

# 聚合物/铝界面的粘附作用\*

黄绍钧 潘慧铭 刘杰\*\*

(华南工学院材料科学研究所, 广州)

## 摘 要

本文测算了经表面处理的铝合金的表面能, 通过 FT-IR 表面分析及 EDXA 成份分析等研究了表面能变化的因素, 以 TEM 观察了表面形貌。另外, 测定了环氧及 EVA 胶粘剂对铝合金的剪切粘度, 讨论了它与表面性质的关系。

**关键词** 粘附、胶接强度、阳极化处理、表面能

聚合物的表面能及其匹配性对胶接强度的影响, Zisman<sup>[1]</sup>, Fowkes<sup>[2]</sup> 等早有论述。近年来, Schutz<sup>[3,4]</sup>, Hamilton<sup>[5]</sup> 等用双液接触角法对高表面能材料的表面能进行了研究。本文探讨了经阳极化等方法处理的铝合金的表面能的变化及其影响因素, 讨论了表面能、表面形貌等对聚合物/铝界面粘附作用的影响。

## 实 验 部 分

### 1. 实验项目及方法

(1) 接触角测定: 接触角仪为日本协和 CA-A 型, 自制玻璃质双液法样品池为  $33 \times 18 \times 23\text{mm}$ , 测量温度  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , 湿度  $65 \pm 5\% \text{RH}$ , 液滴注射器滴量  $1.6-3.3 \mu\text{l}/\text{滴}$ 。测定用参照液: 正己烷、正辛烷、正癸烷、正十六烷均为实验试剂 (AR 或 CP); 水为三蒸馏水。各参照液对标准固体 (云母晶片) 接触角实测值与文献值<sup>[3]</sup>间的误差低于 3.8%。

(2) FT-IR 表面分析: 仪器为 NICOLET 5DX 富立叶变换红外光谱仪, 采用  $30^\circ$  一次外反射部件, 扫描 100 次, 以镀铝玻璃校正。

(3) EDXA 表面分析: 仪器为 SUPERPROBE 733 型, 扫描分析电镜放大倍数  $400\times$ 。

(4) TEM 观察: 采用 PHILIPS EM 400 型, 铝试样先用醋酸纤维印膜, 小角度喷碳二次复型, 用丙酮溶去纤维素后观察拍照。

(5) 胶接剪切强度测定: 试样尺寸  $70 \times 20 \times 3\text{mm}$ , 胶粘剂之一为瑞士 Ciba 公司 Araldite 兰色双组份环氧 (EP) 胶粘剂, 混合体积比 1:1, 固化条件:  $18 \pm 3^\circ\text{C}$  ( $55-75\% \text{RH}$ ), 72 小时, 接触压  $4.9 \times 10^4 \text{N}/\text{m}^2$ , 另一胶粘剂为日本派烯型 EVA 热熔胶, 熔化粘接后经  $145^\circ\text{C}$  加压 ( $9.8 \times 10^4 \text{N}/\text{m}^2$ ) 处理 10 分钟。

\* 中国科学院基金资助项目; 1987 年 3 月 11 日收到。

\*\* 现在广州经济技术开发区工业部。

拉伸剪切试验机为 LD-1000 型, 拉伸速度为 25mm/分。

## 2. 铝合金表面处理方法

铝合金含 LY-12, LY-12M 及纯铝三种, 为避免粗糙度影响, 全部经  $\nabla_{10}$  抛光预处理并用三氯乙烯擦试 3 次再作下述处理。

LY-12 (A): 硫酸阳极化(非封闭处理, 处理时间按要求确定。

LY-12(B): 在三氯乙烯中经 QC50 超声波仪清洗 10 分钟, 再用 AR 级丙酮擦 2 次。

LY-12 (C): 在 5% NaOH 的无水乙醇溶液浸 15 分钟, 擦干后用无水乙醇冲洗 5 次。

LY-12 (D): 铬酸阳极化(非封闭)处理。

LY-12 M: 同 LY-12(A)。

纯铝: 同 LY-12(B)。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 铝合金表面能的测算

在烷烃 (H) 液中, 水 (W) 滴在铝合金表面的接触角值见表 1。

表 1 双液体系在铝表面的接触角  $\theta_{sw}$

| 铝合金种类  | 表面处理法  | 接 触 角 (度) |       |       |        |
|--------|--------|-----------|-------|-------|--------|
|        |        | 己烷/水      | 辛烷/水  | 癸烷/水  | 正十六烷/水 |
| LY-12  | A 3 分  | 65.9      | 73.0  | 75.3  | 81.9   |
| LY-12  | A 7 分  | 46.9      | 54.8  | 60.2  | 67.3   |
| LY-12  | A 10 分 | 44.1      | 52.8  | 57.1  | 66.5   |
| LY-12  | A 15 分 | 42.7      | 51.2  | 57.5  | 65.7   |
| LY-12  | A 20 分 | 40.2      | 49.7  | 55.2  | 63.7   |
| LY-12  | A 30 分 | 32.3      | 40.0  | 49.8  | 59.2   |
| LY-12  | A 40 分 | 33.0      | 42.5  | 51.2  | 59.0   |
| LY-12  | B      | 140.0     | 138.7 | 142.8 | 156.3  |
| LY-12  | C      | 31.1      | 41.1  | 48.2  | 57.1   |
| LY-12  | D      | 46.0      | 57.4  | 60.0  | 71.5   |
| LY-12M | B      | 118.0     | 125.3 | 125.7 | 129.2  |
| 纯 铝    | B      | 110.0     | 110.1 | 117.5 | 118.0  |

根据 Schutz<sup>[3]</sup> 及本作者<sup>[9]</sup>等的研究, 烷烃/水滴/固体接触体系中各种表面能及其作用成份, 界面张力及接触角的关系为<sup>[9]</sup>:

$$\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{sw} = 2(\gamma_s^D)^{1/2}[(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}] + 2(\gamma_s^P \gamma_W^P)^{1/2}$$

式中  $\gamma_W$ 、 $\gamma_W^D$ 、 $\gamma_W^P$  为水的表面张力及其色散、偶极作用成份;  $\gamma_H$  是烷烃的表面张力;  $\gamma_{HW}$  为烷烃/水的界面张力;  $\gamma_s^D$  及  $\gamma_s^P$  为固体表面能的色散及偶极作用成份。

上式中  $\gamma_W$ 、 $\gamma_W^D$ 、 $\gamma_W^P$ , 各烷烃的  $\gamma_H$  及  $\gamma_{HW}$  可从文献<sup>[3,5]</sup>查到利用表 1 的  $\theta_{sw}$  值并令  $(\gamma_W - \gamma_H + \gamma_{HW} \cos \theta_{sw})$  值对  $[(\gamma_W^D)^{1/2} - (\gamma_H)^{1/2}]$  作图得直线关系, 其斜率为  $2(\gamma_s^D)^{1/2}$ , 截距为  $2(\gamma_s^P \gamma_W^P)^{1/2}$ , 由此可得  $\gamma_s^D$ ,  $\gamma_s^P$  及  $\gamma_s(\gamma_s^D + \gamma_s^P)$  值。各铝合金试样的

$\gamma_s^D$ ,  $\gamma_s^F$  及  $\gamma_s$  测算值见表 2。

由表 2 可见: 1. 溶剂清洗 (B) 试样的  $\gamma_s$  与  $\gamma_s^D$  值基本相同, 说明洁净的铝合金表面的分子力作用基本属色散作用。2. 硫酸、铬酸阳极化及碱处理试样的  $\gamma_s^F$  值增大达数 10 倍, 意味其极性显著增大。3. 硫酸阳极化处理 LY-12 时, 处理 10 分钟内,  $\gamma_s^D$  及  $\gamma_s^F$  值均随处理时间增大而增大。10 分钟后,  $\gamma_s^D$  值趋向平衡,  $\gamma_s^F$  值仍缓慢增大。4. 所有铝合金的表面能值均大于常用聚合物的表面能值, 说明聚合物对铝合金表面的湿润性是良好的<sup>[6]</sup>。

表 2 铝合金的表面能及其成份 ( $\text{mJ/m}^2$ )

| 铝合金种类  | 表面处理法  | $\gamma_s^D$ | $\gamma_s^F$ | $\gamma_s$ |
|--------|--------|--------------|--------------|------------|
| LY-12  | A 3 分  | 149.6        | 22.0         | 171.6      |
| LY-12  | A 7 分  | 162.1        | 31.0         | 193.1      |
| LY-12  | A 10 分 | 175.6        | 31.9         | 207.5      |
| LY-12  | A 15 分 | 178.0        | 32.6         | 210.6      |
| LY-12  | A 20 分 | 176.5        | 33.7         | 210.2      |
| LY-12  | A 30 分 | 179.2        | 36.7         | 215.9      |
| LY-12  | A 40 分 | 177.2        | 37.0         | 214.2      |
| LY-12  | B      | 92.0         | 0.6          | 92.6       |
| LY-12  | C      | 171.4        | 37.3         | 209.1      |
| LY-12  | D      | 209.0        | 30.2         | 239.2      |
| LY-12M | B      | 87.9         | 2.6          | 90.5       |
| 纯铝     | B      | 73.4         | 4.7          | 78.1       |

## 2. 表面处理过程的化学作用

表面处理导致表面能的增大与处理过程的表面化学组成变化有关。如硫酸阳极化能

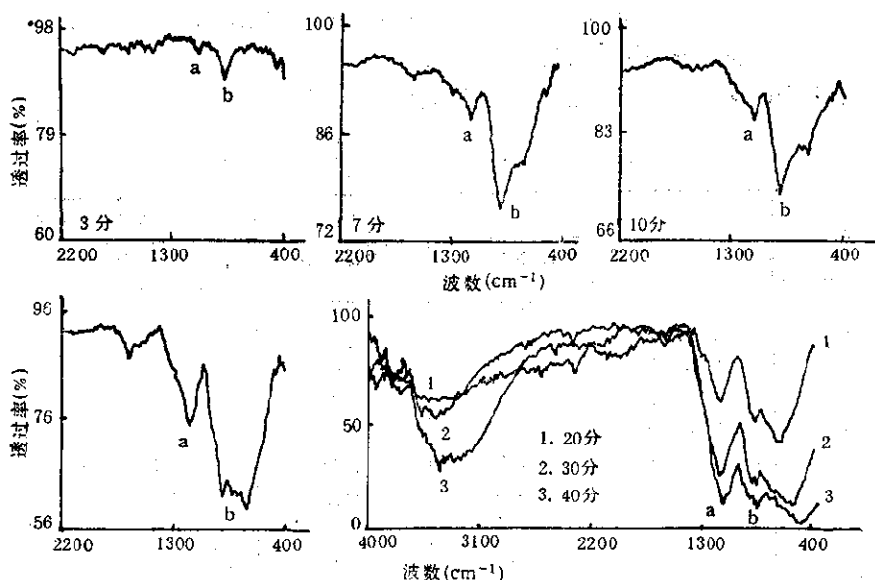
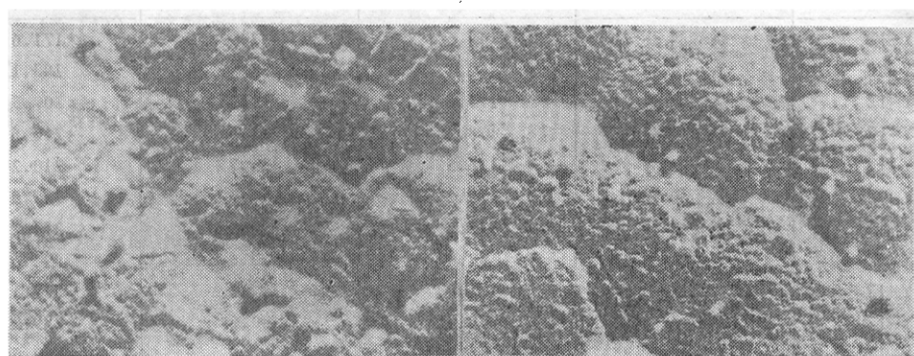


图 1 不同处理时间的 FT-IR 谱图

使铝合金表面生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  及它们的水合物<sup>[7]</sup>。曾对经不同处理时间的硫酸阳极化 LY-12 试样作 FT-IR 分析,其差谱图见图 1。

图 1 可见,随阳极化时间增长,表征  $\text{SO}_4^{2-}$  吸收及  $-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{O}$  振动的两吸收峰 (1137 及 891 波数/cm) 不断明显增强,这与表面能值对时间的关系在 10 分钟后趋向平衡的情况不同,可能是由于水合物层复盖铝表面(表面能值平衡)后继续增厚之故。

对处理时间为 10 和 40 分钟的 LY-12 试样作 TEM (83500 $\times$ ) 照相观察(图 2); 试样表面均呈网格结构,表层形貌呈椰菜花状。时间为 10 分钟者其网格数小且结构紧凑,40 分钟者网格较大而边缘不清晰,排列松散,表面缺陷显著增多。照片的黑区可能是溶解作用形成的痠管。



10 分

40 分

图 2 不同处理时间的 TEM 照片

对铬酸阳极化的 LY-12 铝合金表面的 EXDA 成份分析结果为元素组成: Al 57.211%, Cr 25.299%, S 5.726%; 同样试样约 10000—15000 Å 深层的组成为: Al 86.887%, Cr 0.536%, S 4.627%, 可见氧化膜深层与表层组成有所区别。

### 3. 胶接强度及其与表面(界面)性质的关系

EP 及 EVA 胶粘剂胶接各铝合金试样的剪切强度 ( $\tau$ ) 及其破坏类型见表 3。表中

表 3 铝/胶粘剂的胶接强度及破坏类型

| 铝合金种类  | 表面处理法  | EP 胶粉剂                          |       | EVA 胶粉剂                         |      |
|--------|--------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|
|        |        | $\tau(9.8\text{N}/\text{cm}^2)$ | 破坏类型  | $\tau(9.8\text{N}/\text{cm}^2)$ | 破坏类型 |
| LY-12  | A 3 分  | 118.6                           | 界面    | 93.7                            | 界面   |
| LY-12  | A 7 分  | 135.0                           | 界面    | 90.8                            | 界面   |
| LY-12  | A 10 分 | 170.9                           | 界面    | 88.0                            | 界面   |
| LY-12  | A 15 分 | 166.6                           | 混合    | 88.2                            | 界面   |
| LY-12  | A 20 分 | 165.2                           | 混合    | 86.6                            | 界面   |
| LY-12  | A 30 分 | 160.5                           | 混合    | 85.7                            | 界面   |
| LY-12  | A 40 分 | 135.6                           | 混合    | 78.2                            | 界面   |
| LY-12  | B      | 107.6                           | 界面    | 105.0                           | 混合   |
| LY-12  | C      | 126.0                           | 界面    | 92.0                            | 界面   |
| LY-12  | D      | 87.6                            | 氧化层内聚 | 69.3                            | 界面   |
| LY-12M | B      | 100.0                           | 界面    | 97.0                            | 界面   |

所述的界面破坏指从被粘物表面脱粘,用偏光显微镜观察,脱粘表面无明显的残留胶粘剂或被粘物质。混合破坏指界面和氧化层内聚破坏的混合(存在于 EP 胶粘剂)或界面和胶粘剂内聚破坏的混合(存在于 EVA 胶粘剂)。

以剪切强度值对硫酸阳极化时间作图见图 3。该图并示出了表面能对处理时间的关系。剪切强度对铝合金的表面能的关系见图 4。

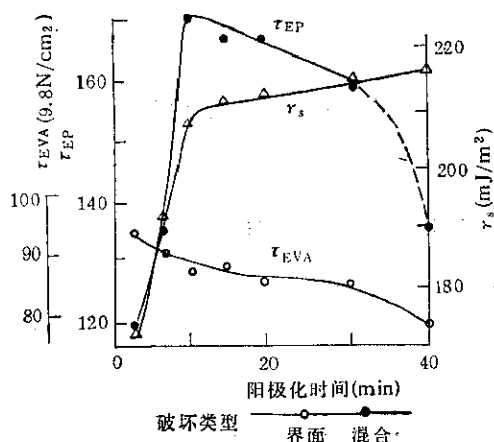


图3 阳极化时间对 $\tau$ 值及 $\gamma_s$ 值的贡献

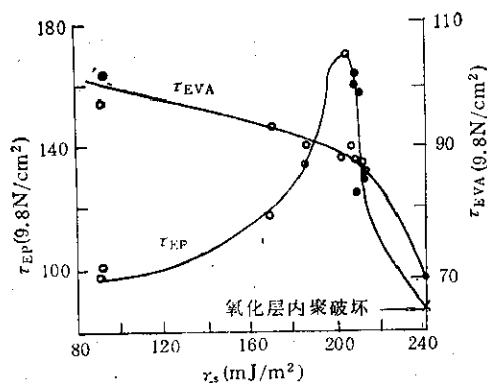


图4 铝合金的 $\gamma_s$ 值对 $\tau$ 值的贡献

图3可见: 1. EP 胶粘剂的 $\tau$ 值对处理时间的曲线与铝合金的 $\gamma_s$ 值对处理时间的曲线两者形状相似。处理时间为10分钟( $\gamma_s = 207.5 \text{ mJ/m}^2$ )时均有一转折点。时间在10分钟内, $\gamma_s$ ,  $\tau$ 值均随时间增长而迅速增大,原因可能是铝合金 $\gamma_s$ 值增大使体系粘附功随之增大并导致 $\tau$ 值上升。超过10分钟后,铝合金氧化膜厚度逐渐加大,缺陷增多,致使接头呈混合破坏和 $\tau$ 值逐步下降。2. EVA 胶粘剂的 $\tau$ 值随阳极化处理时间增长而逐步下降,原因可能与 EVA/铝体系表面能的匹配因素有关。本文曾用 Kealble 法<sup>[8]</sup>测算了胶粘剂的表面能。对 EP 胶,  $\gamma_i^D = 32.25$ ,  $\gamma_i^F = 8.82$ ,  $\gamma_i = 41.07 \text{ mJ/m}^2$ ; 对 EVA 胶,  $\gamma_i^D = 28.84$ ,  $\gamma_i^F = 1.35$ ,  $\gamma_i = 30.09 \text{ mJ/m}^2$ 。铝合金表面处理后, $\gamma_i$ ,  $\gamma_s^F$ 逐步增大,它与 EVA 胶粘剂的 $\gamma_i$ ,  $\gamma_i^F$ 之间的差值及由此产生的界面张力比 EP 胶粘剂者更快地增大并导致 $\tau$ 值下降。

图4直接展示了胶接体系 $\tau$ 值与铝合金(包括各表面处理方法处理的) $\gamma_s$ 值之间的关系。图中的 $\tau$ - $\gamma_s$ 关系均有较好的线性,表明各处理方法导致 $\gamma_s$ 值的变化及其对 $\tau$ 值的影响大致相同。

致谢 航天工业部 703 所张廉正高级工程师,广州无线电厂陈博丰工程师热情协助提供铝材试样和阳极化试验设备,谨表深切谢意。

## 参 考 文 献

- [1] Zisman, W. A., *Ind. Eng. Chem.*, 1963, 55, 8.
- [2] Fowkes, F. M., *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 382.
- [3] Schlitz, J., Tsutsumi, K. and Dannet, J. B., *J. Colloid. Inter. Sci.* 1977, 59; 272.

- [4] *ibid.*, 1977, 59, 277.
- [5] Hamilton, W. C., *J. Colloid. Inter. Sci.*, 1973, 41, 672.
- [6] Del Cerro, M. C. G. and Janson, G. L., "Wetting, Spreading and Adhesion", (Ed. Padday, J. F), Academic Press, 1978.
- [7] Weroick, S. and Pinner, R., "The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys", Robert. Draper Ltd, 1964.
- [8] Keable, D. H. and Cirlin, E. H., *J. Polym. Sci., A-2*, 1973, 11, 785.
- [9] 黄绍钧, 潘慧铭, 刘 杰, 高分子材料科学与工程, 1987, 1, 34.

## ADHESION OF THE INTERDACE OF POLYMER/ ALUMINIUM SYSTEMS

HUANG Shaojun, PAN Huiming and LIU Jie

(Materials Science Research Institute South China Institute of Technology, Guangzhou)

### ABSTRACT

By detecting the contact angle in alkane/water/solid systems, the surface energy ( $\gamma_s$ ) value of Al alloys after the surface treating, (FTIR surface analysis, TEM observation and EDXA element analysis) and the joint strength ( $\tau$ ) of epoxy adhesive (EP)/Al and EVA adhesive/Al systems were determined. The contributions of  $\gamma_s$  to  $\tau$  were discussed.

**Key words** Adhesion, Adhesive strength, Anodic treatment, Surface energy