



# 接著劑的原理



吳文政／南寶樹脂

隨著科學技術的發展，科學帶給我們日常生活的便利是無所不在的，舉凡衣食住行育樂及未知世界的探究皆是。這些都是長久以來無數人們辛勞代價所換取的，它們都運用到無數的知識與技術。

「接著」，今天的主題亦然，它是一種能讓兩種相同或不同的材質結合在一起的專門技術，其中運用到材料科學、高分子有機化學、界面科學及相關的加工處理技術，是一門既古老又新穎的科學技術，在此筆者姑且稱之為接著工藝也不為過，因為它不僅是一種技術更是一门藝術。

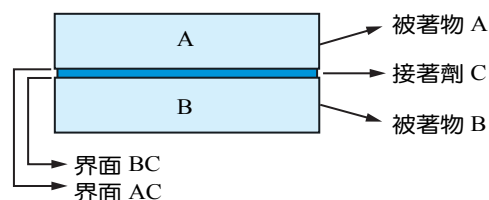
因此本篇中將先約略說明「接著劑」這個媒介物，次第說明「接著」之意，最後再詳細介紹其間運用到的「接著原理」。我想接著不難，接著是一種饒富趣味自然現象的觀察與體現，敬請各位讀者不吝來信指正。

## 何謂「接著劑」

### 一、定義

1. ASTM(American Society for Testing and Materials)定義：能利用對各種材料表面的附著力量而使「相同」或「不相同」的材料結合在一起的物質，我們稱之為「接著劑」。
2. CNS5345(Chinese National Standards)定義：可使「兩界面」互相黏著之物質稱為「接著劑」。

因此接著劑(C)的功用在於結合兩個分離的材料被著物(A及B)，如圖一中可知接著劑即是兩被著體間結合在一起的媒介物，用量雖占極少的比例卻可收到極大的效益。



▲圖一 接著劑

接著過程中，接著劑會經歷三個過程：

液態（膠水）→濕潤（材質）→固態（膠合層）這就是一般所謂的膠水固化 (setting) 過程。固化約有下列三種方式：

1. 溶劑揮發方式：如溶劑溶液型膠水 (Solvent-solution type adhesive) 的溶劑揮發固化；
2. 聚合反應方式：環氧樹脂 (Epoxy) 硬化劑對主劑的架橋 (Cross-linking) 反應固化；
3. 冷卻固化方式：熱可塑性 (thermoplastic) 高分子如熱熔膠 (Hot melt adhesive) 的固化。

### 二、用途

接著劑發展至今對工業發展及民生消費有著相當多的貢獻，用途廣泛居功厥偉，在不同工業、不同應用細項，有不同的接著劑，整理如表一。此外，其他應用的種類還有：紙管工業、貼合工業、膠帶、植毛加工、DIY 及其他民生工業...等。



表一 各類接著劑類別及應用範圍

工業別	應用細項	接著劑類別
木材工業	家具、合板、木心板及建築裝潢	尿醛、酚醛、橡膠系、環氧樹脂、PVAc...
航空工業	飛機蒙皮與框架黏貼、組織蜂窩、直升機螺旋槳葉片	結構型接著劑（酚醛-縮醛類）
宇航工業	人造衛星、宇宙飛船中的組織蜂窩、太陽能電池、隔熱材料等的黏貼	高性能接著劑（改良型的環氧樹脂、酚醛及PU）
汽車工業	車體結構、內襯材料、隔熱、座椅及來令片	橡膠型接著劑（氯丁橡膠系）
機（車）床工業	砂輪、拋光布輪	熱固型接著劑（酚醛系）
電子電器工業	印刷電路板零件之黏接、磁片（帶）、絕緣、封裝	變性環氧樹脂、酚醛、有機矽膠
製鞋業	鞋子底、面及各種配件黏接	橡膠系、水、油性 PU
醫學	骨折連接、牙齒修補、破損皮膚組織連接	丙烯酸酯聚合物或單體

### 三、相關名詞解釋

#### 1. 接著劑的其他名稱 (adhesive)

前面提過，不管是 ASTM 或 CNS5345 的定義，能將兩種分離材質加以連結或結合的物質都可稱作接著劑，其種類繁多，名稱亦然。古稱「糊」或「膠」，現在亦有稱為「黏著劑」或「膠著劑」，也有人稱「接合劑」、「結合劑」或「黏接劑」...等等。英文名稱則以 adhesive, bond, binder, cement, glue（動物膠），gum（植物膠），paste（澱粉糊）較為常見。

#### 2. 被著體 (adherent)：接著劑塗布的標的物。

3. 接著作用 (adhesion 界面結合狀態)：兩被著物其界面藉由與接著劑的相互作用而產生的結合現象。

4. 內聚作用 (cohesion 物質內部結合狀態)：被著物或接著劑本身其分子結構向內凝集的現象。

5. 熱可塑性 (thermoplastic) 及熱硬化性 (thermosetting)：高分子對溫度變化有一定的關係，如果硬化後遇熱會再回復黏性或形狀者，我們稱之為具熱可塑性材質（如 PP, PE）；如果遇熱不變形或回黏者，則為熱硬

化性樹脂（如環氧樹脂，尿素甲醛樹脂）。

6. 硬化或固化 (setting or curing)：接著力形成的必要因素。膠合層必定要為固態時力量才能展現！

### 何謂「接著」

通過接著劑的黏接，使兩被著體表面連結在一起的過程與現象，稱為接著。其過程簡單的說就是「接」與「著」兩個字與兩個步驟：

1. 接 → 潤溼 (wetting) → 接著的第一步
2. 著 → 接著力產生

因此，「接」是一種方法，「著」才是我們的目的！這裡先闡明接著力的區別，潤溼部分則於後面章節詳加論述。

#### 一、接著力的產生

接著劑與被著物表面之間，藉由界面相互吸引和連接作用的力，稱為「接著力」。接著是一個複雜的物理、化學過程，故其來源是多方面的。主要可分為 1.化學鍵、2.分子間的作用力、3.界面靜電引力及機械作用力。就來源、釋義及存在區域各分別說明如下：



### 1. 化學鍵結力

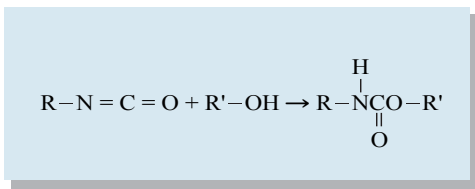
來源	釋義	存在區域	
化學鍵結 (主價鍵) → 鍵能最強 (註1及註2)	離子鍵結	帶正電荷的正離子和帶負電荷的負離子之間的相互作用力。	某些無機接著劑與無機材料表面之間的界面區內。
	共價鍵結 (一次結合)	兩個原子之間經由共用電子對連接的作用力 (3~4)*10 <sup>-4</sup> dyne/cm。	1. 絕大多數有機化合物的分子結構。 2. 兩帶有化學活性基團的接著劑分子。
	金屬鍵結	金屬正離子間電子的自由運動產生的連接力。	1. 金屬原子透過此連接成金屬晶體。 2. 金屬鍵作用與接著過程關係不大。

2. 分子間的作用力 (其中配向力, 誘發力及分散力三者合稱為凡得瓦爾力(van der Waals), 屬於二次結合力)

來源	釋義	存在區域	
分子間的作用力 (次價鍵力) → 接著力最主要來源 (註3及註4)	配向(取向)力 (orientation)	極性分子永久偶極之間產生的引力。	1. 配向力與分子偶極矩的平方成正比。 2. 分子極性愈大, 分子間距離愈近, 配向力就愈大。但溫度愈高配向力愈弱。
	誘發(誘導)力 (induct force)	分子固有偶極和誘導偶極之間的靜電引力。	1. 誘發力與極性分子偶極矩的平方成正比。 2. 大小與溫度無關。
	分散(色散)力 (dispersion force)	分子分散作用產生的引力。	1. 分散作用: 分子內電子對原子核的瞬間不對稱狀態。 2. 大小與溫度無關, 另高分子物質的分散力較強。
	氫鍵力	氫鍵作用產生的作用力。	1. 原子陰電性愈大氫鍵愈強。 2. 纖維素、蛋白質、PVA、Polyamide 等高分子物質。

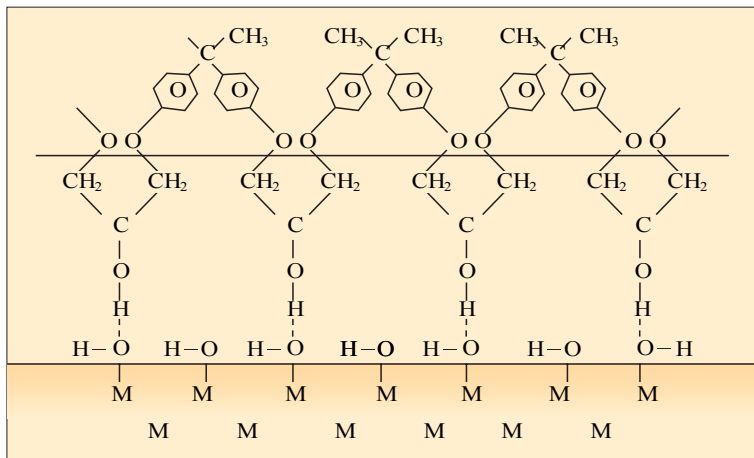
離子鍵	140~250
共價鍵	15~170
金屬鍵	27~83

註 1. 主價鍵的鍵能 (仟卡/莫耳)



NCO 官能基形成化學鍵的共價鍵結

註 2. 化學鍵結示意圖 (polyurethane 的鍵結)



註 4. 環氧樹脂和金屬之間的氫鍵示意圖

結合力	距離 (Å)	結合能(kca/mol)
一次結合	1~2	50~200
二次結合	3~5	1~5
氫鍵	2~3	5~10

註 3. 結合力的距離與強度

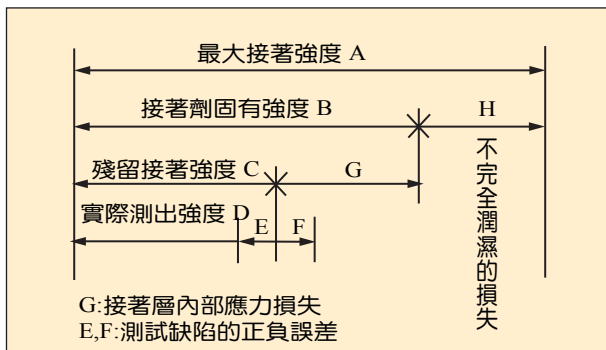


### 3. 界面靜電引力及機械作用力

來源	釋義	存在區域
界面靜電引力	1.金屬與非金屬材料（包括高分子接著劑）密切接觸時，界面兩側產生接觸電勢，並形成雙電層產生靜電引力。 2.除金屬、非金屬外，一切具有電子供給體和電子接受體性質的兩種物質接觸時都有可能產生。	
機械作用力	1.並非產生接著力主要的因素，而是增加接著效果的一種方法。 2.本質是摩擦力。	

#### 二、接著力的損耗

理論上，不可能得到真正的接著力！如圖二所示，一個接著場合實際測得的接著力，D、往往是最大接著強度，A、東扣西減所扣除如不完全潤溼的損失，H及接著層內部應力損失所剩下的強度。



▲圖二 接著強度的損耗

#### 接著原理

##### 一、接著學說的發展

近代科學發展對接著現象提供了諸多的學說與解釋，最為著名的接著機制學說有下列四種：

1. 機械投錨說(mechanical & anchor theory)
2. 吸附理論說(adsorption theory)：De Bruyne 及 McLaren 所提出
3. 靜電理論說(electrostatic theory)：蘇俄 Deryaguin 提倡
4. 擴散理論說(diffusion theory)：蘇俄 Voyutskii 發表

這些學說的提出人及看法都有其產生的時代背景，簡要整理如下表：

年代	提出人	學說或論點
19世紀以前	牛頓	有些物質能以強吸引力構成相互黏接的基點
19世紀	楊格	楊氏公式（表面張力的研究）
	杜普雷	古典熱力學黏附理論（表面張力與黏附功的關係研究）
20世紀40年代	庫柏	潤溼的概念（研究殺蟲劑液體在植物葉子上分布的情況）
		吸附、靜電及擴散三種理論
20世紀結束前		界面化學及破壞理論
21世紀開始		奈米科技新發現

##### 二、接著學說原理分述

以下我們除分述各個主要學說外，並將述及界面性質上最為重要的現象－「潤溼」(wetting)。上段曾提過，潤溼是接著的第一步，另也提到固化三步驟，就是須在液態下才可潤溼材質並進而硬化，可見潤溼之於接著是何等重要！這也就是為何接著劑於塗刷（布）時一定要為液態的原因了。那何謂潤溼？如何應用？影響因素又有哪些呢？

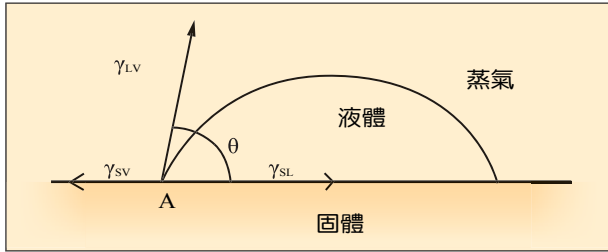
###### 1. 潤溼的定義

潤溼就是液體／固體（接著劑／被著體）界面間產生某種吸引力的程度或狀態。潤溼狀態的好壞可由液滴對固體表面的接觸角 $\theta$  (contact angle) 的大小反映出來。 $\theta$  角越小表示液／固界面間的吸引力越大，潤溼效果越好。

###### 2. 潤溼模型

如圖三所示，這個潤溼模型圖，vapor 表氣（體）相，一滴液體 (liquid) 滴下附著於固體 (solid) 之上並已處於一平衡狀態，此時原點 A 不動，由 A 點延液緣作一切線可得接觸角 $\theta$ ，此時得知：





▲圖三 潤溼模型

(1) 液體本身的表面張力為  $\gamma_L$ ，固體材料則為表面自由能  $\gamma_s$ ，它一般難以測定，但我們可以液/固相間的臨界表面張力  $\gamma_c$  (critical surface tension) 加以代替，而氣體表面張力  $\gamma_v$  則小到可忽略不計。

(2) 三個相皆同時存在，相與相間各產生臨界的表面張力  $\gamma_{LV}$ ， $\gamma_{SV}$  及  $\gamma_{SL}$ ，其分別代表：

$\gamma_{LV}$  為液體/氣體間的界面張力

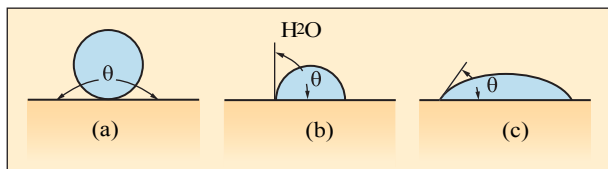
$\gamma_{SV}$  為固體/氣體間的界面張力

$\gamma_{SL}$  為固體/液體間的界面張力

從上面我們可得到兩個結論：

a. 固體是「低表面自由能」時，界面區液體分子有「向內縮的張力」，此時液體內聚力大於界面張力，液滴呈球狀，是為「非潤溼狀態」，如圖四(a)。

b. 固體是「高表面自由能」時，界面區液體分子有「被吸附於固體的壓力」，此時界面間張力大於液體內聚力，液滴扁平，是為「潤溼狀態」，如圖四(c)。故圖四(b)可說是「半潤溼狀態」。



▲圖四 潤溼效果示意圖

### 3. 接觸角演算

(1) 楊氏平衡定律 (Young equation)：

依照楊氏的研究結果，他認為固/氣界面間的

界面張力  $\gamma_{SV}$ ，應該是  $\gamma_{LV}$  乘上  $\cos\theta$  後加上  $\gamma_{SL}$  的合力，以數學式表示如下：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL}$$

若  $\gamma_{SV} > \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL}$  表示液面擴張，潤溼效果良好之意，若  $\gamma_{SV} < \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL}$  表示液面縮小，潤溼效果不佳之意。

(2) 杜普雷氏公式 (Dupre equation)：

杜普雷氏更提出  $W_a$  (Work of Adhesion) 接著功的概念，依下可求得接著之功：

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$$

因  $\gamma_{SV} + \gamma_{LV}$  的和為一定， $\gamma_{SL}$  愈小， $W_a$  就愈大，接著力也愈好。

(3) 整合兩氏的結論我們可由上兩式求得：

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta)$$

所以當完全潤溼時  $\theta = 0$ ， $\cos\theta = 1$ ， $W_a = 2\gamma_{LV}$ ，就可得到最大的接著效果了。

### 4. 潤溼的影響因素

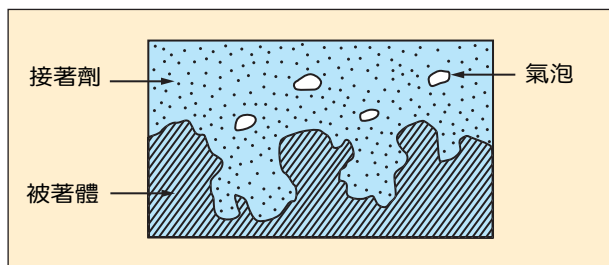
- (1) 表面清潔度：清潔度越高潤溼效果佳。
- (2) 表面吸水狀態：表面有吸著水時潤溼效果降低。
- (3) 材質表面狀態：如金屬表面有氧化情況時較差。
- (4) 固體表面自由能的高低：自由能高時較佳。
- (5) 固/液 SP 值（溶解度參數值）間的關係：一般固體 SP 值越大潤溼效果越好，如下表所示：

塑膠種類	SP (溶解度參數)	$\theta$ 角度
乙醯纖維素	11.35	53
聚醋酸乙烯	9.4	63
聚氯乙烯	9.55	68
丁氯橡膠	9.4	73
聚苯乙烯	9.15	78
聚乙烯	8.1	81
聚異丁烯	7.7	91
特夫綸	6.2	104



### 5. 機械投錨（釘著）理論

從圖五中應該很容易瞭解甚麼是機械投錨。基本上當膠水還在液態時會滲入材質表面的孔隙，固化後即如同錨或釘子將孔隙間予以勾（釘）住而產生接著力，其因類似釘子之作用所以也有人稱為釘著理論。



▲圖五 機械投錨示意圖

### 6. 吸附理論

De Bruyne 及 McLaren 於 1940 年代末期提出吸附理論，其論點為接著力主要來源是黏接體系的分子作用力。接著劑-被著物表面的接著力與「吸附力」具有某種相同的性質。接著過程中依其解釋有兩個過程：第一階段是液體接著劑分子藉熱布朗運動向被黏物表面擴散，而第二階段是吸附力的產生（當膠黏劑與被黏物兩種分子間距達  $10 \sim 5\text{\AA}$  即產生）。

此理論能正確的將接著現象與分子間作用力聯繫起來，但過分強調接著力與接著劑極性間的關係，而無法解釋非極性聚合物能牢固黏著的現象。吸附力（即分子間作用力）是提供黏接力的普遍存在因素，但並非是唯一的因素。

### 7. 靜電理論

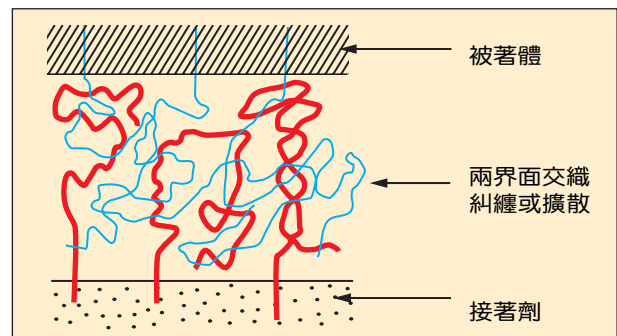
由蘇聯 Deryaguin 提倡，其論點為當膠黏劑-被著物體系是一種電子的接受體-供給體的組合形式時，由於電子從「供給體相」轉移到「接受體相」，在界面區兩側形成了「雙電層」，雙電層電荷的性質相反，從而產生了「靜電引力」。

靜電作用僅存在於能夠形成雙電層的黏接體系，因此不具普遍性。故靜電力雖然確實存在於

某些特殊的場合，但絕不是接著的主要因素。

### 8. 擴散理論

由蘇俄 Voyutskii 發表，其論點為兩種高分子聚合物在具有「相容性」的前提下，當它們相互緊密接觸時，由於分子的「布朗運動」或「鏈段的擺動」產生「相互擴散」的現象。見圖六所示。



▲圖六 擴散示意圖

它是穿越接著劑及被黏物的界面「交織」進行的，擴散的結果導致界面的消失和過渡區的產生。溶解度參數值相差越小接著力越高，適當降低分子量可提高黏接效果（提高擴散係數），擴散作用亦受分子結構型態、接觸時間及溫度的影響。

擴散理論雖可解釋聚合物的自黏現象，但對不同聚合物間的黏接是否存在穿越界面的擴散過程仍待研究。

## 結論

由以上論述可知，接著之良窳與接著劑和被著體間的種種狀態有關，其影響因素繁多，應用的原理也不一樣，常常是數種原理同時存在於一個接著體系裡面，例如機械投錨常伴隨其他機制存在。但總的來說，要做好接著不外要考量到下列幾點：1.有良好的潤溼，液／固界面間才有良好吸引力的產生，2.接著劑表面張力要低於被著體的臨界面張力，這樣才能充分潤溼及塗布，3.WBL 弱界面層 (weak boundary layer) 須加移除或補強。