

文章编号: 1005-0299(1999)04-0035-04

# 聚丙烯酰胺大分子链增强锌基复合材料

## II. 复合材料的性能

廖川平<sup>1</sup>, 姚素薇<sup>2</sup>, 郭鹤桐<sup>2</sup>

(1. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:** 测定了聚丙烯酰胺大分子链增强锌基复合材料的抗拉强度、胶接性能和涂装性能. 实验结果说明, 复合材料的抗拉强度约为相应纯锌材料的4~5倍; 复合材料的胶接性能较相应纯锌材料约提高了20%~40%; 复合材料的涂装性能较相应纯锌材料提高了很多. 本文从理论上初步讨论了复合材料的这些性能.

**关键词:** 复合材料; 抗拉强度; 胶粘剂; 涂料; 聚丙烯酰胺

中图分类号: TB333 文献标识码: A

## Zinc base composites reinforced by polyacrylamide macromolecular chains

### II. Properties of the composites

LIAO Chuan-ping<sup>1</sup>, YAO Su-wei<sup>2</sup>, GUO He-tong<sup>2</sup>

(1. Chemistry Department of Xiamen University, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen 361005, China; 2. College of Chemistry Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The measurements of tensile strength, adhesion properties and painting properties of zinc base composites reinforced by polyacrylamide molecular chains show the tensile strength of the composites is 4 or 5 times that of the corresponding pure zinc materials; the adhesion properties of the composites increase by 20~40% than that of the corresponding pure zinc materials and the lacquer coating on the composites is much better than that on the corresponding pure zinc materials.

**Key words:** composites; tensile strength; adhesives; paint; polyacrylamide

前一篇论文<sup>[1]</sup>中, 已通过金属电沉积-高分子电聚合复合过程的方法制备出了聚丙烯酰胺大分子链增强的锌基复合材料. 该复合材料可以看作是对纤维增强金属基复合材料<sup>[2]</sup>不断提高纤维增强体在金属基体中的分散度时的极限情况. 也

即这种情况下的聚合物大分子链增强体相当于分子层次上的纤维. 借鉴纤维增强金属基复合材料的原理, 聚合物大分子链增强金属基复合材料的强度应较相应的纯金属材料有较大的提高.

由于在该复合材料中含有聚合物大分子, 且

收稿日期: 1998-09-23

作者简介: 廖川平, 男, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 博士后.

在复合材料的表面应存在一些部分镶嵌在复合材料中,部分吸附在复合材料表面的聚合物大分子链,因此该复合材料可望与成分主要为聚合物大分子的胶粘剂<sup>[3,4]</sup>和涂料<sup>[5,6]</sup>良好的结合力。

复塑工艺<sup>[7]</sup>,也称为贴塑工艺,是指利用胶粘剂的胶接作用,在冷压钢板或镀锌钢板表面上复合一层聚氯乙烯薄膜。该工艺目前已得到广泛应用。复塑工艺的关键是聚氯乙烯薄膜与钢板间的胶接力。其中镀锌钢板与胶粘剂间的胶接力一方面与胶粘剂的特性有关,另一方面还与镀锌钢板的表面状态有关。因此,如能改善镀锌钢板的胶接性能,应该是很有意义的。

在钢铁等基体表面镀覆上锌镀层后,在锌镀层表面再涂覆上一层涂料,这称为锌镀层表面的涂装工艺<sup>[8]</sup>,可对钢铁等基体材料作进一步的保护和修饰。因此,探讨聚丙烯酰胺大分子链的掺杂对锌基材料表面涂装性能的改善应该是有其实际意义的。

## 1 实验部分

以下有关电镀实验的操作均与前文<sup>[1]</sup>相同。实验中分别测定纯锌材料和复合材料的性能,以作对比。

### 1.1 抗拉强度的测试

实验中参照国家标准 GB6397-86 《金属拉伸试验试样》来制备抗拉强度待测试样。按照该标准中图 2 所示的矩形板材试样截取厚度为 0.1 mm 的均匀紫铜片。其中试样宽度  $b_0$  为 10 mm,试样平行长度  $l$  为 55 mm,试样原始标距  $l_0$  为 50 mm。在平行长度以外的矩形试样两端处各保留 20 mm,以备在抗拉强度测试时作夹持用。共制备 15 个这样的待镀试样,以下称试样 A。

分别应用 6 个试样 A,从纯锌镀液,经 75 min 电解得试样 B。试样 B 的铜片基材的双面上均镀覆有纯锌镀层。

另分别应用 6 个试样 A,从复合镀液,经 75 min 电解得试样 C。试样 C 的铜片基材的双面上均镀覆有复合镀层。

分别取 3 个试样 B 和 3 个试样 C,按照前文<sup>[1]</sup>的方法作定量分析。对试样 B 作定量分析的结果为镀层内不含 N,镀层(双面)厚度为  $2 \times 0.102 = 0.204$  mm。对试样 C 作定量分析的结果为

镀层内含有 1.2% 的聚丙烯酰胺,镀层(双面)厚度为  $2 \times 0.094 = 0.188$  mm。

应用上海东方机械厂生产的拉力试验机来对 3 个试样 A、3 个试样 B 和 3 个试样 C 作拉伸断裂试验。将试样对称地夹持在拉力试验机的上、下夹持器中。开动拉力试验机,在  $5 \pm 1$  mm $\cdot$ min<sup>-1</sup> 的范围内以稳定速度加载,记录试样断裂时的最大负荷  $P$ 。对试样 A、B、C 分别记为  $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_3$ ,均为 3 次试验的平均值。

被镀基材(即紫铜片)试样 A 的横截面积  $S_1$  为  $0.1$  mm $\times$  $10$  mm =  $1$  mm<sup>2</sup>。试样 B 的横截面积  $S_2$  为  $3.04$  mm<sup>2</sup>,其中纯锌材料的横截面积应为  $S_2 - S_1 = 2.04$  mm<sup>2</sup>。试样 C 的横截面积  $S_3$  为  $2.88$  mm<sup>2</sup>,其中复合材料的横截面积应为  $S_3 - S_1 = 1.88$  mm<sup>2</sup>。

根据抗拉强度的定义<sup>[9]</sup>,可得纯锌材料的抗拉强度计算式为

$$\sigma = \frac{P_2 - P_1}{S_2 - S_1} \quad (1)$$

复合材料的抗拉强度计算式为

$$\sigma' = \frac{P_3 - P_1}{S_3 - S_1} \quad (2)$$

### 1.2 胶接性能的测试

本实验工作的基本思路为,用市售的金属用胶粘剂将两个镀锌铜片相胶接,然后测试胶接接头的剪切强度。

测试方法按照国家标准 GB7124-86 《胶粘剂拉伸剪切强度测定方法(金属对金属)》的规定进行。

在实验中选择下列三种金属用胶粘剂:

(1)天津延安化工厂生产的 HY-914 型快速胶粘剂;

(2)北京化工厂生产的 T-1 型 502 氰基丙烯酸酯粘合剂;

(3)浙江黄岩光华胶粘剂厂生产的合众牌 GH504 超级万能胶。

采用 100 mm $\times$ 25 mm 的矩形紫铜片,铜片厚度为 2 mm。仅镀覆铜片一端单面 25 mm $\times$ 25 mm 的矩形区域。在电镀实验中对铜片的前处理前,预先使用金相砂纸将铜片表面上的待镀区域打磨光整。控制电镀时间为 3 min,相应的镀层厚度约为 2  $\mu$ m。

选取前面的两个有相同锌镀层的镀锌试件来制备胶接试件,用浸润了无水乙醇的脱脂棉清洗

镀层表面,然后风干.在一个试件的镀层端部 25 mm×12.5 mm 的矩形区域表面涂覆上胶粘剂,然后将其与另一个试件的对应区域对压胶接在一起,用鳄鱼夹将该胶接接头固定.固化 24 h 后即可用于测试.

应用上海东方机械厂生产的拉力试验机来分别测试上述纯锌材料和复合材料胶接接头的拉伸剪切强度.将制备好的胶接试件对称地夹持在拉力试验机的上、下夹持器中,夹持处至胶接搭接端的距离为 50±1 mm.开动拉力试验机,在 5±1 mm·min<sup>-1</sup> 的范围内以稳定速度加载,记录试样剪切破坏时的最大负荷  $P$ .

胶接接头的拉伸剪切强度按下式计算

$$\tau = \frac{P}{S} \quad (3)$$

其中  $S$  为试样搭接面的面积,在本工作中应为 12.5×25 mm<sup>2</sup>.

### 1.3 涂装性能的测试

测试方法按照国家标准 GB1720—79 《漆膜附着力测定法》的规定进行.

在实验中选用下列三种金属用涂料:

(1)天津市耀华油漆厂生产的红日牌 C03—1 型醇酸调和漆;

(2)天津灯塔涂料股份有限公司生产的灯塔牌 Q01—1 型硝基清漆;

(3)自制的环氧树脂漆:由江苏省无锡市树脂厂生产的凤凰牌 E—44 型环氧树脂与天津市延安化工厂生产的(低分子量)聚酰胺树脂按 2:1 到 1:1 的比例在临使用前调配而成.按此法配制的环氧树脂漆在使用时可在常温下固化成膜.

采用 120 mm×30 mm 的矩形紫铜片,铜片厚度为 2 mm.仅镀覆铜片一端单面 100 mm×30 mm 的矩形区域.在电镀实验中对铜片的前处理前,预先使用金相砂纸将铜片表面上的待镀区域打磨光整.控制电镀时间为 3 min,相应的镀层厚度约为 2 μm.

用浸润了无水乙醇的脱脂棉清洗镀层表面,然后风干.在试件的整个矩形镀层区域表面涂覆上涂料.待漆膜实干后即可用于测试.

采用天津材料试验机厂生产的 QFD 型电动漆膜附着力试验仪,应用“画圈法”实验来测定漆膜的附着力.按照国家标准 GB1720—79 的规定,漆膜附着力的等级共分为七级,其中最高为 1 级,最

低为 7 级.

## 2 结果和讨论

### 2.1 抗拉强度

实验得纯锌材料的抗拉强度为 67 MPa.这符合文献[10]中给出的锌镀层的抗拉强度范围 56~105 MPa.

实验得复合材料的抗拉强度为 305 MPa,为纯锌镀层的 4~5 倍.

聚丙烯酰胺大分子链由 C—C 键连接而成.按照文献[11]的论述,破坏 C—C 键所需的力为 6×10<sup>-9</sup>N.如果以 C—H 键键长<sup>[12]</sup> 0.11 nm 近似作为聚丙烯酰胺大分子链的斗径,则大分子链的横截面积为  $\pi \times (1.1 \times 10^{-10})^2 \text{m}^2$ .相应地可近似得破坏聚丙烯酰胺大分子链所需的拉伸应力为

$6 \times 10^{-9} \text{N} / [\pi \times (1.1 \times 10^{-10})^2 \text{m}^2] = 1.6 \times 10^5 \text{MPa}$  这个数值是相当大的.由此可以理解聚丙烯酰胺大分子链对金属材料的增强效应.

虽然聚丙烯酰胺大分子链增强锌基复合材料的强度是相应纯锌材料的 4~5 倍,但其强度也只相当于普通的金属材料<sup>[9]</sup>.其中的主要原因在于纯锌材料本身的强度太低.因此,从实际应用的角度来看,把锌基材料作为高强度材料来开发是没有什么意义的.但是从聚丙烯酰胺大分子链对锌基材料的增强效果来看,如果能制得聚合物大分子链增强铜基或镍基材料,则有可能得到有实际意义的高强度金属材料.

### 2.2 胶接性能和涂装性能

胶粘剂拉伸剪切强度和漆膜附着力的测试结果分别见表 1 和表 2.

表 1 胶粘剂拉伸剪切强度测试结果

Table 1 Experimental results of shearing strength of adhesive by tension loading

被胶接件 类 型	剪 切 强 度	胶 粘 剂 类 型		
		HY914	T-1 502	GH504
纯 锌 材 料	$\tau / \text{MPa}$	14.3	15.7	13.2
复 合 材 料	$\tau^* / \text{MPa}$	18.2	22.4	17.0
	$\tau^* / \tau - 1$	27%	43%	29%

从表 1 可以看出,复合材料较之纯锌材料的胶接性能有了很大的提高,拉伸剪切强度大约提高了 30%~40%.从表 2 可以看出,复合材料的涂

装性能较纯锌材料有了很大的提高,对已测定的三种金属用涂料的附着力都达到了国家标准的最高级别.复合材料胶接性能和涂装性能的改善可根据关于胶粘机理(以及涂装原理)的扩散理论、吸附理论和化学键理论<sup>[3~9]</sup>来解释:

表2 漆膜附着力等级测试结果

Table 1 Experimental results of adhesion strength of laquer coating

材料类别	涂 料 类 型		
	醇酸调和漆	硝基清漆	环氧树脂漆
纯锌材料	4级	4级	3级
复合材料	1级	1级	1级

A. 扩散理论: 根据扩散理论,在胶接(或涂装)工艺过程中,复合材料表面悬浮的聚丙烯酰胺大分子链可以一端镶嵌在锌基材料中,另一端扩散进入胶粘剂(或涂料)溶液中,与胶粘剂(或涂料)中的聚合物大分子链缠绕在一起.这样扩散的结果,势必将通过聚丙烯酰胺大分子链的传递作用而增大胶粘剂(或涂料)与锌基材料间的粘附强度.

B. 吸附理论: 复合材料表面上所镶嵌的聚丙烯酰胺大分子链在镀层表面上应占有一定的比例,这个面积比应与复合材料表面处聚丙烯酰胺的体积百分含量有对应关系.这些材料表面处的聚丙烯酰胺大分子可与胶粘剂(或涂料)中的高分子化合物发生分子间的相互作用,包括范德华力和氢键力,从而降低胶粘剂(或涂料)与锌基材料两相间的界面自由能,提高复合材料的胶接性能(或涂装性能).

C. 化学键理论: 通过某些胶粘剂(或涂料)中固化剂的交联作用,或者通过胶粘剂(或涂料)中的有机单体与复合材料表面处聚丙烯酰胺大分子的化学反应,复合材料表面上镶嵌或悬浮着的聚丙烯酰胺大分子可与胶粘剂(或涂料)中的高分子化合物形成化学键连接,从而极大地提高复合材料的胶接性能(或涂装性能).

综上所述,通过复合材料表面的聚丙烯酰胺大分子与胶粘剂(或涂料)中的高分子化合物间的

扩散、吸附和化学键作用,可以有效地改善复合材料的胶接性能(或涂装性能).无论胶粘剂(或涂料)的种类如何,上述扩散、吸附和化学键作用都会不同程度地存在;因此,聚丙烯酰胺大分子链掺杂于锌基材料后对材料表面胶接性能(或涂装性能)的改善应是一个具有普遍性的结论.

### 3 结论

本文的理论和实验分析证明,聚丙烯酰胺大分子链在锌基材料中的掺杂能极大地提高基体材料的抗拉强度,并提高锌镀层表面的胶接性能和涂装性能.

### 参考文献:

- [1] 廖川平,姚素薇,郭鹤桐. 聚丙烯酰胺大分子链增强锌基复合材料, I. 复合材料的制备[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(4): 32-34.
- [2] 曾汉民,等. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 562.
- [3] 陈根座,等. 胶粘应用手册—胶粘设计与胶粘剂[M]. 北京: 电子工业出版社, 1994, 4.
- [4] 夏文干,赵桂芳,曾令况. 胶粘剂和胶粘技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980, 7.
- [5] 耿耀宗. 涂料树脂化学及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1993, 1.
- [6] 刘国杰,耿耀宗. 涂料应用科学与工艺[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994, 1.
- [7] 纳斯 II. 韩宝仁,卢允文,译. 聚氯乙烯大全第三卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984, 1612.
- [8] Turchi A. Painting and plastic coating of hot dip galvanized products. In "Intergalva 82; Thirteenth International Galvanizing Conference". Edited by Zinc Development Association[M]. London: Porcullis Press Limited, 1982, 131
- [9] 周祖福,等. 复合材料学[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1995, 10.
- [10] [美] Lowenheim F A. 北京航空学院一零三教研室,译. 现代电镀[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982, 554.
- [11] [英] 凯利 A. 陈志源,译. 高强材料[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983, 6.
- [12] 姚允斌,解涛,高英敏. 物理化学手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985, 1.

(责任编辑: 张积滨)