

文章编号: 1004-0609(2004)05-0725-05

MPP 对铝板/聚丙烯粘接件拉伸剪切断面特征的影响^①

陈明安, 张新明

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用扫描电镜研究了铝板/聚丙烯粘接试样的拉伸剪切断面形貌特征, 分析了其形成原因以及马来酸酐接枝聚丙烯的作用。研究表明: 当 PP 中不含 MPP 时, 界面粘接强度低, 拉伸剪切时表现为铝板/聚丙烯粘接界面的破坏; 在 PP 中添加 MPP 后, MPP 与铝材表面的 $-NH_2$ 反应形成化学配位键, 界面粘接强度高, 且 MPP 增强了球晶之间的连接链数, 强化了球晶之间及晶态相与非晶态相之间的变形协调性, 拉伸剪切时破坏未发生于粘接界面, 断裂前塑料发生了剧烈的塑性变形。

关键词: 铝板/聚丙烯复合材料; 马来酸酐接枝聚丙烯; 粘接; 断裂; 拉伸剪切

中图分类号: TB 333

文献标识码: A

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

CHEN Ming-an, ZHANG Xin-ming

(College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The features of the shear fractured surface of the adhesion bonded aluminum sheet/ polypropylene/ aluminum sheet were examined by scanning electron microscopy (SEM). The formation of these features and the role of the maleic anhydride grafted polypropylene (MPP) were analyzed. The results show that the adhesion strength is low and the adhesion bonded aluminum sheet/ polypropylene/ aluminum sheet fractures at the interface when there is no MPP in PP. With MPP blended into PP, the polar functional group of MPP will covalent chemically with amino group $-NH_2$ linked to the aluminum surface, and good adhesion strength is achieved. MPP improves the linkage of spherulitic structures and the deformation compatibility between spherulitic structures and between crystal phases and amorphous phases. The bonded PP shows severe plastic deformation and the fracture occurs in PP.

Key words: aluminum sheet/ polypropylene composite; maleic anhydride grafted polypropylene; adhesion; fracture; single lap shear

铝板/聚丙烯的层状结构复合材料只有在界面具有良好粘接强韧性的情况下, 才能呈现重量轻、隔热保温、消音减振^[1-6]等性能特点。但 PP 仅由碳氢原子组成, 是非极性或弱极性的, 它与铝材表面在极性、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。为此, 作者在研究中一方面对铝材进行表面处理, 在其表面形

成新氧化物后, 再进行硅烷偶联剂 (SCA) 处理, 通过 SCA 将两种材料以化学键形式结合起来^[7-8]; 另一方面, 将马来酸酐接枝聚丙烯 (MPP) 混入 PP 中, 借助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, 从而提高界面粘接强度。尽管 MPP 与 PP 具有优良的相容性, 但它们在分子结构、分子量、化学性质等方面仍然存在着差异^[8, 9]。

① 基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (03JJY3075)

收稿日期: 2003-09-08; 修订日期: 2004-01-30

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: mchen@mail.csu.edu.cn

因此,在聚丙烯中加入 MPP 将对聚丙烯的结晶行为、粘接界面的结合强度、塑性变形和断裂破坏行为等产生影响。

本文进行了铝板/聚丙烯粘接试样的拉伸剪切实验,采用扫描电镜观察分析了拉伸剪切断面形貌特征,并对其形成原因以及马来酸酐接枝聚丙烯在其中的作用作了分析。

1 实验

1.1 实验材料

实验采用厚度为 1.8 mm 半硬状态的纯铝板、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂(γ -APS)、接枝率为 1%~1.2% 马来酸酐接枝聚丙烯 MPP。聚丙烯配方为:1) 等规聚丙烯 PP; 2) 95% 等规聚丙烯 PP + 5% MPP; 3) 80% 等规聚丙烯 PP + 20% MPP。

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→1% γ -APS 乙醇溶液浸泡处理→110 °C 烘烤。

将上述聚丙烯与经过表面处理的铝板放在 220 °C 下处理 10 min,然后置于 140 °C 下等温结晶 120 min,再空冷至室温。用载玻片制备部分聚丙烯球晶观察样品。

1.3 试样测试

所有粘接试样按 ASTM D1002-72 测试标准制备,用 WDW-100 微电子实验机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。

将所得样品置于 Leitz MM6 显微镜的偏光状

态下进行球晶观察。

用 JSM-5600LV 扫描电镜观察拉伸剪切断面。

2 结果与讨论

图 1 所示为 MPP 含量为 0 时拉伸剪切断裂破坏面的形貌。由图 1(a) 可见,断面上除了塑料的断面外,还有大面积的铝板表面。图 1(b) 为图 1(a) 中塑料断面形貌的局部高倍像。由图可见,断裂破坏前塑料只经历了很小量的塑性变形。

图 2 给出了 MPP 含量为 5% 时拉伸剪切断裂破坏面的形貌。由图 2(a) 可见,断面上均为塑料断面,还可看到经过拉伸剪切后,塑料均向上发生了较大程度的塑性流动。图 2(b) 为图 2(a) 中塑料断面形貌的局部高倍像。由图可见,塑料向上方向经历了较大的塑性变形而被拉长,经历了明显塑性变形而被拉长的塑料中存在大量的椭圆形孔,且其长轴沿上下方向。与图 1(b) 相比,图 2(b) 中的塑料塑性变形明显增大。

图 3 所示为 MPP 含量为 20% 时拉伸剪切断面形貌。由图 3(a) 可见,断面均为塑料的断面,且塑料向上发生了剧烈的塑性流动。与图 2(a) 相比,拉伸剪切过程中图 3(a) 中的塑料所经历的塑性变形程度更大。图 3(b) 为图 3(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比图 2(b) 中更细长的纤维状,同时也可见到大量的长轴沿上下方向的椭圆形孔。

图 4 所示为不同 MPP 含量时粘接界面拉伸剪切力-位移关系曲线。由图可见,当 MPP 含量为 0 时,界面粘接力与位移基本呈现直线关系,拉伸剪切过程中粘接界面塑性变形小;当 MPP 含量大于

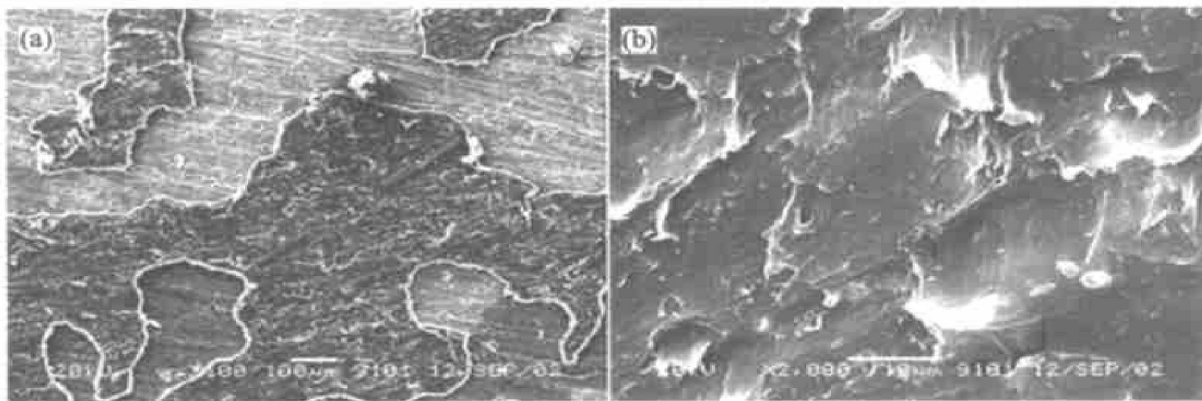


图 1 MPP 为 0 时拉伸剪切破坏面的形貌(拉剪方向朝下)
Fig. 1 SEM photographs of fractured surface for PP

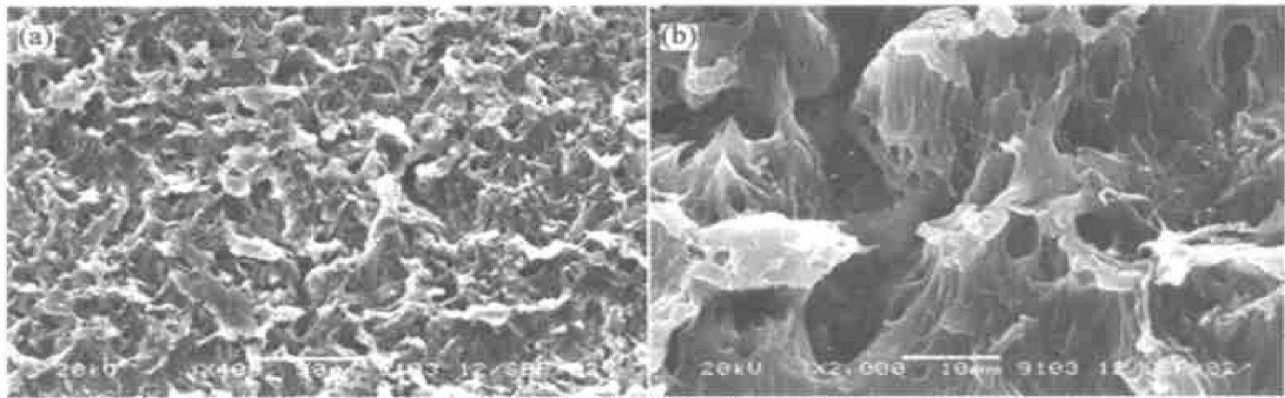


图 2 MPP 为 5% 时拉伸剪切破坏面形貌(拉剪方向朝上)

Fig. 2 SEM photographs of fractured surface with 5% MPP in PP

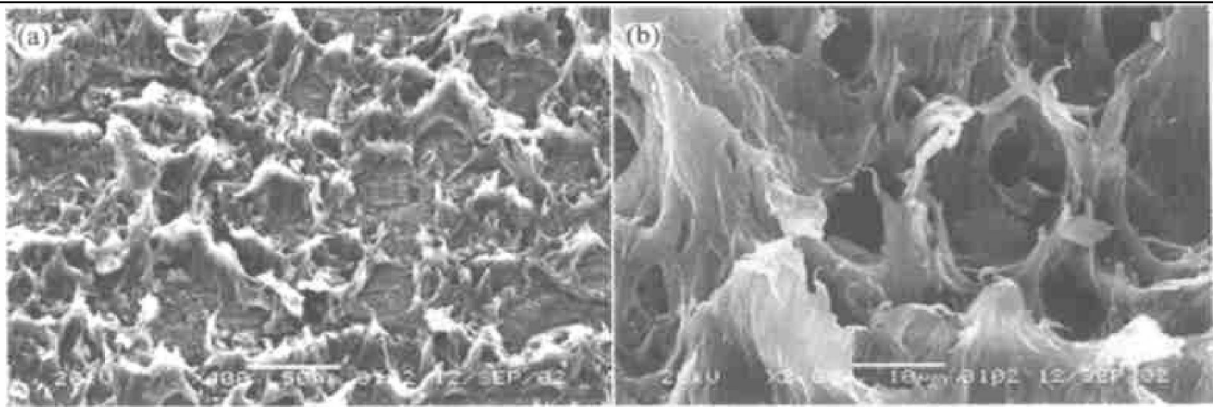


图 3 20% MPP 时拉伸剪切破坏面形貌(拉剪方向朝上)

Fig. 3 SEM photographs of fractured surface with 20% MPP in PP

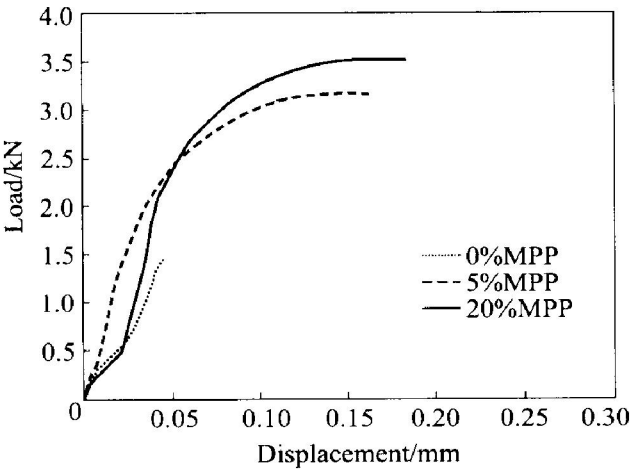


图 4 不同 MPP 含量时粘接界面拉伸剪切力一位移关系

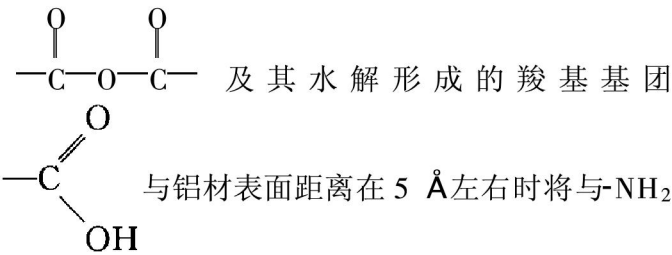
Fig. 4 Load-displacement curves with different ratios of MPP in PP

5% 后, 界面粘接力与位移转变为明显的曲线关系, 粘接界面发生了明显的大塑性变形; 当 MPP 含量为 20% 时, 界面粘接力增大, 塑性变形位移进一步增大。这与图 1、2 和 3 的断面形貌相符。

如果 PP 中不含 MPP, 塑料与铝板表面之间没有形成键能高的化学键作用力, 而仅仅依靠界面上

聚丙烯与铝板表面之间的分子作用力和机械啮合作用力形成界面粘接力。因此, 当图 4 中不含 MPP 时, 界面粘接强度低(剪切强度为 4. 57 MPa), 拉伸剪切时表现为粘接界面破坏, 拉伸剪切位移小, 所经历的塑性变形小。

用 γ -APS 乙醇溶液对铝板进行表面处理后, 铝板表面已转变为氨基-NH₂。在 PP 中添加一定含量 MPP 时, PP 和 MPP 的混合物处于熔体状态, 在 220 ℃ 的温度下, MPP 分子及其基链节和基团将产生微布朗运动。当运动着的 MPP 的酸酐基团



反应形成配位键^[8, 10], 而大多数配位键的键能与共价键的接近^[11]。因此, 当配位键一旦形成后, 就较难破坏。在图 4 中, 当添加 MPP 时, 由于 MPP 与铝板表面形成化学配位键的界面粘接力就会增加, 且当 MPP 为 5% 和 20% 时, 剪切强度分别增大

到 9.24 和 10.64 MPa。

聚丙烯的结晶是一个非完善的过程,且球晶之间和球晶的片晶之间都存在非晶相^[12~15]。图 5 所示为聚丙烯中不含 MPP 和含有 20% MPP 时所形成的球晶形态。由图 5(a)可见,不含 MPP 时,球晶晶间界面更窄小,且在球晶之间出现了微裂纹缺陷。这些裂纹形成的主要原因:当聚丙烯中不含 MPP 时,球晶界面成为连接薄弱的地方,且在此温度下经过长时间等温结晶后,球晶生长更完善,体积收缩更严重,在球晶界面形成应力集中而导致了球晶间的裂纹。

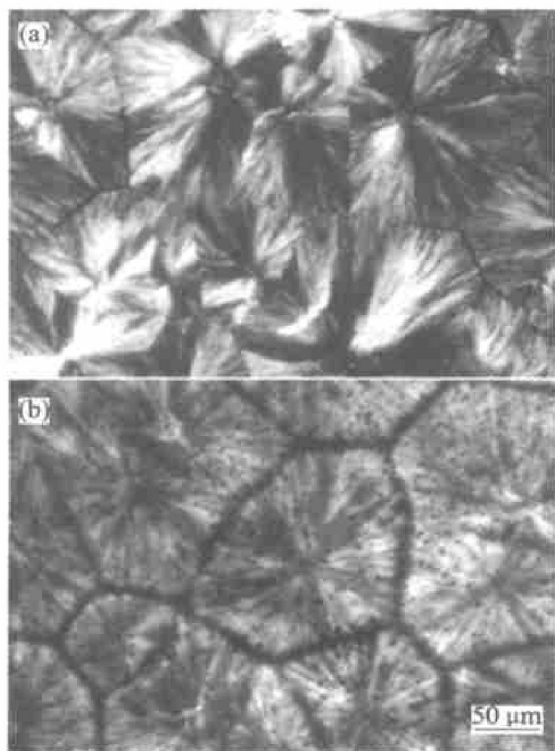


图 5 等温结晶 120 min 时球晶形态

Fig. 5 Spherulite morphologies isothermally crystallized at 140 °C for 120 min
(a) —0% MPP; (b) —20% MPP

在 PP 的分子链上接枝马来酸酐后,马来酸酐单体的分子量大于丙烯的分子量,接枝在聚丙烯分子链上的马来酸酐将降低聚丙烯分子链的规整性,所以在结晶时与酸酐活性点相连的分子链节难以折叠入片晶,球晶生长受到限制,降低了聚丙烯的结晶度^[9]。图 5(b)与图 5(a)相比可见,由于晶间界面处为非晶态相聚集的缘故,当添加 20% MPP 时,球晶晶间界面宽度大。

由于非晶态相增强了球晶之间的连接链数,且非晶态相的韧性明显高于晶态相的韧性^[13],因此

高韧性非晶态相的纽带作用强化了晶粒之间及晶态与非晶态相之间的变形协调性。MPP 与 PP 具有优良的相容性,且通过分子链的交互缠结作用和分子间的作用力提高了混合物的韧性。这两方面的联合作用导致拉伸剪切破坏前,塑料必然经历且有能力承受更为剧烈、变形程度更大的塑性变形。因此,粘接界面塑料具有优良的塑性变形能力。

3 结论

当 PP 中不含 MPP 时,界面粘接强度低,拉伸剪切时表现为铝板/聚丙烯粘接界面的破坏;在 PP 中添加 MPP 后,MPP 与铝材表面的-NH₂ 反应形成化学配位键,界面粘接强度高,拉伸剪切时破坏未发生于粘接界面,而是发生于塑料内。马来酸酐接枝聚丙烯的加入增强了球晶之间的连接链数,增强了球晶之间及晶态与非晶态相之间的变形协调性,拉伸剪切时断面塑料经受了剧烈的塑性变形。

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, 1997, 28A(2): 97 - 111.
- [3] Slaven J, Marks M. A stressed skin sandwich construction for the automotive industry[J]. SAE Trans, 1998, 107: 914 - 930.
- [4] Langerak N A, Kragtewijk S P. Lightweight car body design[J]. Automotive Engineering, 1998, 106(10): 106 - 110.
- [5] Veenstra E W. Sandwich sheet for lighter body panels [J]. Automotive Engineering, 1993, 101(5): 31 - 35.
- [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: Defense Industry Press, 2002. 123 - 185.
- [7] Plueddemann E. Silane Coupling Agents [M]. New York: Plenum Press, 1991. 1 - 30.
- [8] 陈明安. 铝薄板/塑料复合成型机理的研究-铝薄板成型及其与聚丙烯的粘接界面特性[D]. 长沙: 中南大学材料科学与工程学院, 2002.

- CHEN Ming-an. Hybrid Forming of Aluminum Sheet / plastics: Forming Process and Characterization of Aluminum Sheet/grafted Polypropylene Interface [D]. Changsha: College of Materials Science and Engineering, Central South University, 2002.
- [9] 于晓强, 王静媛, 李 峰, 等. 马来酸酐接枝聚丙烯的等温结晶动力学研究[J]. 高分子学报, 1998, 1: 26.
- YU Xiao-qiang, WANG Jing-yuan, LI Feng, et al. Kinetics of isothermal crystallization for maleic anhydride graft polypropylene[J]. Acta Polymerica Sinica, 1998, 1: 26 - 31.
- [10] LIN Chirwen. 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] 李士学. 粘接过程的配价键力作用[J]. 粘接, 1983, 4(2): 1 - 6.
- LI Shir xue. Role of the coordinate force in adhesion process[J]. Zhanjie, 1983, 4(2): 1 - 6.
- [12] 殷敬华, 莫志深. 现代高分子物理学(上) [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 57 - 96.
- YIN Jing-hua, MO Zhirshen. Advanced Physics of Polymer[M]. Beijing: Science Press, 2001. 57 - 96.
- [13] 朱锡雄, 朱国瑞. 高分子材料强度学[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1992. 10 - 32.
- ZHU Xir xiong, ZHU Guorui. Strength of Polymer Materials[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 1992. 10 - 32.
- [14] JIANG Yong, LUO Yan-hong, FAN Zer-fu, et al. Observation of banded spherulites and lamellar structures by atomic force microscopy[J]. Science in China Series B, 2003, 46(2): 152 - 159.
- [15] Li L, Chan C M, Yeung K L, et al, Direct observation of growth of lamellae and spherulites of a semicrystalline polymer by AFM[J]. Macromolecules, 2001, 34(2): 316 - 325.
- (编辑 李艳红)