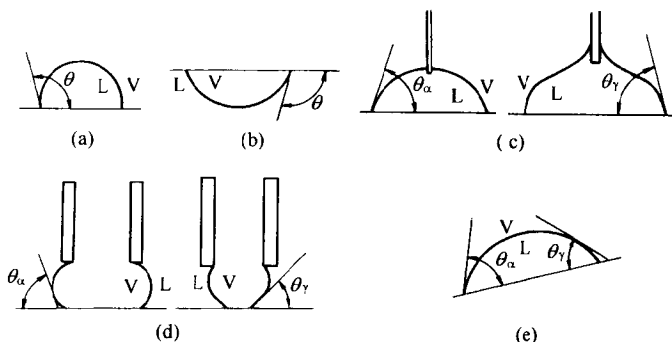


图 1.2 测量平衡接触角，往前或往后接触角液滴或泡的形态

(a) 平衡静液滴；(b) 平衡悬泡；(c) 往前或往后液滴；

(d) 往前或往后泡；(e) 斜板上液滴

L—液体；V—蒸气

对于曲面情况，各种不同液体在纤维的圆柱形表面上的接触角可用张力平面法，和从测量液滴尺寸及纤维直径来计算  $\theta$  值。当测量接触角时，另一现象必须考虑的是接触角的滞后现象 [图 1.2 (c) ~ (e)] 此术语描述的是滴液往前或是往后经过固体表面时，所得到的  $\theta$  值会不相同。产生接触角滞后现象的原因是由于固体表面极少是理想的平滑状态，或者是化学均匀的，常用的测定往前或往后角度的方法示意于图 1.2 (c) ~ (e)。图中液体往前或往后经过表面，用注射器悬挂着来增大或减小其滴的大小。Rance 提议，测量时最好是让针头留在液滴内，以免不必要的晃动或是变形，而且并不影响接触角。相应的捕集泡法示于图 1.2 (d)，1.2 (e) 所示为倾斜液滴技术，此法可以单个的液滴来测定向前和往后的角度，当平板倾斜角度增加到液滴刚刚开始移动时测量。到目前为止，绝大多数测量的接触角都是平衡接触角的前方值。

另一种新发展起来的技术是，应用反相气相色谱技术来代替接触角方法，用来表征纤维和填料的低能或高能表面。在此技术中，以特殊的“探针”（即酯、氯仿、苯、丙酮等）注入装填某固体的柱子来测定其表面自由能（以及酸碱性），“探针”的保留时间在无限稀释或近于  $\theta$  表面覆盖条件下测定，以便在排除“探针”分子间的作用情况下，了解“探针”分子与固体分子间的作用。

(3) 表面粗糙度的影响 表面粗糙度可改变表观前方接触角，这一影响可用下式表示：

$$\cos\theta_f = \gamma_f \cos\theta_s \quad (1.6)$$

式中， $\gamma_f$  为粗糙度因子，或称为固体的实际面积与投影面积的比率。如果在平滑表面上的接触角  $\theta_s$  小于  $90^\circ$ ，则将表面粗糙以后的接触角  $\theta_f$  就更小，这样显然是增大了固体表面的表观自由能，从而增大浸润的程度。然而当  $\theta_s$  大于  $90^\circ$ ，则  $\theta_f$  也变大，即减小了浸润程度。表 1.1 是经过不同处理方法所得到的铝表面，应用式 (1.6) 关系所测得的粗糙度因子  $\gamma_f$ ，说明应用粗糙度研究浸润能力也是一种较好的方法。

表 1.1 不同铝表面的粗糙度因子

| 固体表面       | $\gamma_i$ | 固体表面   | $\gamma_i$ |
|------------|------------|--------|------------|
| 平滑玻璃板(参照物) | 1.0        | 密封阳极化铝 | 1.08       |
| 阳极化铝       | 1.47       | 磷化铝    | 1.01       |

### 1.1.3 表面及界面自由能

有机物, 如某些聚合物的表面自由能小于  $100\text{kJ/m}^2$ , 金属、金属氧化物、陶瓷的表面能大于  $500\text{kJ/m}^2$ , 前者属低能固体表面, 后者属高能固体表面。

#### (1) 低能表面

① 临界表面张力 Zisman 等首先按经验关系表征低能聚合物的表面, 他们发现低能固体及许多液体间, 接触角的余弦值  $\cos\theta$  与该浸润液体的表面张力  $\gamma_{LV}$  存在一直线关系, 如图 1.3 所示。

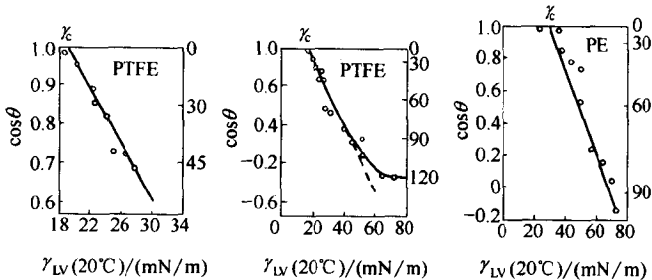


图 1.3 Zisman 对各低能聚合物表面的作图

Zisman 提出一临界表面张力  $\gamma_c$ , 即将  $\gamma_{LV}$  直线外推到  $\cos\theta$  趋近于 1, 或  $\theta$  角趋近于 0, 也即是浸润液体扩展到表面上接触角为 0 时的表面张力。并发现很多液体同系物和固体表面表现相似。他将一系列极性液体的  $\cos\theta$  对  $\gamma_{LV}$  作图, 这些点都近似地落在一条直线上。然而也观察到了一些偏差, 有些固体表面具有非常低的  $\gamma_c$  值 ( $\gamma_c < 20\text{mN/m}$ ), 如图 1.3 (b) 所示。由于广泛存在的是  $\cos\theta$  和  $\gamma_{LV}$  间的直线关系, 因而 Zisman 应用这一临界表面张力来表征和比较各种不同的低能表面。表 1.2 列出了一些典型聚合物固体的  $\gamma_c$ 。

值。临界表面张力对低能固体的表征是一个特别有用的参数。Zisman 一再强调,  $\gamma_c$  并不是材料的表面自由能, 仅仅只是表面自由能所表现出的一个相对的经验数值。后来仍有作者假设这两个参数是相等的。

对某一聚合物表面来说, 不同系列的液体具有不同的  $\gamma_c$  值, 而且接触角的余弦与液体表面张力通常为指数曲线形式而不是直线。Good-Girifalco 的处理可以解释这一现象。

② Good-Girifalco 处理方法 Good 和 Girifalco 以纯净相对表面自由能来描述界面的自由能, 他们确定  $\varphi$ , 使它具有整体的最大值, 并定义为分子几何形状及通过相邻相间的相互作用力。如以相  $a$  和相  $b$  的表面自由能来表示, 则两相间的界面自由能  $\gamma_{ab}$  为:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2\varphi (\gamma_a \gamma_b)^{1/2} \quad (1.7)$$

式中,  $\gamma_a$  和  $\gamma_b$  为相  $a$  和相  $b$  的表面自由能。将此式和式 (1.3) 相结合, 则得:

$$\gamma_s = \frac{[\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) + \Pi_s]^2}{4\varphi^2 \gamma_{LV}} \quad (1.8)$$

对于在表面上只能得到有限接触的液体, 其扩展压  $\Pi_s$  可以忽略不计, 即是说相对高能的液体不被吸附, 也不能降低低能固体的  $\gamma_s$ , 因此 (1.8) 式可写成:

$$\gamma_s = \frac{\gamma_{LV} (1 + \cos\theta)^2}{4\varphi^2} \quad (1.9)$$

设  $\theta=0$ , 则很明显  $\gamma_s$  和  $\gamma_c$  的关系为:

$$\gamma_c = \varphi^2 \gamma_s \quad (1.10)$$

既然可以测量出接触角、液体表面张力, 也知道  $\varphi$ , 则  $\gamma_s$  值即可以确定, 也可通过 (1.7) 式计算出  $\gamma_{sv}$  值。

③ 分量加和原则 Fowes 首先提出一纯净相的表面自由能  $\gamma_s$  可由各种力量的总和来表示, 他提出的分量至少有 7 个。Schultz 等总结出表面自由能可由色散力和极性力两个分量来表示:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad (1.11)$$

式中,  $\gamma_s^D$  为色散力分量;  $\gamma_s^P$  为极性力分量, 包含了所有非色散

力的分量。Fowkes 出色散力分量的几何平均值可作为界面色散力所引起的相互作用能的可靠预测，因而对只有色散力的相互作用有：

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 (\gamma_a^D \gamma_b^D)^{1/2} \tag{1.12}$$

表 1.2 室温下几种方法所得的塑料、橡胶及复合材料的表面自由能

| 固体表面             | 临界表面张力<br>$\gamma_c / (\text{mN/m})$ | 式(1.12)计算值<br>$\gamma_s^D / (\text{mJ/m}^2)$ | 式(1.15)计算值<br>$/ (\text{mJ/m}^2)$ |              |            | 熔融聚合物表面张力<br>$/ (\text{mN/m})$ |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|--------------|------------|--------------------------------|
|                  |                                      |                                              | $\gamma_s^D$                      | $\gamma_t^D$ | $\gamma_s$ |                                |
| 聚六氟丙烯            | 16.2~17.1                            | 18.0                                         | 11.7                              | 0.7          | 12.4       | 26.5                           |
| 聚四氟乙烯            | 18.5                                 | 19.5                                         | 18.6                              | 0.5          | 19.1       |                                |
| 聚氟化碘乙烯           | 25                                   |                                              | 23.2                              | 7.1          | 30.3       |                                |
| 聚氟代乙烯            | 28                                   |                                              | 31.3                              | 5.4          | 36.7       |                                |
| 聚三氟氯乙烯           | 31                                   | 30.8                                         | 31.4                              | 2.1          | 33.5       | 31.1                           |
| 聚乙烯              | 31                                   | 35.0                                         | 31.3                              | 1.1          | 32.4       |                                |
| 聚丙烯              | 31                                   | 30.2                                         |                                   |              |            | 40.7                           |
| 聚苯乙烯             | 32.8                                 | 44.0                                         | 38.4                              | 2.2          | 40.6       |                                |
| 聚氯乙烯             | 39                                   |                                              | 40.0                              | 1.5          | 41.5       |                                |
| 尼龙 66            | 42.5                                 |                                              | 33.6                              | 7.8          | 41.4       |                                |
| 聚对苯二甲酸<br>乙二醇酯   | 43                                   |                                              | 41.8                              | 3.3          | 45.1       |                                |
| 橡胶增韧环氧<br>树脂     |                                      |                                              | 41.2                              | 5.0          | 46.2       |                                |
| 胺固化环氧<br>树脂      |                                      |                                              | 37.2                              | 8.3          | 45.5       |                                |
| 丁腈橡胶             |                                      |                                              | 26.5                              | 9.5          | 36.0       |                                |
| 碳纤维增强塑<br>料(打磨过) |                                      |                                              | 27.4                              | 30.6         | 58.0       |                                |

将式 (1.12) 与 (1.3) 式结合，并推广应用于固/液体系得到：

$$\cos\theta = \frac{-\gamma_{LV} + 2 (\gamma_s^D \gamma_{LV}^D)^{1/2} - \Pi_s}{\gamma_{LV}} \tag{1.13}$$

引入非色散力的分量后：

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 (\gamma_a^D \gamma_b^D)^{1/2} - 2 (\gamma_a^P \gamma_b^P)^{1/2} \tag{1.14}$$

对于固液体系，将 (1.14) 式与 (1.3) 式结合，消去界面自由能，并假设扩展压可忽略不计，则：