

胶黏剂译丛

粘接表面处理技术

[美] K.L.密特 [法] A.皮兹 编著
陈步宁 黎复华 等译



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

胶粘剂译丛

粘接表面处理技术

[美]K. L. 密特 [法] A. 皮兹 编著

陈步宁 黎复华 等译



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

粘接表面处理技术 / [美] K. L. 密特, [法] A. 皮兹编著;
陈步宁, 黎复华等译. —北京: 化学工业出版社, 2003. 10
(胶黏剂译丛)

书名原文: Adhesion Promotion Techniques
ISBN 7-5025-4833-5

I. 粘… II. ①密…②皮…③陈…④黎 III. 表面变性-粘接-
技术 IV. TG49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 088573 号

Adhesion Promotion Techniques by K. L. MITTAL, A. PIZZI

ISBN 0-8247-0239-1

Copyright© by Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved.

本书中文简体翻译版由 Marcel Dekker 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。
未经出版者许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。
北京市版权局著作权合同登记号: 01-2003-4836

胶黏剂译丛

粘接表面处理技术

[美] K. L. 密特 [法] A. 皮兹 编著

陈步宁 黎复华 等译

责任编辑: 丁尚林

责任校对: 李 林

封面设计: 郑小红

*

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

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 20 1/4 字数 332 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4833-5/TQ·1835

定 价: 50.00 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

本书共分十二章,分别由国际知名专家所著。全书以粘接机理为基础,系统地论述了促进材料粘接的各种表面处理方法,包括等离子处理方法、火焰处理方法、电晕处理方法、激光处理方法、接枝改性方法、微生物处理方法等。本书引用了大量的参考文献并附有详细的图解说明。

本书理论与实际紧密结合,技术内容新颖,对从事粘接或对粘接技术感兴趣的·技术人员具有较强的参考价值。

译者的话

粘接是一门古老而又年轻的学科，所谓“古老”就是在几千年以前人类开始利用天然高分子材料粘接生活用品、生产工具和古代兵器。直到 20 世纪初，由于合成高分子材料的成功投产和商品化，综合性能优良的胶黏剂才得到迅速的发展，而粘接领域开始引起科学家的真正兴趣只有 50 多年的时间，并成为一门学科。虽然理论与应用之间的距离已经大大缩小，但经验和技术仍然稍稍领先于科学理论。

合成胶黏剂强度质量比高，应力分布合理，对各种金属和非金属材料均可实现有效连接，粘接结构美观，耐疲劳和耐腐蚀等性能优良，已经和正在取代焊接、铆接和螺接和其他机械连接，在航空和宇宙工业、汽车制造、电子工业、机械工业、建筑轻纺、交通运输、医疗卫生、军事工业和尖端科学等国民经济和社会生活的各个领域都有着十分广泛的应用。

本书是综述和专论相结合的有关粘接基础机理和材料表面改性方法的专著，本书原书名为《粘接促进技术》，但根据书的内容及国内行业习惯用语，现改为本书书名。与目前国内的胶黏剂的应用手册相比，打破了以合成聚合物类型或者应用领域分类介绍的体例，在内容和形式上都有很大的改进。其出发点是以各种粘接基础理论为基础，系统地论述促进材料粘接的各种表面处理方法，理论与实际紧密结合，期望能够为从事胶黏剂生产、应用和研究的各类工程技术人员提供科学的指导。

本书共十二章，分别由国际知名的学者所著。第一章阐述了粘接的各种理论和机理（Schultz 和 Nardin）。第二章解释了酸碱作用的原理以及如何利用这些原理来提高粘接性能（Chehimi）。第三章通过粘接过程的分子力学/动力学模型阐述了粘接的基本方法（Pizzi）。

第四章讨论的是用于粘接过程基础研究的原子显微镜方法 (Hayes 和 Ralston)。第五章研究了聚合物改性的表面等离子处理方法 (Wertheimer 等)。第六章介绍了提高聚合物粘接强度的表面火焰处理的方法 (Brewis 和 Matheson)。第七章讨论了改善粘接的电晕表面处理方法 (Uehara)。第八章总结了聚合物表面激光处理的最新研究成果 (Buckman 和 Dodiuk-Kenig)。第九章讨论了采用激光和低能离子强化金属膜和陶瓷基材之间粘接效果的方法 (Pedraza)。第十章介绍了表面接枝共聚和聚合物接枝改进粘接的方法 (Kang 等)。第十一章总结了为提高粘接强度而对聚合物表面采取的微生物处理方法 (Pisanova)。第十二章作为本书的结尾, 介绍了玻璃纤维经过硅烷化处理后提高复合材料性能的方法 (Matison 等)。

本书第一章至第四章及第十二章由黎复华 (硕士, 高级工程师) 翻译, 第五章由徐建波 (硕士研究生, 高级工程师) 翻译, 第六章至第八章由蒋遥明 (硕士研究生, 高级工程师) 翻译, 第九章、第十章由邓向阳 (硕士, 高级工程师) 翻译, 第十一章以及前言等由陈步宁 (博士, 教授级高级工程师) 翻译, 全书由陈步宁和黎复华校对和统稿。

由于粘接科学是融合聚合物、表面和界面物理化学、材料科学、机械和微机械破坏机理以及流变学等的交叉边缘学科, 翻译过程中, 错误和疏漏在所难免, 望广大读者指正。

译者

二〇〇三年八月

前 言

在航空、生物医药和微电子等众多技术领域的应用中，粘接起重要的作用。当要把两种材料连接在一起时，采用恰当的粘接方法是十分重要的。所以设计不同材料之间的粘接方法以保证所需的粘接强度是必要的。只要稍微看一看相关文献你就会发现：改进现有粘接技术的研究十分活跃；为改性不同材料，以增强其粘接作用而采用新设计方法或改进方法的研究也是如此。由于本身固有的相对惰性和低表面能，聚合物材料很难粘接；但是，对聚合物表面进行改性以补偿其粘接性能领域的开发与研究，其前景十分广阔。

本书的出发点是综述不同材料粘接促进技术的现状。本书的十二章分别由国际著名的学者所著。Schultz 和 Nardin 所著的第一章阐述了许多粘接的理论和机理，为建立增强材料表面粘接作用的化学或形态学模型提供了必要的基础。Chehimi 所著的第二章解释了酸碱作用的原理以及如何利用这些原理来提高粘接作用。值得一提的是：粘接的酸碱机理目前已十分流行，而且十多年以来利用酸碱机理成功解决实际问题的例子很多。由 Pizzi 所著的第三章通过强调粘接过程的分子机械/动力学模型的相关性/重要性集中阐述了粘接的基本方法。从原子/分子的层面上理解粘接过程对选择合适的材料以获得所需的粘接强度是很有帮助的。由 Hayes 和 Ralston 所著的第四章讨论的是粘接过程基础研究中的原子显微镜方法（AFM）。过去的几年中，在粘接领域运用 AFM 进行的研究十分活跃。这种 AFM 研究方法正在揭示为什么不同的材料呈现不同的粘接性能。

接下来的三章（第五、六、七章）说明了采用不同方法处理聚合物的表面，以改善不同材料之间的粘接效果。Wertheimer 和他的同事们所著的第五章集中研究了用等离子法处理聚合物以改善粘接效

果，这种方法最近得到了广泛应用，而且实际应用表明：这种方法对提高聚合物材料的粘接强度十分有效。Brewis 和 Matheson 所著第六章的主题是为提高粘接强度而采用聚合物的火焰处理。值得一提的是：对大规模的聚合物部件采用火焰处理已得到了商业化应用。Uehara 讨论了改善粘接的电晕处理法，这种方法也有广泛的商业应用。Buckman 和 Dodiuk-Kenig 所著的第八章总结了对多数材料采用激光表面处理以改善粘接效果的最新研究成果，这种方法是表面改性技术中相对较新的一种，但最近得到了加速发展。Pedraza 所著的第九章讨论了用激光和低能离子强化金属膜和陶瓷基材之间粘接效果的方法，在很多先进技术中，金属/陶瓷体系是非常重要的。Kang 和他的同事们所著的第十章讨论了改善粘接效果的表面接枝共聚和聚合物接枝方法。这些方法为建立聚合物的表面化学（例如：从酸碱机理的观点来看），进而强化粘接提供了机遇。Pisanova 所著的第十一章总结了为提高粘接强度而对聚合物表面采取的微生物处理方法。这种处理方法相对较新，并且其未来的发展令人兴奋。对聚合物微观组织的相互作用，我们知道了很多，新的未来将会出现。由 Matison 和他的同事们所著的第十二章作为本书的结尾，该章讨论了附着在玻璃纤维上的硅烷作为复合材料粘接促进剂的应用。在增强复合材料领域、增强体和基体之间恰当的粘接是至关重要的。现在复合材料在材料领域起着不可替代的重要作用。

毫无疑问，我们期望潜心研究粘接或对粘接感兴趣的人将会发现本书是一个粘接技术的信息库。同时，本书也将作为初学者的入门手册和对有丰富经验的研究者当前在粘接促进技术领域研究工作的诠释。本书引用了大量的参考文献并附有详细的图解说明。应该说明的是：本书是第一本关于粘接促进技术这一主题的专著。

现在我们很荣幸对作者们表示诚挚的谢意。正是由于他们的关心和贡献，本书才得以面世。

K. L. 密特

A. 皮兹

编写人员

Derek McHardy Brewis Department of Physics, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, United Kingdom

Leanne Britcher Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Mawson Lakes, South Australia, Australia

Alisa Buchman Materials and Processes, RAFAEL, Haifa, Israel

Mohamed Mehdi Chehimi Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, Université Paris 7—Denis Diderot, Associé au CNRS (UPRESA 7086), Paris, France

Gregory Czeremuszkin Polyplasma, Inc. , Montreal, Quebec, Canada

Hanna Dodiuk-Kenig Materials and Processes, RAFAEL, Haifa, Israel

Robert A. Hayes Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Mawson Lakes, South Australia, Australia

E. T. Kang Department of Chemical Engineering, National University of Singapore, Kent Ridge, Singapore

Scott Kempson Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Mawson Lakes, South Australia, Australia

Jolanta E. Klemberg-Sapieha Department of Engineering Physics and Materials Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada

Der-Jang Liaw Department of Chemical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, Republic, of China

Ludvik Martinu Department of Engineering Physics and Materials Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada

Isla Mathieson Department of Physics, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire, United Kingdom

Janis Matisons Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Mawson Lakes, South Australia, Australia

M. Nardin Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces(CNRS), Mulhouse, France

Koon Gee Neoh Department of Chemical Engineering, National University of Singapore, Kent Ridge, Singapore

A. J. Pedraza Department of Materials Science and Engineering, The University of Tennessee, Knoxville, Tennessee

Elena V. Pisanova Metal-Polymer Research Institute, Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus

A. Pizzi ENSTIB, University of Nancy I, Epinal, France

John Ralston Ian Wark Research Institute, University of South Australia, Mawson Lakes, South Australia, Australia

J. Schultz Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces(CNRS), Mulhouse, France

Kuang Lee Tan Department of Physics, National University of Singapore, Kent Ridge, Singapore

Tohru Uehara Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Shimane, Japan

Micheal R. Wertheimer Department of Engineering Physics and Materials Engineering, Eoole Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada

目 录

第一章 粘接理论和机理	1
第一节 引言	1
第二节 粘接机理	2
一、机械互锁理论	2
二、电子理论(也称双电层理论,或者静电理论,或者平行板电 容器理论)	3
三、弱界面层理论-界面相的概念	4
四、吸收(或热力学)理论(也称润湿和酸碱理论)	5
五、扩散理论	12
六、化学键理论	14
第三节 结论	16
参考文献	17
第二章 利用酸碱作用原理提高粘接强度	21
第一节 引言	21
第二节 酸碱相互作用的范围、特征和评价	23
一、软硬酸碱	25
二、Dragon 的 E 和 C 常数	26
三、Gutmann 授受体数目	28
四、Bogler 的 Δ_A 和 Δ_B 相互作用参数	28
第三节 酸碱作用理论在粘接方面的应用	29
一、粘接热力学功	29
二、Fowkes 和 Mostafa 方法(1978 年提出)	30
三、Van Oss, Good 和 Chaudhury 方法(1988 年提出)	31
第四节 聚合物和其他材料酸碱特性试验评价	32
一、XPS 中分子探针技术的使用	33
二、反向气相色谱(IGC)	38
第五节 酸碱相互作用的一些实际应用	44

一、分子结合力的测定.....	45
二、普通柔性聚合物(PMMA)在刚性导电聚合物(聚吡咯)上的吸附	47
三、等离子体处理聚丙烯的浸润和粘接特性.....	55
第六节 结论	62
参考文献	63
第三章 分子力学-动力学模型与粘接	68
第一节 引言	68
第二节 分子学中使用的运算法则	69
第三节 普通的颗粒-表面和颗粒-颗粒模型	71
第四节 明确的聚合物与表面之间的粘接模型	74
一、粘接、网络、粘接功、消耗粘弹能和柔顺性	79
第五节 分子体系的动力学粘接模型	89
第六节 结论	91
参考文献	92
第四章 原子显微镜方法在粘接基础研究中的应用	95
第一节 引言	95
第二节 AFM 方法论	95
一、弹簧常数偏移的常规(z 轴)校正	97
二、压力扫描仪的校正.....	98
三、负载作用力.....	99
四、胶体探针的相互作用.....	99
五、摩擦力	100
第三节 综述.....	100
一、AFM 尖端与样品之间的粘接	100
二、含有胶体探针的粘接	102
第四节 未来的研究方向.....	107
参考文献.....	107
第五章 提高粘接强度的聚合物等离子体处理方法	110
第一节 前言.....	110
一、背景	110
二、低压等离子体方法	112

第二节 等离子体与聚合物表面的反应.....	114
一、等离子体处理的物理化学效应	114
二、表面改性的表征	116
第三节 等离子体处理改善粘接性能.....	116
一、概述	116
二、聚合物与聚合物的粘接	117
三、聚合物-母体复合材料	119
四、真空沉积膜的粘接	121
第四节 等离子体来源与工业过程.....	126
一、概述	126
二、工业等离子体反应器	128
第五节 结论.....	133
参考文献.....	133
第六章 提高粘接强度的聚合物火焰处理方法.....	138
第一节 引言.....	138
第二节 燃烧过程.....	138
第三节 各种特性研究.....	140
第四节 一般性讨论.....	147
第五节 结论.....	148
参考文献.....	149
第七章 聚合物的电晕放电处理方法	150
第一节 引言.....	150
第二节 试验结果.....	151
第三节 电晕处理机理.....	155
第四节 最近的发展趋势.....	156
第五节 结论.....	158
参考文献.....	159
第八章 提高粘接强度的聚合物激光表面处理方法	161
第一节 引言.....	161
第二节 粘接的表面预处理.....	162
一、概述	162

二、预处理工艺	162
第三节 激光的类型	163
第四节 准分子激光的应用	167
第五节 胶黏剂和粘接件	169
第六节 表面测试	173
一、分析方法	173
二、测定步骤	173
第七节 最佳辐照参数	174
第八节 表面处理后的形态	175
第九节 激光处理的效果	182
第十节 与其他处理方法的比较	186
第十一节 表面激光处理的模型	186
第十二节 激光处理方法的缺陷	188
第十三节 激光处理方法的优势	188
第十四节 激光处理后的粘接使用寿命	188
第十五节 结论	189
参考文献	190
第九章 用紫外激光和低能离子提高金属膜和陶瓷基材	
的粘接强度	194
第一节 引言	194
第二节 金属膜与绝缘材料之间化学键的形成	196
第三节 分析技术和粘接强度测试技术	200
一、俄格(Auger)电子能谱	200
二、X射线和紫外光电子能谱	201
三、用表面敏感技术分析界面	202
四、粘接强度测试	204
第四节 通过界面改性提高金属-绝缘材料的粘接强度	204
一、金属沉积形成薄膜后用离子轰击和离子注入来提高粘接强度	204
二、金属沉积形成薄膜后用脉冲激光照射来提高粘接强度	205
三、薄膜沉积后激光促进粘接的机理	209
第五节 通过基材表面改性提高粘接强度	211

一、用低能离子进行表面改性	211
二、用表面分析技术研究离子轰击后金属薄膜与氧化铝基材之间的界面	213
三、用紫外激光进行表面改性	216
第六节 讨论和结论	225
参考文献	228
第十章 聚合物表面接枝共聚和接枝对粘接性能的改进	231
第一节 引言	231
第二节 表面接枝和接枝共聚	233
一、偶联反应接枝	233
二、表面接枝共聚	234
第三节 接枝改性表面的微观结构和性能	240
第四节 接枝改性表面的粘接特性	244
一、导电性聚合物涂层的粘接	244
二、接枝改性表面之间的无胶黏剂粘接	245
三、胶黏剂促进的粘接	251
第五节 结论	254
参考文献	255
第十一章 提高粘接强度的聚合物微生物表面处理方法	259
第一节 引言	259
第二节 不同微生物对聚合物的活性	259
第三节 生物改性效率对聚合物性能的影响	260
第四节 控制微生物作用的影响因素	261
第五节 微生物引起聚合物表面微观结构和化学结构的变化	262
第六节 微生物处理对聚合物强度的影响	268
第七节 用生化处理来提高聚合物表面的粘接能力	270
第八节 结论	275
参考文献	275
第十二章 附着在玻璃纤维上的硅烷	277
第一节 引言	277
第二节 界面剂-两类硅烷的发展史	279

第三节	玻璃纤维上浆剂与许多组分的发展史.....	282
第四节	玻璃表面-复杂的基材	285
第五节	玻璃表面的上浆剂吸附——复杂现象的平衡观.....	291
第六节	仪器技术——不同方法提供清晰的图像.....	294
第七节	实例——一种硅烷和一种硅氧烷.....	296
第八节	玻璃上浆剂.....	302
参考文献		303