复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第4期 8月 2008年
Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0001-06

硫酸钙晶须改性聚氨酯环氧树脂的粘接性能

王德波，杨继萍，黄鹏程*
（北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100083）

摘 要： 使用硫酸钙晶须对聚氨酯环氧树脂进行改性，研究改性前后、改性条件、晶须长度及晶须加入量对聚氨酯环氧树脂粘接性能的影响，并分析了晶须对聚氨酯环氧树脂的改性机制。实验结果表明，晶须对聚氨酯环氧树脂的改性机制为裂纹在晶须/基体界面处发生偏转，从而阻碍了裂纹的扩展。当使用长度较短、经有机化处理后的晶须对聚氨酯环氧树脂进行改性时，可使改性后的聚氨酯环氧树脂对 LY12 铝合金的粘结强度得到较大提高，其室温剥离强度提高 27%，100℃及－70℃剪切强度分别提高了 39%和 10%，晶须对聚氨酯环氧树脂高温性能的改善尤为明显。

关键词： 硫酸钙晶须；聚氨酯环氧树脂；改性；粘接性能
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Adhesive properties of calcium sulfate whisker-modified polyurethane-epoxy resins

WANG Debo, YANG Jiping, HUANG Pengcheng*
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Calcium sulfate whiskers were used to modify the polyurethane-epoxy resin, and the influence of the pretreatment condition, the length and content of the whiskers on the adhesive properties of the polyurethane-epoxy resins was investigated. The modifying mechanism of calcium sulfate whiskers to the polyurethane-epoxy resin was discussed, too. The adhesive properties of the modified polyurethane-epoxy resin to aluminum alloy LY12 were improved when the shorter whisker pretreated with 1% KH-560 was added into the resins, whose RT peel strength rose by 27%, the 100℃ and －70℃ lap shear strength of the modified polyurethane-epoxy resins rose by 39% and 10%, respectively. The adhesive properties of the modified resins and the SEM images show that the modifying mechanism of the whiskers to the polyurethane-epoxy resin was crack deflexion.

Keywords: calcium sulfate whisker; polyurethane-epoxy resin; modifying; adhesive properties

晶须是一种单晶纤维材料，其直径极小，由于内在高度有序的原子排列，使其强度接近晶体理论值。晶须凭着微细的直径、与其他短纤维相比具有较短的长度、极高的强度，成为一种新型的补强增韧剂。硫酸钙晶须具有耐高温、抗化学腐蚀、韧性好、强度高、与橡胶塑料等聚合物的亲和能力强等优点，而且价格较低廉，仅为碳化硅等晶须的1/200～1/300，与其他晶须相比具有较高的性价比，具有很强的市场竞争力[1-2]。

环氧树脂是常用的复合材料树脂基体，由于具有粘结强度高、收缩率小、尺寸稳定、适应性强等优点，被广泛使用于航空航天飞行器的结构件粘接中。但随着航空航天技术的发展，特别是深空探测的需要，对粘接材料提出了更高的要求，不仅要求材料具有良好的室温粘接性能，而且要求材料有更宽的工作温度范围。而脆性大、低温性能较差的环氧树脂已不能完全满足航空航天的需要，必须进行适当的改性。

环氧树脂改性的方法很多，常见的如用橡胶等弹性体增韧及热塑性塑料增韧等方法[3-7]。各种改性方法效果各异，其中采用聚氨酯对环氧树脂进行接枝改性是一种效果较好的方法。聚氨酯由于分子链中具有柔性的聚酯或者聚醚链段，具有很好的柔顺性，将其引入环氧树脂链段后可大幅度提高环氧

收稿日期： 2007-12-04；**收修改稿日期：** 2008-01-18
通讯作者： 黄鹏程，教授，博士生导师，研究方向：高分子化学与物理 E-mail：huangpc@buaa.edu.cn.

树脂的韧性及耐低温性能，获得很好的改性效果[8-9]。但由于聚氨酯耐高温性能较差，引入低温韧性的同时也降低了环氧树脂的耐高温性能[10]。目前对聚氨酯环氧体系的研究大多集中在提高其韧性及低温性能方面[11-13]，对提高其耐高温性能方面的研究很少。为了提高聚氨酯环氧树脂的耐高温性能及进一步提高其粘接性能，使其能适应航空航天领域的发展要求，本实验中采用硫酸钙晶须对聚氨酯环氧树脂进行改性，考察改性前后、改性条件、晶须长度及晶须加入量对聚氨酯环氧树脂粘接性能的影响。

1　实验部分

1.1　原　料

聚氨酯改性环氧树脂，湖北京山北化复合材料厂；固化剂为 BASF 公司和长沙化工研究所提供的胺类固化剂；偶联剂(KH-560)，北京申胜偶联剂厂；硫酸钙晶须，合肥健坤化工厂(2 种，分别为纤维状和粉末状)；LY12 铝合金，北京航空航天大学加工厂。

1.2　硫酸钙晶须的有机化处理

为了提高晶须与聚氨酯环氧树脂的相容性，预先使用硅烷偶联剂 KH-560 对晶须进行有机化处理。处理方法如下：将无水乙醇与去离子水按质量比 9∶1的比例配成乙醇水溶液，加入溶液质量分数 25%的醋酸及质量分数 10%的偶联剂，搅拌均匀。称取计算量的晶须加入溶剂中，在 50℃下磁力搅拌，然后过滤，水洗至中性，于 110℃下抽真空，干燥，密闭储存备用。

1.3　试样制备

选用 LY12 铝合金作为被粘材料分别制备测试粘结强度和剥离强度的试样，在制备试样前对 LY12 铝合金进行如下表面处理：先清洗表面，再用丙酮擦洗除油，砂纸打磨，水洗干净后在 60～65℃重铬酸钾溶液中处理 15 min，用自来水清洗干净，再用蒸馏水清洗，烘干，在 4 h 内粘接。

将所用聚氨酯环氧树脂、晶须和固化剂按一定配比混合均匀，静置脱泡后按 GB/T 7124－1986 及 GB/T 7122－1996 制备试样。固化条件为：60℃/12 h。

1.4　力学性能测试及微观形貌观察

剪切强度的测试按 GB/T 7124－1986 进行，加载速率 5 mm·min^{-1}。剥离强度测试采用浮辊法，按照 GB/T 7122－1996 进行，加载速率 100 mm·min^{-1}。以上所有力学性能测试均在深圳新三思 MTS 880 材料试验机上进行。

用日立 JSM-800 观察试样的断口形貌，用广西梧州 XSP-9F-0302 型光学显微镜观察晶须的微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　偶联剂用量的影响

实验中分别使用质量分数 0.5%、1%及 2%的硅烷偶联剂 KH-560 对粉末状晶须进行有机化处理，将处理前后的晶须加入聚氨酯环氧树脂中并测试其粘接性能，结果如表 1 所示。处理前后晶须的光学显微镜照片如图 1 所示。由图 1 可看出，由于处理后晶须表面覆盖一层有机物，在光学显微镜中可看到晶须由透明变为不透明，且晶须边缘变得模糊。由于未经处理的晶须与基体的界面结合力太弱，未处理晶须加入聚氨酯环氧树脂后反而成为基体的缺陷，降低了树脂基体的剥离强度。

表 1　不同含量偶联剂处理后晶须改性聚氨酯环氧树脂的粘接性能

Table 1　The adhesive properties of the polyurethane-epoxy resins with/without whiskers pretreated with coupling agent at different mass fractions

Whiskers in resins*	Lap shear strength/MPa	Peel strength/(kN·m^{-1})
No whisker	16.9	4.24
Whiskers without pretreatment	16.3	3.91
Whiskers pretreated with 0.5%KH-560	17.2	4.62
Whiskers pretreated with 1%KH-560	17.0	4.98
Whiskers pretreated with 2%KH-560	16.5	4.40

* The whiskers added in resins were powder-like whiskers, and the mass of the whiskers was 10% of resin.

用偶联剂改性处理后的晶须加入聚氨酯环氧树脂中可以使其粘接性能有所提高，特别是室温剥离强度有明显的提高。其中偶联剂用量为 1%质量分数时改性效果最好，剥离强度增加了 17%。采用偶联剂 KH-560 对晶须进行处理时，硅烷试剂首先发生水解反应，进而与无机物表面的羟基形成氢键，通过加热脱水反应形成部分共价键，最终结果是无

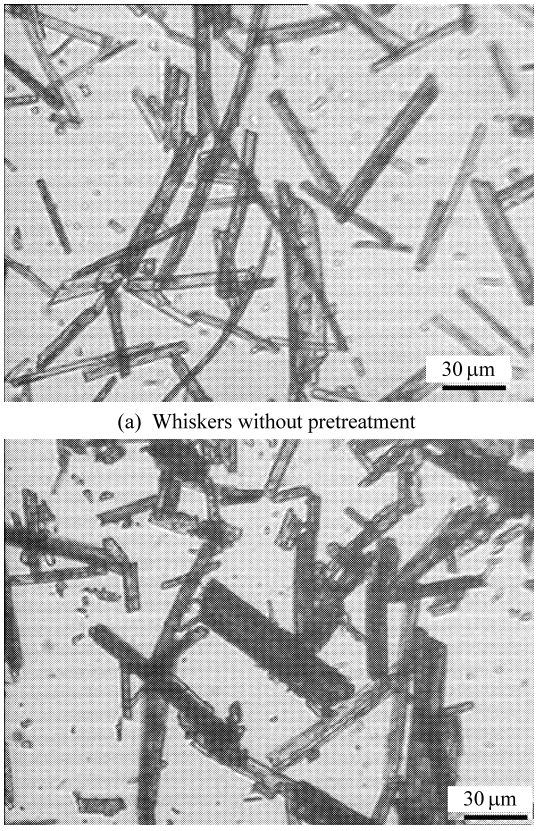


图 1 改性前后硫酸钙晶须的光学显微镜照片

Fig. 1 The optical microscopes of calcium sulfate whiskers without/with pretreatment

机物表面被硅烷覆盖[14]，偶联剂与晶须的作用机制如图 2 所示。

硫酸钙晶须与偶联剂的吸附作用模型如图 3 所示。当偶联剂的用量适当时，偶联剂在硫酸钙晶须表面形成单分子层(即化学吸附层)，此时晶须的改性效果最好；当偶联剂用量太少时，偶联剂未能完全包覆晶须表面，性能较差。而当偶联剂用量继续增加至过量时，由于长烃链分子间的相互缔合作用，使得改性剂在硫酸钙晶须表面的单分子层外又形成了多分子层(即物理吸附层)[15]。这些多分子

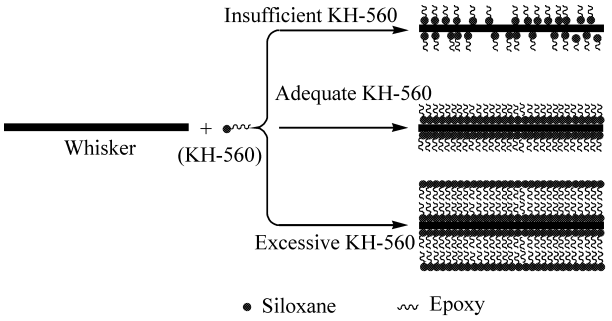


图 3 硫酸钙晶须与硅烷偶联剂的吸附作用模型

Fig. 3 The adsorption model of coupling agents and calcium sulfate whisker

层中的物理吸附力比化学键力要小，因此加入聚氨酯环氧树脂后的粘接性能也较差。

2.2 晶须长度对聚氨酯环氧树脂粘接性能的影响

分别采用 3 种不同长度晶须经 1% KH-560 有机化处理后，加入聚氨酯环氧树脂中固化并测试其粘接性能，其结果如表 2 所示。其中纤维状晶须长度约为 200 μm，粉末状晶须长度约为 60 μm，经过碾磨后的粉末状晶须长度约为 20 μm。不同长度的晶须改性聚氨酯环氧树脂的剥离破坏断面的扫描电镜图如图 4 所示。

表 2 不同长度的晶须改性聚氨酯环氧树脂的粘接性能

Table 2 The adhesive properties of polyurethane-epoxy resins modified by whiskers at different lengths

Whiskers in resins*	Lap shear strength/MPa	Peel strength/(kN·m^{-1})
No whisker	16.9	4.24
Fiber-like whiskers (≈200 μm)	17.1	4.03
Powder-like whiskers (≈60 μm)	17.0	4.98
Grinded powder-like whiskers(≈20 μm)	17.4	5.39

* The mass of the whiskers added was 10% of resin.

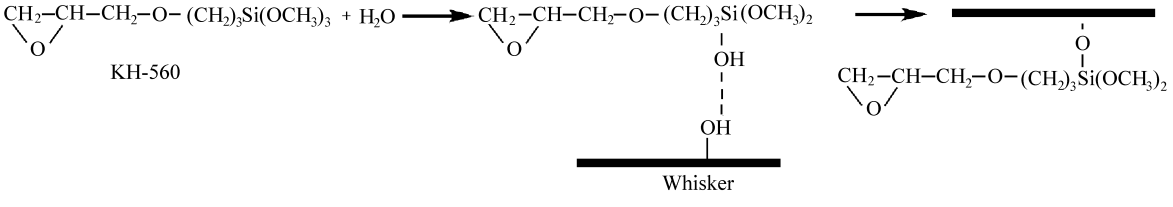
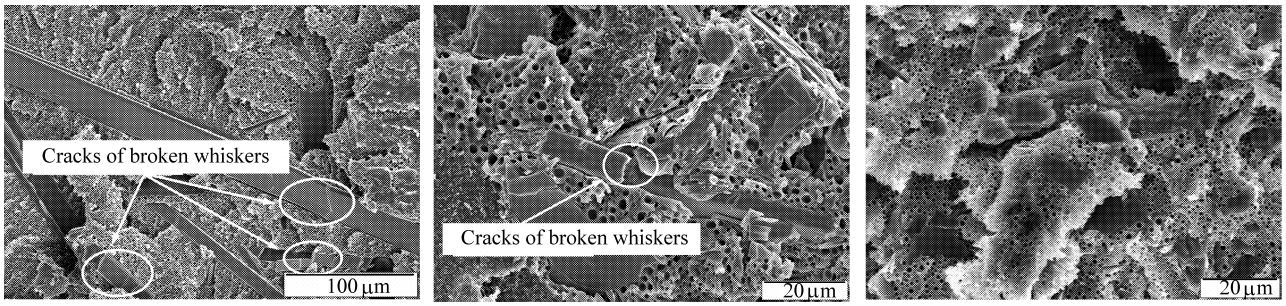


图 2 硅烷偶联剂与硫酸钙晶须的作用机制示意图

Fig. 2 The reactive mechanism of coupling agent with calcium sulfate whisker



(a) Fiber-like whiskers　(b) Powder-like whiskers　(c) Grinded powder-like whiskers

图 4　晶须/聚氨酯环氧树脂剥离破坏形貌的扫描电镜图

Fig. 4　SEM graphs of the peel cross-sections of polyurethane-epoxy resins modified by whiskers at different lengths

由表 2 可以看出，随着所加入晶须长度的缩短，改性聚氨酯环氧树脂的剥离强度有所增大，当加入碾磨后的短晶须(长度约为 20 μm)后，剥离强度由 4.24 kN/m 增加到 5.39 kN/m，增幅达 27%。由图 4 中的 SEM 照片可以看出，在纤维状晶须(长度约为 200 μm)的破坏中，晶须存在许多断裂的情况，说明纤维状晶须的破坏大多以断裂破坏为主。粉末状晶须(长度约为 60 μm)的破坏中也能观察到断裂的情况，但断裂裂纹较纤维状晶须大大减少，而粉末状晶须经碾磨后其晶须(长度约为 20 μm)的破坏形貌中则完全没有观察到晶须断裂裂纹的存在。

一般而言，晶须对树脂的改性机制有 2 种，当晶须取向与断口表面夹角较小甚至平行时，其机制为树脂基体中产生的裂纹在晶须/基体界面发生偏转，从而阻止裂纹扩展，或通过破坏界面吸收能量。当晶须取向与断口表面呈较大角度时，此时晶须阻碍裂纹扩展的能力较弱，但因为晶须轴向和断面接近垂直，如晶须断裂能小于晶须与基体的界面能，断面形成时则发生晶须的断裂，在断面上留下晶须的断口，反之，则会发生晶须拔出，在基体上留有明显的拔出段和晶须拔出后留下的孔洞[3, 16-18]。

本文中采用晶须对聚氨酯环氧树脂进行改性时，由于制得的粘接层厚度较薄(约为 30 μm)，绝大部分晶须以平行于树脂基体/被粘基材界面的状态存在于树脂中。当树脂基体受到剥离力作用而破坏时，晶须取向与断口表面夹角近乎平行，晶须对聚氨酯环氧树脂的改性机制以裂纹偏转阻碍裂纹扩展为主，故在材料的剥离破坏面上没有孔洞及晶须拔出段，而是出现整条晶须或者晶须脱离基体后留下的沟槽。由于晶须长度较长，当晶须的一端受力时，晶须将受到很大的弯曲力矩作用，长晶须犹如一根“杠杆”，会将其附近的微小裂纹“撬开”，反而会加速裂纹的扩展，弯曲力矩的作用同时会使长晶须断裂，由图 4(a)可看到大量晶须的断裂裂纹。因此晶须的存在同时起着两个相反的作用：一个作用是可以使裂纹发生偏转，阻碍裂纹扩展，吸收能量而达到提高材料粘接性能的效果；另一个作用则是对裂纹起着杠杆的作用，使裂纹扩展加速，降低材料的粘接性能。当晶须的长度较长时，由于弯曲力臂较大，将对晶须产生很大的弯曲力矩，其加速裂纹扩展的作用大于延缓裂纹扩展的作用(图 4(a))，故材料的剥离强度小于未加入晶须的体系。对于中等长度的粉末状晶须，由于其长度缩短，晶须被剥离时产生的弯曲力矩也随之减小，因此晶须出现断裂破坏的情况大大减少(图 4(b))。同时由于其产生的弯曲力矩减小，对裂纹的杠杆作用降低，其延缓裂纹扩展的作用大于加速裂纹扩展的作用，因此剥离强度较未加入晶须的体系大。短晶须由于所受弯曲力矩很小，完全不存在断裂的现象(图 4(c))，由于其能使裂纹偏转而吸收能量，能较大程度地提高剥离强度，本研究中聚氨酯环氧树脂的剥离强度提高约 27%。

2.3　不同含量晶须对聚氨酯环氧树脂粘接性能的影响

不同含量的改性后短晶须(长度约为 20 μm)对聚氨酯环氧树脂的室温剪切强度和剥离强度的影响如图 5 所示。可以看出，树脂基体的室温剪切强度及室温剥离强度均随晶须加入量的增加先升高然后降低，在晶须加入量为 10%时室温剪切强度和剥离强度最大，分别比未加入晶须体系的剪切强度和剥离强度提高了 5%和 27%。树脂基体的室温剪切和剥离强度先增加后降低，其原因可能是当晶须含量

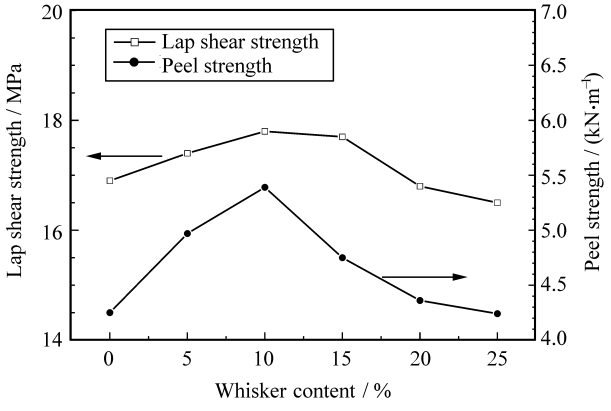


图 5　晶须含量与聚氨酯环氧树脂室温粘接性能的关系

Fig. 5　The influence of the whisker content on the RT adhesive properties of modified polyurethane-epoxy resins

很高时，易形成团聚，在基体中分散不均匀，受力时树脂基体中就会局部产生较大的内应力，甚至出现裂纹，导致强度降低；反之如果晶须含量过低，则起不到很好的改性作用。

不同含量的改性后短晶须(长度约为 20 μm)对聚氨酯环氧树脂基体的高温(100℃)和低温(－70℃)剪切强度的影响如图 6 所示。由图 6 可看出，当晶须加入量为 15%时，树脂基体的 100℃高温剪切强度从 9.2 MPa 上升到 12.8 MPa，100℃时的剪切强度提高了 39%，由此可以看出晶须的加入对提高聚氨酯环氧树脂基体的高温剪切强度有十分明显的作用。当晶须加入量为 10%时，树脂基体的低温剪切强度达到最大值(25.3 MPa)，比未加入晶须的体系提高了 10%。加入晶须能提高聚氨酯环氧树脂的高温剪切强度的原因是因为晶须耐热性能较好，加入聚氨酯环氧树脂中后提高了其耐高温性能，使聚氨酯环氧树脂在较高的温度下仍具有较好的性能。而低温剪切强度的提高则是由于无机晶须的热膨胀系数小于树脂基体，当温度下降时，树脂体积收缩量大于晶须，从而在晶须与树脂基体之间产生一个压应力，使得晶须与基体之间的作用更加紧密，当裂纹沿着晶须偏转时需消耗更大的能量，进而提高了树脂基体的剪切强度。改性树脂基体的低温剪切强度(－70℃)随晶须加入量的增大先升高然后降低，在 10%～15%处最大，原因也与晶须的团聚有关。

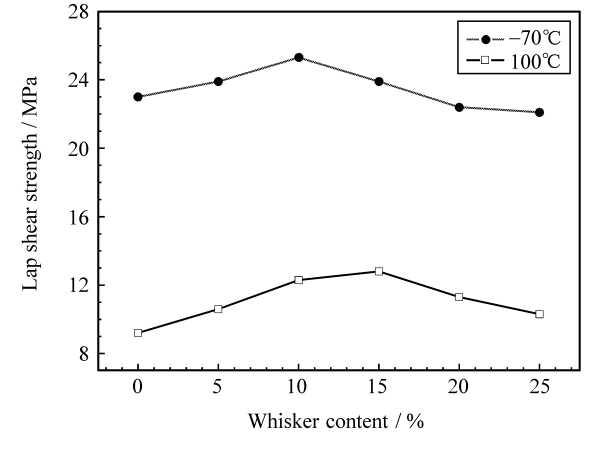


图 6　晶须含量与聚氨酯环氧树脂高、低温剪切强度的关系

Fig. 6　The influence of the whisker content on the lap shear strength of modified polyurethane-epoxy resins at high and low temperatures

3　结　论

(1) 晶须的表面处理方法、长度及加入量对晶须/聚氨酯环氧树脂的粘接性能均有影响。当使用经过偶联剂 KH-560 处理且长度较短(长度约为 20 μm)的晶须改性聚氨酯环氧树脂时改性效果最佳。当改性晶须的加入量为 10%时，可使改性树脂基体的室温剪切和剥离强度及－70℃剪切强度分别提高 5%、27%和 10%，当加入量为 15%时，可使改性树脂基体的高温(100℃)剪切强度提高 39%，对高温剪切强度的改善效果显著。

(2) 在本实验条件下，晶须对聚氨酯环氧树脂的改性机制为裂纹在晶须/基体界面处偏转，从而阻碍裂纹的扩展。

参考文献：

[1] Zhang L Q, Yang H Y. Whisker reinforced polymer and calcium sulfate whisker/ polymer composites [J]. Synthetic Rubber Industry, 1998, 21(5): 261-265.

[2] 潘金生，陈永华. 晶须及其应用 [J]. 复合材料学报，1995，12(4)：1-7.
Pan Jinsheng, Chen Yonghua. Whiskers and their applications [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1995, 11(2): 1-7.

[3] 文思维，肖加余，曾竟成，江大志，张昌天. 橡胶改性对硼纤维/环氧单向复合材料力学性能的影响 [J]. 复合材料学报，2007，24(4)：8-12.
Wei Siwei, Xiao Jiayu, Zeng Jingcheng, Jiang Dazhi, Zhang Changtian. Effect of liquid nitrile-butadiene rubber on mechanical properties of unidirectional boron fiber/epoxy resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(4): 8-12.

[4] 张　明，安学锋，唐邦铭，益小苏. 增韧环氧树脂相结构 [J].

复合材料学报，2007，24(1)：13-17.
Zhang Ming，An Xuefeng，Tang Bangming，Yi Xiaosu. Phase structure to a toughened epoxy system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：13-17.

[5] 王德生，杨士勇，刘　斌，陈　维，陈寿田. 橡胶增韧环氧树脂的界面极化研究 [J]. 复合材料学报，2002，19(4)：6-10.
Wang Desheng，Yang Shiyong，Liu Bin，Chen Wei，Chen Shoutian. Study on interface polarization of rubber-toughened epoxy resins [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2002，19(4)：6-10.

[6] 孙志杰，殷立新，梁志勇，张佐光. PSF/环氧共混基体体系增韧机理研究 [J]. 复合材料学报，2000，17(2)：42-45.
Sun Zhijie，Yin Lixin，Liang Zhiyong，Zhang Zuoguang. Research on toughening mechanism in PSF/epoxy blend resin system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2000，17(2)：42-45.

[7] 殷立新，王风处. 热固性树脂的刚性增韧：环氧-聚砜体系的断裂韧性及其增韧机理 [J]. 复合材料学报，1991，8(3)：37-42.
Yin Lixin，Wang Fengchu. Toughening of thermosets with high modular polymer I：The fracture energy and the toughening mechanism of epoxy - PSF system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，1991，8(3)：37-42.

[8] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京：化学工业出版社，2001.

[9] 孙明明，张　斌，张绪刚，等. 聚氨酯改性环氧树脂光学结构胶的研制 [J]. 化学与粘合，2005，27(2)：78-81.
Sun Mingming，Zhang Bin，Zhang Xugang，et al. study on PU prepolymer modified epoxy resin adhesives for optical instrument [J]. Chemistry and Adhesion，2005，27(2)：78-81.

[10] Sandler Stanley R，Berg Florence R. Polyurethanes as cryogenic adhesives [J]. Journal of Applied Polymer Science，1965，9(12)：3909-3916.

[11] Li Ye-Shiu，Li Ming-Shiu，Ma Chen-Chi M，et al. Polyether and polyester polyol based glycidyl - terminated polyurethane modified epoxy resins：Mechanical properties and morphology [J]. Polymer International，1994，35(4)：371-378.

[12] Chen Der-Shyang，Hsia Hung-Chung，Ma Chen-Chi M，et al. Cryogenic adhesives made from epoxy terminated urethanes：US，5，484，853 [P]. 1996-01-16.

[13] 李祥新，祁争健，王　艳，孙岳明，冯卫东. 聚氨酯改性室温固化环氧结构胶粘剂的研究 [J]. 粘接，2006，27(6)：1-3.
Li Xiangxin，Qi Zhengjian，Wang Yan，Sun Yueming，Feng Weidong. Study on room temperature curable epoxy adhesive modified with polyurethane prepolymer [J]. Adhesion in China，2006，27(6)：1-3.

[14] Ishida H，Koenig J L. Fourier transform infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface [J]. Journal of Colloid and Interface Science，1978，64(3)：555-564.

[15] 印万忠，王晓丽，韩跃新，袁致涛. 硫酸钙晶须的表面改性研究 [J]. 东北大学学报：自然科学版，2007，28(4)：580-583.
Yin Wanzhong，Wang Xiaoli，Han Yuexin，Yuan Zhitao. On the surface modification of calcium sulphate whiskers [J]. Journal of Northeastern University：Natural Science，2007，28(4)：580-583.

[16] 刘　玲，殷　宁，亢茂青，王心葵. $CaSO_4$晶须补强增韧聚氨酯弹性体机理的研究 [J]. 高分子学报，2001(2)：245-249.
Liu Ling，Yin Ning，Kang Maoqing，Wang Xinkui. Study on $CaSO_4$ whisker reinforcing and toughening mechanisms for polyurethane elastomer [J]. Acta Polymerica Sinica，2001(2)：245-249.

[17] Zhuang G S，Sui G X，Meng H，Sun Z S，Yang R. Mechanical properties of potassium titanate whiskers reinforced poly(ether ether ketone) composites using different compounding processes [J]. Composites Science and Technology，2007，67(6)：1172-1181.

[18] Converse Gabriel L，Yue Weimin，Roeder Ryan K. Processing and tensile properties of hydroxyapatite - whisker - reinforced polyetheretherketone [J]. Biomaterials，2007，28(6)：927-935.