

文章编号: 1004 - 0609(2004) 09 - 1471 - 06

马来酸酐接枝聚丙烯对 铝薄板/聚丙烯界面粘接强度的影响^①

陈明安, 张新明, 李慧中

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了在砂纸打磨、硅烷偶联剂处理铝板表面两种条件下, 马来酸酐接枝聚丙烯(MPP) 含量对铝薄板/聚丙烯界面粘接剪切强度的影响。聚丙烯中不含 MPP 时, 粘接剪切强度分别为 3.44 和 4.57 MPa; 添加 MPP 后, MPP 的酸酐基团及其水解形成的羧基与铝板表面羟基、 Al^{3+} 发生界面化学反应, 粘接强度得以大幅提高。MPP 含量为 20% 时, 粘接强度分别达到最大值 10.30 和 10.64 MPa。MPP 含量继续增大时, 在铝板表面形成较低分子量 MPP 的聚集区, 且该区与 MPP 贫乏区之间的分子链缠结作用弱, 导致铝板/聚丙烯的界面粘接强度随 MPP 含量增加而下降。

关键词: 铝薄板; 聚丙烯; 马来酸酐接枝聚丙烯; 界面; 粘接强度

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

Influence of maleic anhydride grafted polypropylene on shear strength of adhesion bonded aluminum sheet/ polypropylene/ aluminum sheet

CHEN Ming-an, ZHANG Xin-ming, LI Hui-zhong

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of amount of maleic anhydride grafted polypropylene(MPP) in copolymer of polypropylene(PP) and MPP on shear strength of adhesion bonded aluminum sheet/ polypropylene/ aluminum sheet was investigated under surface pretreatments of Al sheet by sand grinding, γ -aminopropyltriethoxy silane solution after sand grinding respectively. For pure PP, the adhesion strength is between 3.44 - 4.57 MPa. It shows obvious promotion of the adhesion strength with 5% - 30% amount of MPP in the copolymer due to the interface interaction between $-\text{OH}$, Al^{3+} at surface of the Al sheet and $-\text{COOH}$, carboxyl groups on MPP. The maximum values of the adhesion strength, 10.3 MPa and 10.64 MPa for the two surface treatments respectively, are obtained with 20% MPP. With increase of MPP content, the adhesion strength decreases due to the formation of a weak layer of higher content of MPP with low molecules, and low connectivity strength between the layer of higher content of MPP and the layer of high content of PP.

Key words: aluminum sheet; polypropylene; maleic anhydride grafted polypropylene; interface; adhesion strength

铝合金/热塑性塑料的层状结构复合材料具有
质量轻、隔热保温、隔音隔震等特点^[1-4], 在轿车、

航天航空和导弹等武器装备等领域^[3-6]具有应用前
景。由于聚丙烯(PP)具有优良的综合性能, 密度低

① 基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(03JJY3075)

收稿日期: 2003-11-27; 修订日期: 2004-05-10

作者简介: 陈明安(1964-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 陈明安, 教授; 电话: 0731-8830265; E-mail: mr.chen@mail.csu.edu.cn

(约 0.9 g/cm^3), 且成本低。因此, 本研究选用这种塑料。但 PP 极性很弱, 与铝材表面在极性、化学组成上存在较大差异, 相容性差, 难以与铝材表面形成较强的界面粘接力。因此, 铝合金/聚丙烯层状结构复合材料的界面结合强度及其传递应力的能力的提高与改善是一个需要解决的关键问题。为此, 本文作者一方面对铝材进行两种方式的表面处理: 一种方式是在表面形成新氧化物; 另一种方式是在表面形成新氧化物后, 再进行硅烷偶联剂(SCA)处理, 通过 SCA 将 2 种材料以化学键形式结合起来, 且可提高湿热条件下的耐久性^[7]。另一方面, 将马来酸酐接枝聚丙烯 MPP 混入未接枝的 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。

本文作者研究 MPP 含量对于铝薄板/聚丙烯界面粘接强度、界面拉伸剪切力一位移曲线的影响规律, 并探讨 MPP 的作用机制, 以揭示铝薄板/聚丙烯的界面粘接机理。

1 实验

实验采用厚度 1.8 mm 半硬状态的纯铝板、等规聚丙烯, 接枝率为 1%~1.2% (质量分数) 的马来酸酐接枝聚丙烯 (简称 MPP)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(γ -APS)。 γ -APS 在使用前配成乙醇溶液, 浓度为 1%, 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(质量分数): 1) PP; 2) 95% PP + 5% MPP; 3) 90% PP + 10% MPP; 4) 80% PP + 20% MPP; 5) 70% PP + 30% MPP。并采用一定的方法将 PP 与 MPP 混匀。

1.1 铝薄板表面处理

工艺 1: 沸水煮 20 min → 水冲洗 → 凉干 → 丙酮清洗 → 凉干 → 先用 W50 号再用 W28 号砂纸打磨 → 丙酮清洗 → 凉干。

工艺 2: 接着对部分铝板用 γ -APS 乙醇溶液浸泡 5~8 min → 凉干 → 110 °C 烘烤 30 min。

1.2 铝薄板与塑料的粘接工艺

将上述塑料放在经过表面处理的成对铝板的待粘接部位, 将其放在 220 °C 下处理 10 min, 然后以 15 °C/min 冷至 140 °C 并在该温度下等温结晶 2 h, 再取出空冷至室温。

1.3 粘接剪切强度测试

所有粘接试样按 ASTM D1002 - 72 测试标准制备, 用 WDW - 100 微电子试验机进行粘接试样的拉伸剪切测试, 记录载荷一位移曲线。夹头移动速度均为 1 mm/min。每种条件测试 5 个样品, 计算试样拉伸剪切强度的算术平均值及标准误差。

1.4 X 射线光电子能谱(XPS)测试

将样品制成 1 cm × 1 cm 的 XPS 测试样品, 再在液氮下骤冷, 使塑料与铝薄板脱开, 迅速将样品放入 XPS 测试室进行测试。所用 XPS 测试设备为 VG ESCALAB MK II, 激发源为 MgK α 。

2 结果分析与讨论

2.1 MPP 对界面粘接剪切强度的影响规律

图 1(a) 和 1(b) 所示分别为按工艺 1 和工艺 2 对铝板进行表面处理后塑料中 MPP 含量与界面粘接剪切强度的关系。由图可见, 塑料中不含 MPP 时, 粘接剪切强度分别为 3.44 MPa 和 4.57 MPa; 添加 MPP 后, 粘接剪切强度得到大幅度地提高; MPP 含量为 20% 时, 粘接剪切强度分别达到最大值 10.3 MPa 和 10.64 MPa; MPP 含量继续增大时, 粘接剪切强度反而下降。

图 1(a) 表明, 不含 MPP 时的界面粘接强度为 3.44 MPa, 表征了界面上分子间物理作用和机械啮合作用对界面粘接力的贡献。与此相比较, 添加 MPP 后界面粘接强度的增加部分则应完全归结为 MPP 与铝板表面形成化学键的贡献作用。这种作用包含两个方面: 一是由于 MPP 与铝板表面形成了键能高的化学键而使粘接强度提高, 二是由于 MPP 与铝板表面形成的化学键强化了界面上分子间的物理作用。

图 1(b) 表明, 不含 MPP 时界面粘接强度为 4.57 MPa, 表征了经过 γ -APS 处理的铝板表面与 PP 在界面上的分子间物理作用和机械啮合作用对界面粘接力的贡献。添加 MPP 后界面粘接强度则有大幅度的提高, 同样表明界面上形成了化学键。

需指出的是, 铝板表面旧氧化层的去除十分重要。 γ -APS 应用于溶剂脱脂的铝表面时, 对粘接强度没有改善作用^[8]。

2.2 粘接界面拉伸剪切的力一位移关系

图 2(a) 和 2(b) 所示分别为铝板按工艺 1、工艺 2 进行表面处理后不同 MPP 含量条件下粘接件拉伸剪切的力一位移关系。由图可见, 当 MPP 含量为

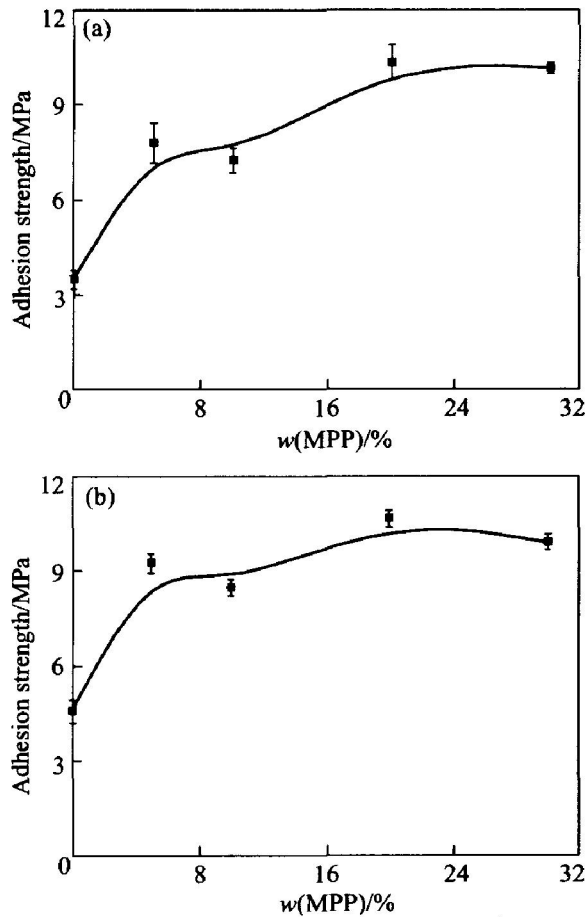


图 1 MPP 含量与界面粘接剪切强度的关系

Fig. 1 Effect of MPP content on adhesion strength for aluminum sheets

Pretreated by: (a) —Without APS solution;
(b) —1% APS solution

0 时, 界面粘接力与位移基本呈直线关系, 且位移很小, 说明拉伸剪切过程中粘接界面塑性变形小。但经过 SCA 处理后, 界面位移略微增大。与此相比, 当 MPP 含量大于 5% 后, 界面粘接力与位移转变为明显的曲线关系, 拉伸剪切过程中粘接界面经历了明显的大塑性变形。当 MPP 含量为 20% 时, 界面位移大。

综上所述, 得到优良界面粘接性能的 MPP 含量为 20%。

2.3 铝薄板/聚丙烯粘接界面化学反应机制

化学滴定和红外光谱分析表明, 马来酸酐与 PP 接枝反应后保留着酸酐基团^[9]。当 MPP 吸附少量水分后, 在高温下将发生水解反应, 形成羧基—COOH, 产物结构式为^[10]

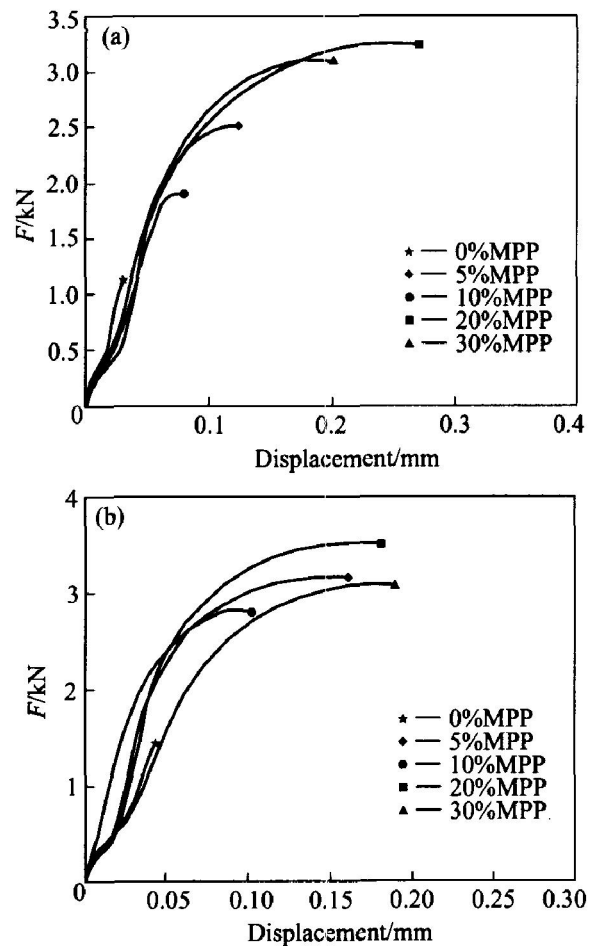
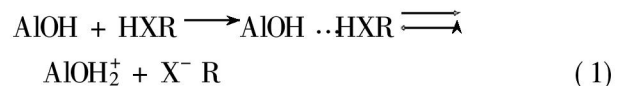


图 2 不同 MPP 含量时粘接界面拉伸剪切的力—位移关系

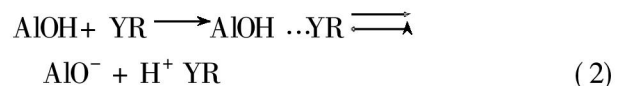
Fig. 2 Load-displacement curves for different MPP contents for aluminum sheets

Pretreated by: (a) —Without APS solution;
(b) —1% APS solution

经过脱脂、砂纸打磨、丙酮清洗等表面处理后, 铝板表面有羟基—OH 和 Al^{3+} , 它们均能与酸性和碱性的有机聚合物发生反应。羟基—OH 与有机酸 HXR 的反应式为^[11]



羟基—OH 与有机碱 YR 的反应式为^[11]



反应式向右边进行时, 粘接能增大, 粘接中离子键的成分愈大。

对于式(1)^[11, 12]:

$$\Delta_A = P_I - K_{A(A)} \\ = \lg^{-1} \left[\frac{[AlOH_2^+][X^- R]}{[AlOH][HXR]} \right]$$

对于式(2)^[11]:

$$\Delta_B = P_I - K_{A(B)}$$

$$= \lg^{-1} \left[\frac{[\text{AlO}^-][\text{H}^+ \text{YR}]}{[\text{AlOH}][\text{YR}]} \right]$$

式中 Δ_A , Δ_B 为转换能量; P_1 为等电点, 即净电荷为零时的 pH 值; K 为平衡常数对数的负数, $[\text{AlOH}_2^+]$ 代表 AlOH_2^+ 的平衡浓度, 其余类推。当 Δ_A 或 Δ_B 为正值时, 反应式 (1) 或 (2) 将向右边进行, 这意味着有形成强离子键的趋势。

对于非极性的 PP, 可将其看作极微弱的酸或碱。这样, 对于具有任何等电点的金属表面, 得到的 Δ_A 或 Δ_B 只能是大的负值, 故离子键作用很微弱, 可被忽略^[11]。因此, 不管采用何种方式对铝材表面进行处理, 非极性 PP 与铝材表面之间的化学键对于它们的界面粘接强度的贡献都是很微弱的。

按工艺 1 对铝板进行表面处理后, 其表面为 Al_2O_3 或其水合物, 表面的 P_1 为 9.2^[13], 而 MPP 水解后带有羧基 $-\text{COOH}$ 。当它们作用时, $\Delta_A = P_1 - K_{A(A)} = +4.5$ ^[13], 表明它们之间有形成强离子键的趋势。因此, 在 PP 中混入 MPP 时, 它与铝材表面的粘接强度将大大高于 PP 与铝材表面的粘接强度。

MPP 酸酐基团中的含氧原子带有孤对电子, 而 Al_2O_3 中 Al^{3+} 具有空轨道。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形成配位键^[14, 15]。形成配位键后, 对于没有成键的链段, 也会因其与铝材表面距离很小而产生范德华作用力。配位键的键能一般介于离子键与范德华力之间, 且大多数配位键的键能与共价键的键能接近^[14, 15]。所以一旦形成配位键后, 就较难破坏。下面是一种形式的化学反应:

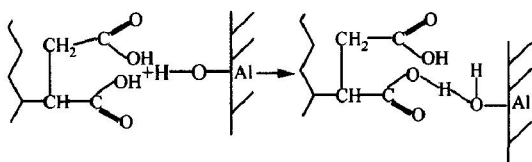
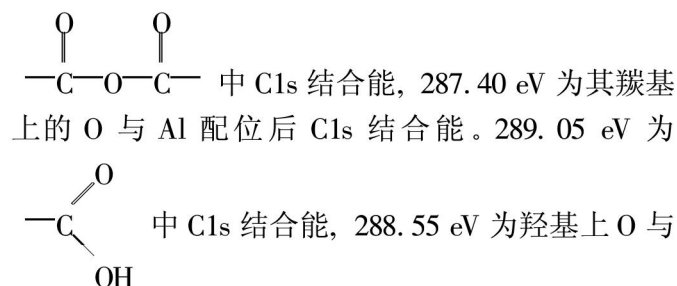


图 3 为铝板和塑料分离后断面 C1s 的 XPS 扫描谱。由图 3(a) 可见, 相对于曲线 1 而言, 曲线 2 反映出多个 C 与 O 的结合能谱峰。288.15 eV 为



Al 配位后 C1s 结合能。这证实了上述界面化学反应机制。

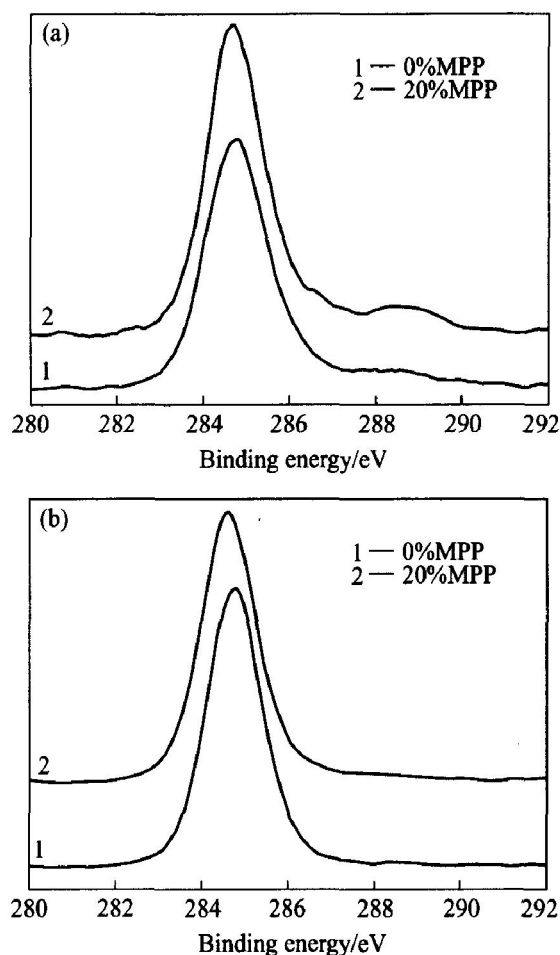


图 3 剪切分离后 C1s 的 XPS 扫描谱

Fig. 3 XPS spectra of C1s on separated surfaces

(a) —Aluminum sheet;
(b) —Plastics layer

对于不含极性基团的 PP, 它与铝材的粘接仅依靠机械啮合、分子链的浸润与扩散以及分子间的范德华力等作用。限于篇幅, 用 SCA 处理铝板表面时的化学反应机制将另文介绍。

2.4 MPP 含量对粘接强度的影响机理探讨

由于铝板表面能高, 因此塑料在 220 °C 下融化及随后的保温过程中, 塑料熔体润湿铝板表面, 并由范德华力引起界面上的物理吸附, 且伴随着较低分子量的带有极性基团的 MPP 分子朝极性铝板表面扩散移动, 以降低界面能。当被吸附的熔体分子与铝板表面接近到引起化学作用的程度时, 便借助界面物质的电子转移、电子对共享而形成化学键, 即发生了化学吸附。当 MPP 分子朝铝板表面扩散移动时, 部分 PP 分子将被迫从铝板表面解吸而让位于 MPP 分子, 以使界面能进一步减小。随着 MPP 分子朝铝板表面扩散、化学吸附过程的不断进行, 将

在铝板表面形成一个 MPP 分子浓度增高的区域(MPP 富集区)和一个 MPP 分子浓度低的区域(MPP 贫乏区),如图 4(a)所示。

若聚丙烯中 MPP 含量不高,则铝板表面并未完全被 MPP 分子占据,依然存在部分 PP 分子与铝板表面的物理吸附作用。这样,便在 MPP 富集区和 MPP 贫乏区之间形成较强的分子链缠结。

当聚丙烯中 MPP 含量增加时,与铝板表面发生化学吸附的 MPP 分子数目增大,因此,铝板/ MPP 分子的界面粘接强度增大。同时,由于 PP 分子被迫从铝板表面解吸,铝板表面 MPP 富集区中 MPP 的含量增大, MPP 富集区与 MPP 贫乏区之间分子链的缠结作用减弱。

由此可见,铝板/聚丙烯层状复合材料的粘接强度取决于以下几方面的相对强度:1)铝板/聚丙烯(包括 MPP)的范德华力物理吸附和铝板/ MPP 化学键作用强度;2) MPP 富集区的聚集强度;3) MPP 富集区与 MPP 贫乏区之间分子链的缠结作用。

对于非极性的 PP 分子,它与极性铝板表面没有化学吸附作用,而只有范德华力物理作用。故铝板/聚丙烯层状复合材料的粘接强度低。

当 MPP 含量增加时,其极性基团数增多、极性增强,因此,铝板/ MPP 分子的界面粘接强度增大;铝板表面 MPP 富集区的聚集强度降低; MPP 富集区与 MPP 贫乏区之间分子链的缠结作用减弱。研究表明^[11],铝材表面上的羟基—OH 约为 1 个/ nm^2 。因此,当 MPP 含量增大到一定程度时,铝材表面上羟基—OH 将全部与 MPP 的极性基团发生化学反应。如果不考虑 Al_2O_3 的影响,此时铝板3聚丙烯界面粘接强度达到最大值。若再进一步增大 MPP 含量,将在铝板表面形成一个较低分子量 MPP 的聚集层,如图 4(b)所示。而 MPP 的聚合强度低于未接枝 PP 的强度,因此将在铝板表面形成一个弱边界层。同时,铝板表面的 MPP 聚集区与 MPP 贫乏区之间分子链的缠结作用弱(如图 4(b)所示),因而两区之间结合强度低。这样,铝板3聚丙烯层状复合材料的粘接强度随 MPP 含量进一步增加反而下降。

图 3(b)中曲线 2 的 C1s 谱峰未表现出明显的 C 与 O 的结合能谱峰。这说明 MPP 含量为 20% 时铝板表面 PP 和 MPP 分子分布模型可用图 4 描述。

3 结论

1) 经砂纸打磨和 1% 硅烷偶联剂溶液处理铝板表面 2 种条件下,聚丙烯中不含 MPP 时,粘接剪

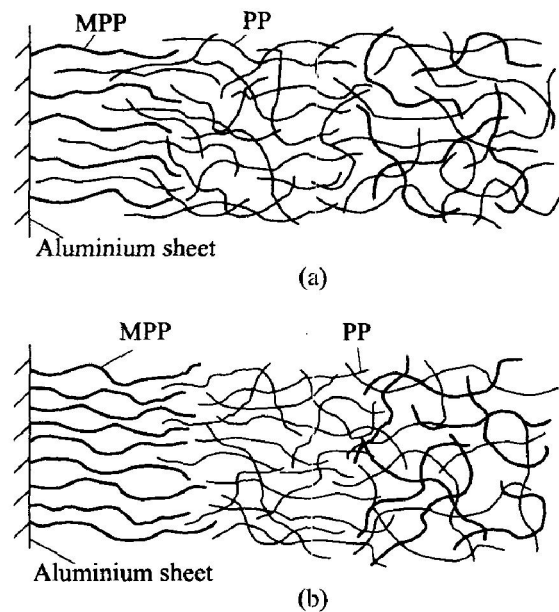


图 4 铝板表面 PP 和 MPP 分子链形态及其分布示意图

Fig. 4 Schematic distributions of molecules for PP with introduction of MPP

(a) —PP with small amount of MPP;
(b) —PP with high amount of MPP

切强度分别为 3.44 和 4.57 MPa;添加 MPP 后,粘接剪切强度得到大幅度地提高;MPP 含量为 20% 时,粘接剪切强度达到最大值 10.3 和 10.64 MPa,且此时拉剪位移大;MPP 含量继续增大时,粘接剪切强度下降。MPP 含量为 20% 时获得了优良的界面粘接性能。

2) PP 与铝材的粘接仅依靠机械啮合以及分子间的范德华力等作用,界面粘接强度低。MPP 的酸酐基团以及水解形成的羧基与铝板表面羟基、 Al^{3+} 发生界面化学反应,界面粘接强度大幅度提高

3) MPP 含量高时,在铝板表面形成一个较低分子量 MPP 聚集区,且铝板表面 MPP 聚集区与 MPP 贫乏区之间分子链缠结作用弱,导致铝板3聚丙烯粘接强度随 MPP 含量增加反而下降。

REFERENCES

- [1] Delmonte J. Metal/ polymer Composites[M]. New York: van Nostrand Reinhold, 1990. 143 - 160.
- [2] Karlsson K F, Astron B T. Manufacturing and applications of structural sandwich components[J]. Composites A, 1997, 28 (2): 97 - 111.
- [3] Gobessi M, Arnold W. A stressed skin sandwich construction for the automotive industry[J]. SAE Trans, 1998, 107: 914 -

- 930.
- [4] Veenstra E W. Sandwich sheet for lighter body panels[J]. Automotive Engineering, 1993, 101(5): 31 - 35.
- [5] Langerak N A, Kragtwijk S P. Lightweight car body design [J]. Automotive Engineering, 1998(10): 106 - 110.
- [6] 李成功, 傅恒志, 于 翹. 航空航天材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002. 123 - 185.
- LI Cheng-gong, FU Heng-zhi, YU Qiao. Materials for Aviation and Space flight[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002. 123 - 185.
- [7] Oosting R. Toward a New Durable and Environmentally Compliant Adhesive Bonding Process for Aluminium Alloys[D]. Delft: Delft University Press, 1995.
- [8] Brockmann W, Emrich S, Graf M. 硅烷偶联剂对玻璃及铝胶接耐久性的影响[J]. 粘接, 2000, 21(1): 9 - 11.
- Brockmann W, Emrich S, Graf M. Influence of the application of silane coupling agents as a surface pretreatment onto the durability of bonded glass joints and aluminium joints[J]. Adhesion in China, 2000, 21(1): 9 - 11.
- [9] de Roover B, Slavovs M, Carlier V, et al. Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene [J]. J Polym Sci(part A), 1995, 33(5): 829 - 842.
- [10] LIN Chi-wen. Modification of polypropylene by peroxide-catalysed grafting of maleic anhydride for adhesive bonding: surface and interface[J]. J Mater Sci Lett, 1993, 12(8): 612 - 614.
- [11] Yamabe H. Stabilization of the polymer-metal interface[J]. Prog Org Coat, 1996, 28(1): 9 - 15.
- [12] Jacobasch H J, Grundke K, Schneider S, et al. Surface characterization of polymers by physico-chemical measurements[J]. J Adhesion, 1995, 48(1): 57 - 73.
- [13] Ogarev V A, Selector S L. Organosilicon promoters of adhesion and their influence on the corrosion of metals[J]. Prog Org Coat, 1992, 21(2-3): 135 - 187.
- [14] 翟海潮, 翁熙祥. 用 X 射线光电子谱法研究粘接配位键机理[J]. 粘接, 1993, 14(6): 17 - 21.
- ZHAI Hai-chao, WENG Xi-xiang. Study on the mechanism of the adhesion co-ordinate bond by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Adhesion in China, 1993, 14(6): 17 - 21.
- [15] 王润珩, 高忠良, 陈连周. 粘接过程的配价键力的研究[J]. 粘接, 1999, 20(6): 8 - 11.
- WANG Run-hang, GAO Zhong-liang, CHEN Lian-zhou. Investigation of the coordinate force in adhesion process[J]. Adhesion in China, 1999, 20(6): 8 - 11.

(编辑 陈爱华)