

科研与开发

氨基硅烷偶联剂对铝板/聚丙烯粘接件 拉伸剪切变形的影响

陈明安,李慧中,谢玄,张新明,刘楚明,周海涛
(中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙 410083)

摘要:研究了不同浓度 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷(γ -APS)乙醇溶液处理铝板/聚丙烯粘接试样的拉伸剪切断面形貌和力-位移曲线特征,分析了 γ -APS 的作用。不用 γ -APS 处理铝板时,拉伸剪切断面上塑料经历了较为剧烈的塑性流动,但 γ 晶降低了塑料的强度和韧性及其整体协调变形能力,最大载荷时变形位移仅为 0.13mm。经过 γ -APS 处理后,最大载荷时变形位移明显增大, γ -APS 在溶液中的体积分数为 3% 时达到最大值 0.63 mm,断面上塑料因拉伸剪切而形成与剪切方向基本平行的薄片状,这表明 γ -APS 在马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)的基础上起到了明显的界面改性作用。

关键词:硅烷偶联剂;铝板;聚丙烯;粘接;断面

中图分类号:TQ325.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)07-0027-03

Influence of amino silane coupling agent on lap shear deformation of adhesioned aluminum sheet/polypropylene

CHEN Ming-an, LI Hui-zhong, XIE Xuan, ZHANG Xin-ming, LIU Chu-ming, ZHOU Hai-tao
(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The features of the shear fracture surfaces and the load-displacement curves of adhesion bonded aluminum sheet / polypropylene(PP) have been examined which was pretreated by different contents of γ -aminopropyltriethoxysilane (γ -APS) solution. The formation of these features and the role of γ -APS are analysed. It is shown that the displacement at the maximum load is small with 0.13mm for the aluminum sheets without pretreatment by γ -APS, which is ascribed to decrease of strength and ductility as well as deformation compatibility of plastics due to formation of small amount of γ phase in PP. As for the aluminum sheets pretreated by γ -APS the displacements at the maximum load increase obviously, and the maximum displacement of 0.63 mm is achieved at 3% of γ -APS solution. On the fracture surface the plastics are deformed into pieces almost parallel to the shear direction. This indicates that γ -APS shows obvious interfacial modification on the basis of improvement of maleic anhydride grafted polypropylene.

Key words: silane coupling agent; aluminum sheet; polypropylene; adhesion; fracture surface

将铝合金、热塑性塑料复合为一体制备成塑料/铝合金的层状结构复合材料,将可能获得单一材料无法比拟的优异的综合性能,如质量轻、隔热保温、消音减振等,这种结构材料在汽车工业、航天航空和武器装备等领域具有广阔应用前景^[1-6]。聚丙烯(PP)具有优良的综合性能,同时还是一种优秀的防腐涂料材料^[7-8]。对于 PP/铝合金层状结构复合体系,界面结合强度及其传递应力的能力尤为重要,但 PP 与铝材表面在极性、化学组成上存在较大差异,相容性差,从而难以与铝材表面形成较强的界面粘接力,为此研究者将马来酸酐接枝聚丙烯混入 PP 中,借助于极性单体与经过表面处理的铝材表面物质形成化学键结合界面^[9-10]。多数硅烷偶联剂既

能与铝表面形成 M—O—Si 共价键,也能与聚合物发生化学作用或形成互穿网络结构,能将 2 种材料有机地结合起来,且无环境污染^[11-13]。笔者采用不同浓度的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷偶联剂(γ -APS)的乙醇溶液对铝板进行表面处理,进行了铝板/聚丙烯粘接试样的拉伸剪切试验,获得了力-位移曲线,用扫描电镜观察分析了拉伸剪切断面形貌特征,并对 γ -APS 在反应中的作用作了分析。

1 实验方法

1.1 实验材料

厚度 1.8 mm 半硬状态的纯铝板 L3,丹阳铝厂; γ -APS, KH-550,上海耀华玻璃厂;PP, HM-045,岳阳

收稿日期:2005-05-20

基金项目:湖南省自然科学基金资助重点项目(04JJ20008)

作者简介:陈明安(1964-),男,博士,教授,主要从事材料加工方面的研究,ma-chen@mail.csu.edu.cn。

石化总厂;马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH),接枝率1.0%~1.2%,熔融指数(MI)为20 g/10 min,北京普利宏斌化工材料公司。 γ -APS在使用前配成乙醇溶液,体积分数分别是0.1%、0.2%、0.5%、1%、3%、6%和10%。溶液配制在连续搅拌状态下进行,时间为30 min。聚丙烯配方为80%质量分数的PP和20%质量分数的PP-g-MAH,采用一定的方法将PP与PP-g-MAH混匀。

1.2 试样制备

铝板表面处理主要程序:沸水煮→水冲洗→丙酮清洗→砂纸打磨→丙酮清洗→ γ -APS乙醇溶液浸泡处理110℃烘烤30 min。将上述聚丙烯与经过表面处理的铝板放在220℃下处理10 min,然后空冷至室温得试样。用氢氧化钠溶液溶解部分粘接试样铝片(温度低于25℃),即得X射线衍射分析(XRD)样品。

1.3 试样测试

XRD使用D-5000型X射线衍射仪(德国Siemens公司),管电压35 kV,管电流42 mA,石墨单色器滤光Cu靶辐射,扫描时间步长0.5 s,角步距0.03°,2 θ 值为10°~25°。

所有粘接试样按ASTM D1002-72测试标准制备,用WDW-100微电子试验机(上海华龙测试仪器公司)进行粘接试样的拉伸剪切测试,记录载荷-位移曲线,夹头移动速度均为1 mm/min。

对拉伸剪切测试后的铝板断面喷金粉,用JSM-5600LV(日立)扫描电镜观察拉伸剪切断面。

2 结果分析与讨论

图1为铝板未经过 γ -APS处理时拉伸剪切破坏断面的形貌。由图1(a)可见,断面上均为塑料的断面,塑料向上发生了剧烈的塑性流动。图1(b)为图1(a)中塑料断面形貌的局部高倍像。由图可见塑料断裂前被向上方拉成薄片状,且薄片上存在长轴沿上下方向的椭圆形孔。

图2、图3、图4分别给出了铝板经过0.2%、0.5%、3% γ -APS(指溶液中的 γ -APS体积分数,下同)处理后拉伸剪切破坏断面的形貌。由图2(a)、图3(a)和图4(a)可见,断面上塑料均发生了剧烈的向下方向的塑性流动。图2(b)、图3(b)和图4(b)分别为图2(a)、图3(a)和图4(a)中塑料断面形貌的局部高倍像,可见塑料断裂前被向下方拉成薄片状,并且拉伸剪切破坏前,断面上塑料也经历了剧烈的塑性流动。但图2、图3和图4的形貌明显不同于图1的。图2、图3和图4中断面上因拉伸剪切而形成的

薄片状和纤维状塑料与剪切方向的夹角很小,且图2(a)、图3(a)和图4(a)中断面上塑料塑性变形形成的薄片状和纤维状呈现一定的规律性。相对而言,图1中塑料断面上薄片状和纤维状塑料与剪切方向的夹角大,断面的凹凸不平度也更明显,与图2(b)、图3(b)和图4(b)中成片的薄片状类似的结构很少。这表明铝板经过 γ -APS处理后粘接塑料具有更好的整体变形协调性。此外,比较图4(b)和图2(b)、图3(b)可见,图4(b)中粘接塑料在拉伸剪切过程中经受了更为剧烈的塑性变形。

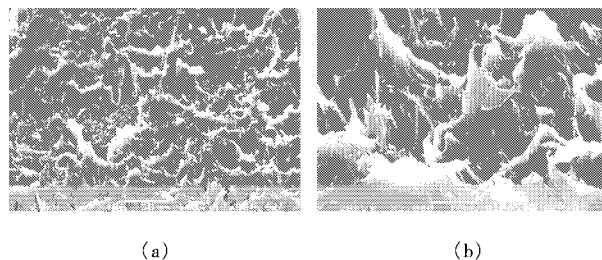


图1 0% γ -APS处理时拉伸剪切破坏面形貌
(拉剪方向朝上)

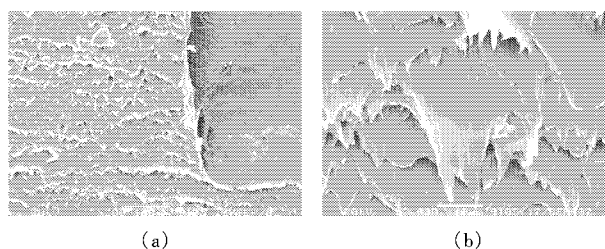


图2 0.2% γ -APS处理时拉伸剪切破坏面形貌
(拉剪方向朝下)

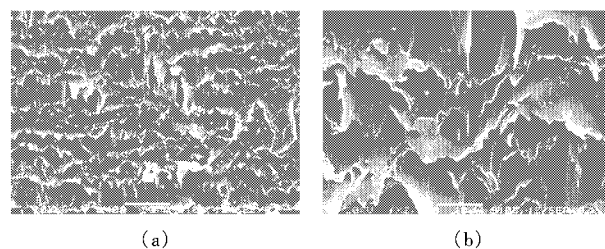


图3 0.5% γ -APS处理时拉伸剪切破坏面形貌
(拉剪方向朝下)

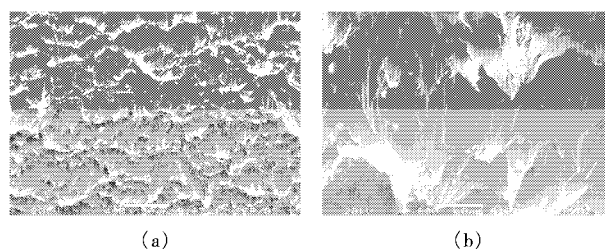
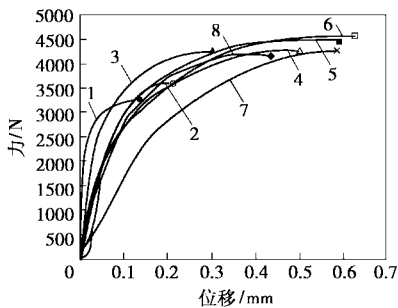


图4 3% γ -APS处理时拉伸剪切破坏面形貌
(拉剪方向朝下)

图5给出了不同 γ -APS浓度时粘接界面拉伸剪切的力-位移关系。由图可见当 γ -APS浓度为零时,拉伸剪切过程中载荷到达最大值时粘接塑料的总变形位移仅为0.13 mm,塑性变形小,这表明图1中断面上塑料的剧烈塑性变形主要是在载荷由最大值往下降低以及断裂过程中形成的。当溶液中 γ -APS体积分数大于0.2%后,载荷到达最大值时粘接塑料的总变形位移明显提高,达到0.3 mm;当 γ -APS体积分数为3%时,载荷到达最大值时粘接塑料的总变形位移增大到最大值0.63 mm,这表明载荷到达最大值时粘接塑料发生了明显的大塑性变形。这些与图2、图3和图4的断面形貌一致。 γ -APS体积分数继续增大时,载荷到达最大值时粘接塑料的总变形位移反而减小,但也明显大于不用 γ -APS处理铝板表面时的0.13 mm。



γ -APS 在溶液中的体积分数:1—0;2—0.1%;3—0.2%;
4—0.5%;5—1%;6—3%;7—6%;8—10%

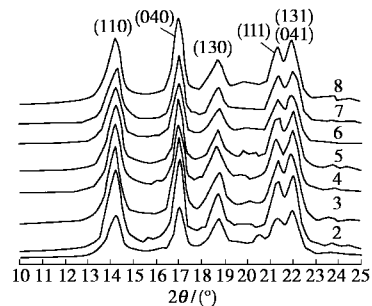
图5 不同 γ -APS浓度时粘接界面拉伸剪切的力-位移关系

不用 γ -APS处理铝板表面时,拉伸剪切破坏断面上覆盖着经过塑性变形的塑料。这是因为在此种条件下,经过脱脂、砂纸打磨、丙酮清洗等表面处理工序后,铝板表面有羟基($-\text{OH}$)和 Al_2O_3 , Al^{3+} 具有空轨道,而添加到PP中的PP-g-MAH分子链上的酸酐基团($-\text{COOCO}-$)以及水解形成的羧基($-\text{COOH}$)中的含氧原子带有孤对电子。根据酸碱电子理论,由氧原子提供孤对电子, Al^{3+} 接受氧原子提供的孤对电子而在两者间发生反应形成键能高的配位键作用力^[10]。用 γ -APS处理铝板表面后,它与铝板表面 Al_2O_3 及其水合物形成了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键,铝板表面上朝外取向的基团为 $-\text{NH}_2$ ^[12]。正是由于铝板表面 $-\text{NH}_2$ 与PP-g-MAH的酸酐基团及其水解形成的羧基的化学配位作用使铝板表面与塑料在粘接界面上形成了较强的作用力,因而能够承受剧烈塑性变形。

文献[13]给出了不同浓度的 γ -APS处理后铝板表面上膜的厚度,显然铝板表面上膜的厚度随着

γ -APS乙醇溶液浓度的增大而增加。即使溶液中 γ -APS体积分数只有0.1%和0.2%,形成的膜的厚度也远远大于单分子层厚度。这表明一定厚度的 γ -APS膜对于获得好的粘接效果是必需也是有利的。界面粘接性能随着 γ -APS浓度增加而增大,但当 γ -APS体积分数大于3%后,铝板表面上 γ -APS膜的厚度太大,那些以物理吸附方式存在于铝板表面上的 γ -APS趋于单独相形式^[13-14]。由于其本体强度远低于聚丙烯,因此将在粘接界面形成一个弱界面层,从而导致界面粘接性能下降。

塑料的结晶度和晶体类型也会影响铝板/聚丙烯的粘接性能。聚丙烯结晶主要有 α 晶、 β 晶和 γ 晶3种晶型^[15], β 晶型抗冲击强度、韧性高于 α 晶型的, γ 晶型韧性低是由于塑料内低分子质量的物质所引起的。图6给出了用不同浓度 γ -APS乙醇溶液对铝板进行表面处理后的塑料粘接面的广角X射线衍射(WAXD)曲线。可见在所有条件下都有明显的 14.23° (110)、 17.02° (040)、 18.7° (130)、 21.31° (111)和 21.97° ($\bar{1}31$)、(041)晶面反射。不用 γ -APS处理铝板时(即 γ -APS浓度为0%), 20.5° 附近出现了明显的 γ 晶型,它对应于 γ 晶型的(130)、($\bar{1}40$)晶面。这表明此时除了形成 α 晶型外,还形成了少量的 γ 晶型。用 γ -APS乙醇溶液处理铝板表面后,塑料为 α 晶型,基本没有其他晶型结构存在; γ -APS乙醇溶液浓度中 γ -APS体积分数由0.1%至10%时结晶度依次为72.4%、72.6%、72.6%、69.3%、67.5%、70.6%和69.7%。 γ -APS质量分数为3%时,结晶度(67.5%)明显低于其他情形。不用 γ -APS处理铝板时结晶度为69.7%,但低分子质量物质的 γ 晶大大降低了塑料的强度和韧性,也大大降低了塑料塑性变形过程中的整体协调变形能力。



1—0;2—0.1%;3—0.2%;4—0.5%;5—1%;6—3%;
7—6%;8—10%

图6 不同 γ -APS体积分数时塑料粘接面的WAXD谱线

通过 TBOT 的水解制得,制备条件与 SG 催化剂的相同。

DP 催化剂的制备:在 60℃、搅拌条件下,将 0.25 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液逐滴加入含有 PdCl₂ 和 TiO₂ 粉末的悬浮液中,当溶液的 pH 值达到 10 时停止滴加,继续搅拌老化 3 h。所得悬浮液用去离子水过滤洗涤数次至无 Cl⁻,将得到的沉淀在 120℃ 干燥过夜。

Imp 催化剂的制备:用一定量的 PdCl₂ 溶液浸渍 TiO₂ 载体,120℃ 干燥过夜。所有催化剂在 500℃ 下焙烧 2 h,使用前在 500℃ 下通氢气还原 3 h。

1.2 催化剂的性能测试

催化剂的性能测试在 150 mL 不锈钢反应釜中进行。将 40 mmol 顺酐、0.5 g 催化剂和 10 mL 乙醇投入釜中,密闭后充放氢气 5 次以除去釜中的空气。加压到 3 MPa 后开始加热至 240℃,压力稳定后开始搅拌。反应结束后产物用 Shimadzu GC-Mini 3 型色谱仪进行分析(SE-54 毛细管色谱柱,柱温 60 ~ 190℃,程序升温,FID 检测)。

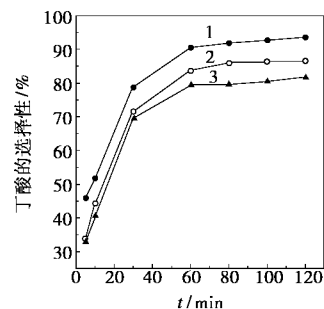
1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)实验在日本 D/MAX-RD 粉末衍射仪上进行,Cu K_α 射线,管压 50 kV,管流 80 mA;采用美国 Micromeritics ASAP2010 自动吸附仪在液氮温度下测定催化剂的吸附等温线,据此计算孔结构参数。采用 JSM-5600LV Kevex 透射电镜(TEM)来观

测催化剂活性组分的分散度和粒径;利用 PHI 550 X 射线光电子能谱仪(XPS)来考察该制备方法对 Pd 电子结合能的影响;程序升温还原(TPR)测试在自制的装置上进行,50 mg 催化剂,10% H₂/Ar,流速 10 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 制备方法对催化剂性能的影响



1—SG;2—DP;3—Imp

图1 丁酸的选择性在3种催化剂上随反应时间变化的曲线

图1为丁酸的选择性在SG、DP和Imp催化剂上随反应时间变化的曲线,反应条件为压力3 MPa、温度240℃。随着反应开始釜内压力急剧下降,5 min后在3种催化剂上顺酐的转化率都达到了100%,而丁酸的选择性则小于50%。当反应进行了50 min后,丁酸的选择性达到了90%左右。反应结束后在

(上接第29页)

3 结语

PP-g-MAH 含量为 20% 时,不用 γ -APS 处理铝板表面时,低分子质量物质的 γ 晶大大降低了塑料的强度和韧性以及塑料的整体协调变形能力,最大载荷时变形位移仅为 0.13 mm。经过 γ -APS 处理后,最大载荷时粘接剪切变形位移明显增大, γ -APS 在溶液中的质量分数为 3% 时达到最大值 0.63 mm。这表明 γ -APS 在 PP-g-MAH 的基础上起到了明显的进一步的界面改性作用。但 γ -APS 浓度继续增大时,在塑料与铝板表面之间形成了 γ -APS 的弱界面层,最大载荷时变形位移反而下降。经过 γ -APS 处理后,断面上塑料在拉伸剪切过程中形成了与剪切方向基本平行的薄片状。

参考文献

[1] Delmonte J. Metal/polymer composites[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

[2] Karlsson K F, Astron B T. [J]. Composites, 1997, 28A: 97 - 111.
 [3] Kim J K, Yu T X. [J]. J Mater Processing Tech, 1997, 63: 33 - 42.
 [4] Gobessi M, Arnold W. [J]. SAE Trans, 1998, 107: 914 - 930.
 [5] Veenstra E W. [J]. Automotive Engineering, 1993, 5: 31 - 35.
 [6] Langerak N A, Kragtwijk S P. [J]. Automotive Engineering, 1998, 10: 106 - 110.
 [7] Nivedita S S, Malshe V C. [J]. Prog in Org Coat, 2004, 50(1): 28 - 39.
 [8] Guidetti G P, Rigosi G L, Marzola R. [J]. Prog in Org Coat, 1996, 27 (1 - 4): 79 - 85.
 [9] Lin Chi-wen. [J]. J Mater Sci Lett, 1993, 12: 612 - 614.
 [10] 陈明安, 张新明, 李慧中. [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(9): 1471 - 1476.
 [11] Oosting R. Toward a new durable and environmentally compliant adhesive bonding process for aluminium alloys[D]. Delft: Delft University, 1995.
 [12] Ogarev V A, Selector S I. [J]. Prog in Org Coat, 1992, 20(2): 135 - 187.
 [13] Plueddemann E P. Silane coupling agents[M]. New York: Plenum Press, 1991.
 [14] Sung N H, Kaul A, Chin I, et al. [J]. Poly Eng Sci, 1982, 22(10): 637 - 644.
 [15] 吴人洁. 现代分析技术在高聚合物中的应用[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987. ■