

纳米 Al_2O_3 在聚酰亚胺胶粘剂高温固化过程中的偏析现象

孙 磊, 张世堂, 臧 艳

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

摘 要: 纳米 Al_2O_3 对聚酰亚胺粘接材料的性能具有显著的提升, 当纳米 Al_2O_3 添加质量分数为 8 %~12 % 时, 粘接材料的剪切强度由 22 MPa 提高到 35 MPa, 粘接面积超过 60 %。分析发现, Al 元素在粘接材料与被粘物界面出现了明显的富集现象, 表明纳米 Al_2O_3 在复合粘接材料高温固化过程中产生界面偏析现象, 这对提高接头的强度十分有利。

关键词: 纳米 Al_2O_3 ; 高温固化; 偏析现象; 胶粘剂

中图分类号: TQ433

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)02-0088-04

Segregation of Nano- Al_2O_3 During the High Temperature Curing Process of Polyimide Adhesive

SUN Lei, ZHANG Shi-tang, ZANG Yan

(Faculty of Remanufacture Engineering, Academy of Amored Forces Engineering, Beijing 100072)

Abstract: The performance of polyimide adhesive materials was remarkably improved by adding nano- Al_2O_3 . The shear strength of adhesive materials was enhanced from 22 MPa to 35 MPa and the adhesion area exceeded 60 %, when the nano- Al_2O_3 content was 8 %~12 %. Element Al was obviously enriched at the interface between adhesive materials and adherends, which indicated that there was segregation of nano- Al_2O_3 when the composite adhesive material was cured at high temperature, and this segregation is benefit for improving the joint strength.

Key words: nano- Al_2O_3 ; high temperature curing; phenomena of segregation; adhesive

0 引 言

聚酰亚胺(PI)材料不仅具有优异的耐热性, 可在 200~400 °C 内长期使用, 而且具有优良的力学性能、电绝缘性能, 耐磨性能和耐辐射性能^[1]。因此, 在航空航天以及电子等领域获得广泛应用。尽管聚酰亚胺材料具有很多优点, 但其加工性能存在不足, 为此研究者对其进行了很多改性研究。赵石林等人^[2,3]以双马来酰亚胺(BMI)、环氧树脂(E-51)和芳香二胺(DDM)为主要原料, 利用 BMI 的高温性能, 对环氧胶粘剂进行改性, 制得了性能优良的无溶剂型耐高温胶粘剂, 其强度保持在 30 MPa 左右。陈艳等人^[4]制备了聚酰亚胺/二氧化硅复合材料, 研究发现该复合材料的热稳定性和弹性模量都有很大的提高, 线膨胀系数下降。在复合体系中加入偶联剂, 可以增加两相间的相容性, 增强界面间的相互作用, 既增韧又增强。使用硅氧烷偶联剂时,

溶剂、硅氧烷的用量、有机相前驱体都可影响体系的凝胶化过程^[5,6]。赵斌等^[7]研究表明: 当纳米 Al_2O_3 质量分数不大于 14 % 时, 纳米 Al_2O_3 对纳米复合 PI 胶液的贮存稳定性影响不大; 在常态下 PI 薄膜的体积电阻率在纳米 Al_2O_3 质量分数为 10 % 时达到最大值, 与纯 PI 薄膜相比提高一个数量级。文中考察了纳米 Al_2O_3 对聚酰亚胺粘接材料力学性能的影响, 研究了粘接接头的界面形貌、元素组成及分布, 探讨了其作用机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

纳米 Al_2O_3 的粒径为 30~50 nm, 聚酰亚胺树脂的分子量为 2500, 其固含量为 40 %。拉伸剪切试样为奥氏体不锈钢 (Cr18Ni9Ti), 其尺寸为 100 mm×25 mm×3 mm。

1.2 试验方法

纳米 Al_2O_3 的表面改性方法如下: 将纳米 Al_2O_3

收稿日期: 2010-11-18; 修回日期: 2011-03-15

作者简介: 孙磊 (1980—), 男(汉), 安徽涡阳人, 讲师, 硕士。

在 100 ℃左右的烘箱中烘干、脱水处理 2 h 后,放入含 1.0 % KH-560 的乙醇溶液中,超声分散 10 min 后,再球磨分散 24 h,自然风干后制得表面改性的纳米 Al₂O₃。

纳米 Al₂O₃ 复合聚酰亚胺胶粘剂的固化压力为 110 kPa~120 kPa,采用阶梯式固化温度,其固化温度分别为 80 ℃、120 ℃、200 ℃,时间均为 1 h。

形貌分析是通过荷兰 PHILIPS 公司生产的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜(SEM)进行分析的,成分分析是在美国 EDAX 公司生产的 GENESIS 型 X-射线能谱仪(EDS)上进行的。试样经镶嵌,抛光处理后,表面经喷金处理后进行分析。

2 结果与分析

2.1 纳米 Al₂O₃ 对复合粘接材料性能的影响

图 1 给出了纳米 Al₂O₃ 质量分数对聚酰亚胺复合粘接材料的剪切强度和粘接面积的影响。可以看出,随着纳米 Al₂O₃ 质量分数的逐渐增加,接头的粘接面积呈逐渐减小的趋势,而剪切强度呈逐渐增加的趋势。当纳米 Al₂O₃ 的质量分数在 8 %~12 % 时,粘接材料的粘接面积较大(约 60 %),剪切强度较高(约 35 MPa)。

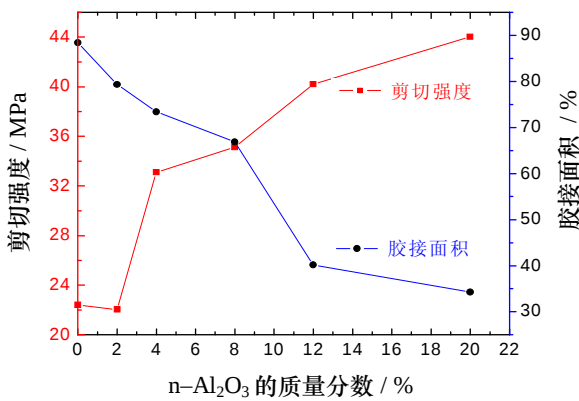


图 1 纳米 Al₂O₃ 质量分数对粘接材料性能的影响
Fig.1 Adhesive materials performance with different nano-Al₂O₃ content

表 1 给出了偶联剂对复合粘接材料性能的影响。可以看出,当使用硅烷偶联剂时,剪切强度和破坏载荷均有明显改善,其提高的幅度在 2 %~32 %之内,但粘接面积有所下降;当使用钛酸酯偶联剂时,破坏载荷和粘接面积均有明显改善,但剪切强度有所下降。这是由于钛酸酯偶联剂处理无机

填料时,偶联剂在填料表面形成单分子层,所以钛酸酯偶联剂对其剪切强度等性能影响不显著,而主要影响其加工工艺性能;当使用硅烷偶联剂/钛酸酯偶联剂(1:1)复合偶联剂处理纳米填料时,聚酰亚胺粘接材料的性能得到了明显改善,破坏载荷、粘接面积、剪切强度分别提高了 17 %、8 %、21 %。

表 1 偶联剂对复合粘接材料性能的影响
Table 1 Composite binding materials performance with different coupling agent

偶联剂	破坏载荷 / N	粘接面积 / mm ²	剪切强度 / MPa
未改性	7041.62	63.23 %	33.01
KH-560	7198.85	52.14 %	42.81
KH-550	7726.59	57.84 %	43.85
TMC-114	7778.62	72.15 %	31.79
KH-550 / TMC-114(1:1)	8236.99	68.63%	40.10

由上述分析可以发现,几种偶联剂的改性效果为:复合偶联剂(KH-550 / TMC-114=1:1) > 钛酸酯偶联剂 TMC-114 > 硅烷偶联剂 KH-550 > 硅烷偶联剂 KH-560。

2.2 纳米 Al₂O₃ 在高温固化过程中的偏析现象

图 2 给出复合粘接材料粘接断面的 SEM 及元素的线分布。可看出,在 C 元素峰高的地方,对应的 Fe 元素峰低;在 C 元素峰低的地方,对应的 Fe 元素峰高。这表明在不锈钢基体上有少量残存的粘接材料,表明粘接接头的破坏既有粘接材料层间的破坏,又有界面上的破坏,但主要以界面破坏为主。

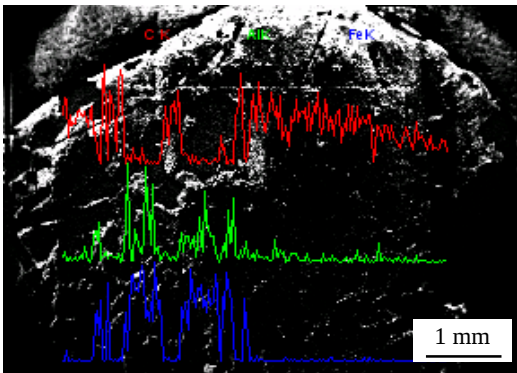
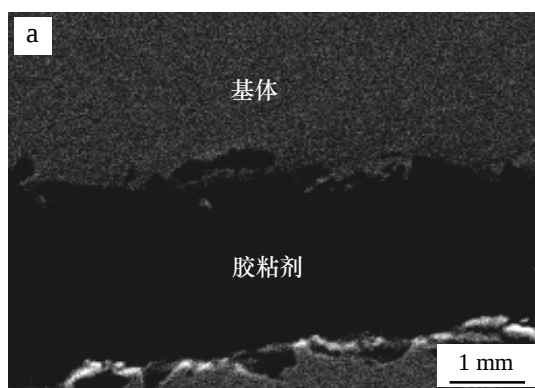
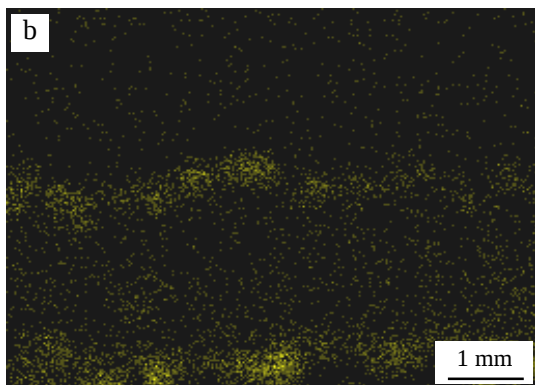


图 2 复合粘接材料粘接界面的 SEM 及元素的线分布
Fig.2 SEM micrographs and elements line distribution of the adhesion interface

图 3 给出了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接材料断面的 SEM 及 Al 面分布。可以看出, 不论采取何种表面处理方法, 元素 Al 在断面的分布不均匀, 其中 Al 元素在粘接材料和金属的接触界面上浓度明显高。这表明纳米 Al_2O_3 在固化过程中, 存在向界面偏析的现象, 这对粘接材料接头的强度是有利的。因为纳米 Al_2O_3 向界面偏析, 并在界面形成一个过渡层, 这个过渡层填补了金属基体表面的缺陷, 并形成多个应力集中点, 在树脂与基体之间架起一座“弹性桥”, 使界面破坏转向内聚破坏或混合破坏, 从而起到提高剪切强度的作用。



(a) 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接材料的断面 SEM



(b) 对应于图 (a) 的 Al 面分布

图 3 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接断面的 SEM 及 Al 面分布
Fig.3 SEM micrographs and Al distribution of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ compound adhesive fracture surface

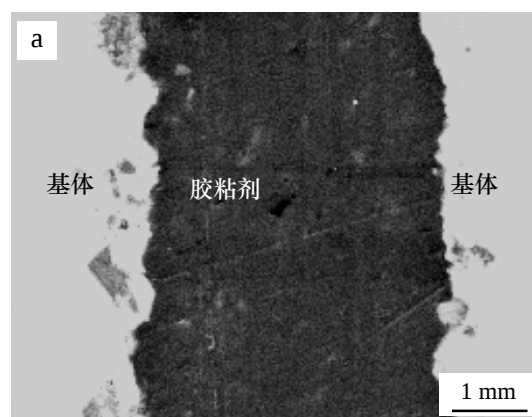
图 4 和图 5 分别给出了经 KH-560、KH-560/TMC-114 改性后 n- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接材料断面 SEM 及元素 Al 的面分布。可以发现, 纳米 Al_2O_3 经表面改性后, 在粘接材料中的分布趋向均匀, 但仍然明显向界面上的空洞、凹槽处聚集。

在复合粘接材料的固化过程中, 纳米 Al_2O_3 在聚酰亚胺树脂中具有自偏析特性, 尤其是向界面缺陷处聚集, 这一特性为研制高粘接强度的堵漏材料提供了理论支撑。

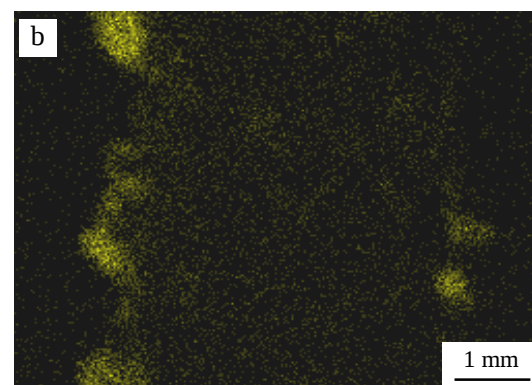
纳米 Al_2O_3 在高温固化过程中, 是由于纳米 Al_2O_3 的晶格类型有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种, 而不锈钢表面的晶格类型也有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 两种, 纳米 Al_2O_3 与晶格相似的不锈钢表面相互吸引。

在聚酰亚胺粘接材料固化的低温阶段, 粘接材料的流动性变好, 纳米 Al_2O_3 容易向不锈钢基体方向运动, 到达树脂与钢基体的界面, 形成一个过渡层, 因而起到提高剪切强度的作用。

在不锈钢基体表面的缺陷处、孔洞处, 表面原子活性更强, 对纳米 Al_2O_3 的吸引力更大, 因而纳米 Al_2O_3 向基体表面的缺陷、孔洞处偏析更加明显。



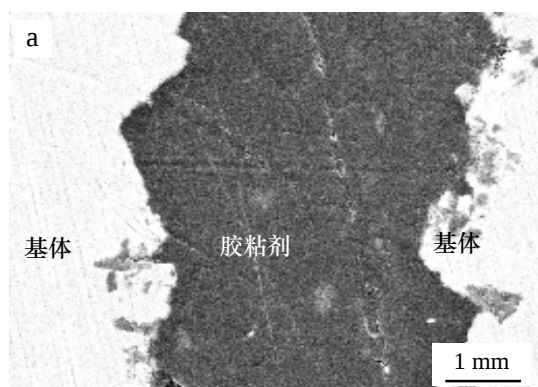
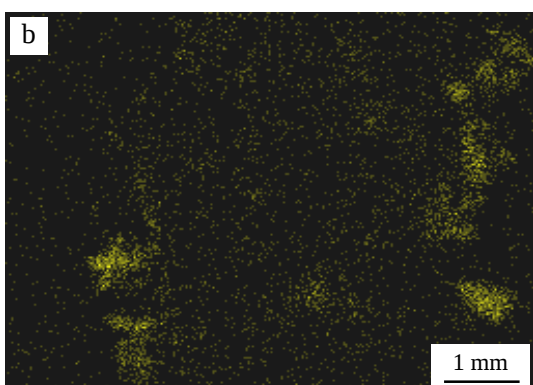
(a) n- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接的断面 SEM



(b) 对应于图 (a) 的 Al 面分布

图 4 经 KH-560 改性后 n- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接断面 SEM 及元素 Al 面分布

Fig.4 SEM micrographs and Al distribution of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ compound adhesive fracture surface after KH-560 modification

(a) $\text{n-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接的断面 SEM

(b) 对应于图 (a) 的 Al 面分布

图5 经 KH-560/TMC-114 改性后 $\text{n-Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ 复合粘接材料断面 SEM 及元素 Al 面分布

Fig.5 SEM micrographs and Al distribution of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PI}$ compound adhesive fracture surface after KH-560/TMC-114 modification

3 结 论

(1) 纳米 Al_2O_3 能显著提升聚酰亚胺粘接材料的性能。当质量分数为 8 %~12 % 时, 粘接材料的剪切强度由 22 MPa 提高到 35 MPa, 粘接面积超过 60 %。

(2) Al 元素在粘接材料与被粘物界面出现了明显的富集现象, 表明纳米 Al_2O_3 在复合粘接材料高温固化过程中产生界面偏析现象。

参考文献:

- [1] 许晓璐, 赵文轸, 宋邦才. 不同分子结构聚酰亚胺固体润滑膜的摩擦学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(3): 16-19.
- [2] 赵石林, 秦传香. 双马来酰亚胺改性环氧树脂胶粘剂的研究 [J]. 江苏化工, 1999, 27(3): 18-21.

- [3] 赵石林, 秦传香. 聚酰胺酸改性环氧胶粘剂的研究 [J]. 中国胶粘剂, 2000, 9(1): 1-4.
- [4] 陈艳. 聚酰亚胺/二氧化硅纳米复合材料的研究 [J]. 高分子学报, 1997, 2: 23-24.
- [5] 巴德玛. 纳微米材料对有机耐高温胶粘剂性能的影响 [D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2004.
- [6] 孙磊. 纳米 SiO_2 改性环氧树脂胶粘剂的试验研究 [D]. 北京: 装甲兵工程学院, 2004.
- [7] 赵斌, 饶保林. 聚酰亚胺/纳米氧化铝复合薄膜的研究 [J]. 绝缘材料, 2005, 38(6): 23-25.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号

100072

装甲兵工程学院 装备再制造工程系

Tel: 139 1145 8112

E-mail: sun2001lei@163.com

• 本刊讯 •

《微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用》出版

《微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用》系统阐述了微弧氧化生成理论和规律, 对其应用设计和参数进行了探索和论述, 重点对从分析铝合金微弧氧化陶瓷层的生长机理、特点入手, 对铝合金微弧氧化陶瓷层生长特性、生长模型、生长机制以及微观形貌进行了分析和研究, 较为系统地阐述了电流密度、电流频率、电解液配比等参数对微弧氧化陶瓷层耐磨性、耐蚀性、绝缘性等的影响。对形成条件、击穿电压、电流和阻容变化、能量参数控制、电解液温度控制等工艺参数进行了探索。介绍了海船防腐蚀工程中的大型铝合金工件、异形件、杂质含量较高的工件的微弧氧化陶瓷层及复合涂层制备技术。

《微弧氧化技术及其在海洋环境中的应用》是微弧氧化技术在我国海洋工程领域应用方面较为系统的著作, 具有较高的学术水平和应用价值, 可为金属材料表面处理技术、海洋工程科研与教学等技术人员提供借鉴与参考, 适用于高等院校有关专业的师生、设计院所和工厂有一定专业基础的技术人员使用。

全书主要由王虹斌、方志刚和蒋百灵编著, 现已由国防工业出版社出版, 定价 40 元。

(陈皓 供稿)