

# 纳米氧化铜对磷酸盐胶黏剂耐水性能的影响

刘子浩<sup>1,2</sup>, 王明超<sup>1</sup>, 郭安然<sup>1</sup>, 刘家臣<sup>1,2</sup>

(1. 天津大学 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

(2. 天津大学(青岛)海洋工程研究院有限公司, 山东 青岛 266200)

**摘要:** 以  $H_3PO_4$  和  $Al(OH)_3$  为基体, 纳米氧化铜为填料来制备磷酸盐无机胶黏剂。胶黏剂粘结的莫来石片, 在人工海水中浸泡 168 h 后, 测试其剪切强度, 并以此强度为标准, 来探究纳米氧化铜的加入对磷酸盐胶黏剂耐水性能的影响。研究表明, 纳米氧化铜可以有效改善粘结剂的耐水性能, 并且当加入量为基体的 20% (质量分数, 下同) 时, 经 150 °C 处理的莫来石粘结片浸泡在人工海水中 168 h 的抗剪切强度最高, 为 7.13 MPa; 莫来石粘结片经 1300 °C 处理后, 浸泡在人工海水的抗剪切强度最低, 为 2.31 MPa; 发现经煅烧处理的纳米氧化铜相比未煅烧处理的氧化铜可以更好地提高粘结剂粘结强度。

**关键词:** 磷酸盐; 胶黏剂; 耐水性; 纳米氧化铜

**中图分类号:** TQ433.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)02-0577-05

海洋浮力材料是一种低密度、高强度、低吸水性率的固体浮力材料, 它分为传统浮力材料和新型浮力材料<sup>[1]</sup>。新型浮力材料是一种多孔结构材料, 多孔结构由空心微珠来提供, 因此该材料的强度较高, 模量较大, 吸水率较低, 并且孔隙的大小和微珠的分布很容易控制<sup>[2]</sup>。新型浮力材料不仅具有密度低, 弹性模量高等优点, 还具有优良的声学、热阻尼和电性能, 因此新型浮力材料的制备和应用备受关注<sup>[3,4]</sup>。新型浮力材料通常是由空心球和树脂组成, 常用的空心球有无机空心球和金属空心球; 环氧树脂<sup>[5,6]</sup>、乙烯基酯树脂<sup>[7,8]</sup>、聚氨酯<sup>[9,10]</sup>、聚乙烯树脂<sup>[11]</sup>、酚醛树脂<sup>[12]</sup>和硅树脂<sup>[13]</sup>等常作为基体来制备新型浮力材料。新型浮力材料所用的大多数树脂具有一定的挥发性, 其挥发的物质存在一定的毒性, 并且这些树脂具有成本高, 制备工艺复杂的缺点, 这极大地限制了有机树脂在新型浮力材料上的应用。而磷酸盐胶黏剂具有低温固化、成本低、制备工艺简单、无毒无污染等优点<sup>[14]</sup>, 可以作为基体来制备新型浮力材料。

无论是军事装备需求还是海洋领域的探索与开发, 海洋浮力材料已被广泛地应用于这些领域。现如今海洋浮力材料常需应用于高温领域, 如跨界飞行器, 又被称为“会飞的潜艇”, 它需要依托浮力材料在水中航行, 然而在空中飞行时, 所装备的浮力材料需要面临高温考验<sup>[15]</sup>。另外海洋中存在丰富的资源, 但很多

资源处于高温环境中, 这限制了人类的开发, 如能够喷金吐银的黑烟囱, 它的周围不仅矿产资源丰富, 还与生命的起源有关, 但是深海热液高温环境限制了人类的探索<sup>[16]</sup>。因此各国学者对耐温性浮力材料进行了探究, 如 Yazici 等<sup>[17]</sup>以硅树脂为基体、玻璃微珠为空心球制备出的耐高温浮力材料, 与其他浮力材料相比, 耐温性有所提升, 但是该浮力材料耐高温性仍然较差。因为磷酸盐无机胶黏剂具有耐高温的特点, 它或许可以成为制备耐高温浮力材料的理想基体。Geng 等<sup>[18]</sup>用磷酸盐胶黏剂制备的耐高温海洋浮力材料, 其经 600 °C 处理后, 仍具有良好的抗压强度。

世界各国专家学者对磷酸盐胶黏剂耐温性能进行了研究, 如 Wang 等<sup>[19]</sup>以磷酸铝为基体,  $B_4C$  和 Si 粉为填料来制备磷酸盐胶黏剂, 胶黏剂粘结的 C/C 复合材料经室温至 1500 °C 处理, 剪切强度始终在 2.3 MPa 以上。但是对于磷酸盐胶黏剂耐水性的探究, 鲜有报道。本实验探究了纳米氧化铜含量和温度对磷酸盐胶黏剂耐水性能的影响, 并通过 XRD、SEM 等进行分析。

## 1 实验

实验过程所使用的药品磷酸和氢氧化铝均来自国药集团, 氧化铜、氯化钠、氯化镁、七水硫酸镁、碳酸钙、二水硫酸钙等药品来自于罗恩试剂公司。

收稿日期: 2019-02-17

基金项目: 智库基金-特种密封材料及其系列化研究 (201707051001)

作者简介: 刘子浩, 男, 1993 年生, 硕士, 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072, 电话: 022-27402102, E-mail: 1043204687@qq.com

在 100.00 份去离子水中先添加 21.00 份 NaCl、2.54 份 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、0.10 份 CaCO<sub>3</sub> 搅拌，静置，全部溶解后再加入 2.54 份 MgCl<sub>2</sub>、1.54 份 MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O，配置成人工海水。每月将人工海水倒掉，并清洗容器，重新配制以更换人工海水。

用烧杯量取 9.8 mL 85% 的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 并稀释至 60%，然后置于 80 °C 水浴锅中保温 5 min；接着称取 7.8 g Al(OH)<sub>3</sub>，并匀速加入 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中，搅拌至一定的黏度；取 5 g 混合液作为基体，然后向基体溶液中加入一定质量分数的纳米氧化铜，纳米氧化铜添加量分别为基体的 5%、10%、15%、20%、25%、30%，分散均匀。制成磷酸盐胶黏剂。

采用万能材料试验机，以 0.5 mm/min 速率对莫来石粘结片试样进行压缩。测试了 150 °C 至 1300 °C 处理后浸泡在人工海水的莫来石粘结片的抗剪切强度、不同纳米氧化铜含量的胶黏剂粘结莫来石片浸泡在人工海水中 168 和 720 h 的抗剪切强度。并用 XRD、SEM 等进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米氧化铜添加量对磷酸盐胶黏剂耐水性能的影响

图 1 是纳米氧化铜的不同添加量对胶黏剂耐水性能的影响，从图 1 可以看出，随着纳米氧化铜添加量的增加，胶黏剂粘结的莫来石片在人工海水浸泡 168 h 后，它的抗剪切强度先升高再降低。纳米氧化铜与磷酸形成的大分子网络结构具有较强的分子间作用力，因此纳米氧化铜的加入会增强胶黏剂的粘结强度。随着纳米氧化铜添加量的增加，胶黏剂内会形成较多的 O-Cu-O 键，有利于提高胶黏剂粘结莫来石片的抗剪切

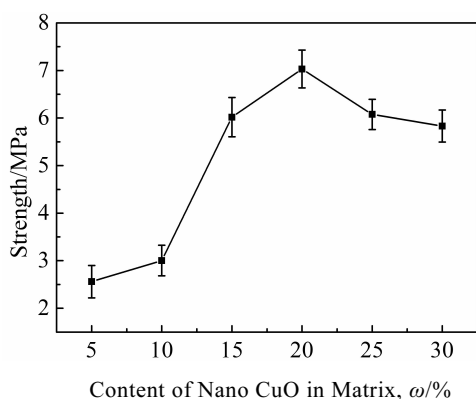


图 1 纳米氧化铜的不同添加量对胶黏剂耐水性能的影响  
Fig.1 Effect of different contents of nano CuO on water resistance of adhesive

强度,但是当纳米氧化铜含量为基体的 25%及以上时,会增加胶黏剂的粘稠度,使胶黏剂在粘结片上难以涂抹均匀,而且还会使胶黏剂固化过快,难以形成 O-Cu-O 键,使强度明显降低<sup>[20]</sup>;当纳米氧化铜添加量为基体的 20%时,用胶黏剂粘结莫来石片,并将莫来石片浸泡在人工海水 168 h 后,粘结片的抗剪切强度最高。

煅烧纳米氧化铜可以降低其活性,因此与未煅烧纳米氧化铜相比,经煅烧处理后加入至基体中,胶黏剂固化速度较慢,会生成较多的 O-Cu-O 键,从而提高胶黏剂的粘结强度<sup>[21]</sup>。图 2 是煅烧纳米氧化铜对胶黏剂耐水性能的影响;从图 2 中可以看出,纳米氧化铜添加量为基体的 15%和 20%时,添加煅烧纳米氧化铜至胶黏剂中,用其粘结莫来石片并将粘结片在人工海水浸泡 168 h 后,抗剪切强度小幅度提高。当纳米氧化铜添加量为基体的 25%时,无论添加的纳米氧化铜是否经过煅烧,胶黏剂经泡水处理后,粘结强度都有所下降。

为了进一步探究磷酸盐胶黏剂的耐水性,将胶结的莫来石在人工海水浸泡 720 h 后,测试其抗剪切强度。图 3 展示了泡水时间与抗剪切强度的关系。胶结的莫来石片在人工海水浸泡 168 h 后,相较于泡水前的抗剪切强度下降了 7.21%;胶结的莫来石片在人工海水浸泡 720 h 后,抗剪切强度为 3.76 MPa。

为测试磷酸盐胶黏剂经高温处理后的耐水性能,将胶接的莫来石片经 150、300、700、900、1300 °C 处理并降至室温,然后在人工海水浸泡 168 h,测试粘结片的抗剪切强度,图 4 即为抗剪切强度测试结果。从该图中可以发现,无论是否经过在人工海水浸泡的处理,胶接的莫来石片的近似抗剪切强度曲线趋势一

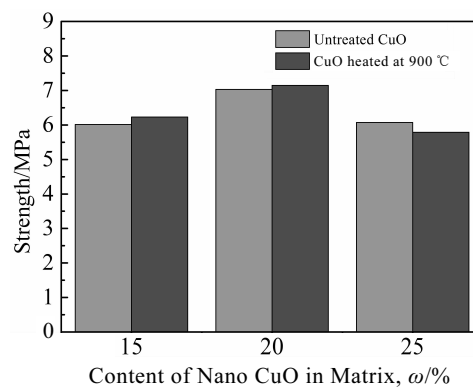


图 2 煅烧纳米氧化铜对胶黏剂耐水性能的影响  
Fig.2 Effect of calcined nano CuO on water resistance of adhesive

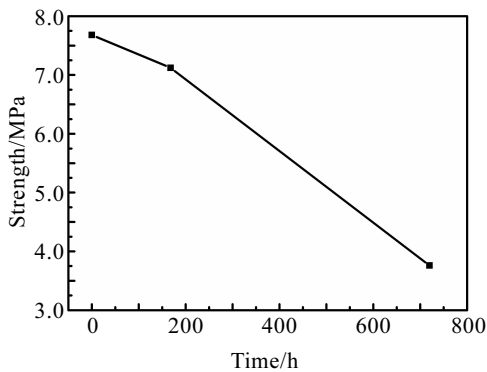


图 3 抗剪切强度随浸泡人工海水时间的变化

Fig.3 Shear strength varying with the immersion time in artificial seawater

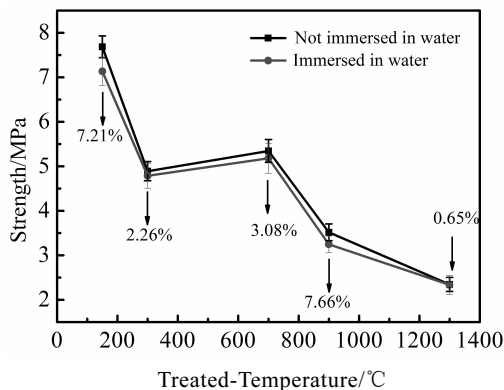


图 4 抗剪切强度随处理温度的变化

Fig.4 Shear strength varying with treated-temperature

致，大致分为 3 个阶段：(1) 从 150 °C 至 300 °C，抗剪切强度逐渐下降，最高抗剪切强度分别为 7.68 和 7.13 MPa；最低抗剪切强度分别为 4.89 和 4.78 MPa，在人工海水浸泡 168 h 的莫来石片抗剪切强度分别下降了 7.21% 和 2.26%。(2) 在 300 °C 至 700 °C，莫来石片的抗剪切强度逐渐上升，经 700 °C 处理的粘结片的近似抗剪切强度分别为 5.34 和 5.18 MPa，在人工海水浸泡 168 h 的抗剪切强度下降了 3.08%。(3) 经 700 °C 至 1300 °C 处理的粘结片抗剪切强度曲线呈下降趋势，但是经 700 °C 至 900 °C 处理的粘结片抗剪切强度下降较快；经 900 和 1300 °C 处理的粘结片，在人工海水浸泡 168 h 的抗剪切强度分别下降了 7.66% 和 0.65%，莫来石粘结片经 1300 °C 处理后，浸泡在人工海水的抗剪切强度最低，为 2.31 MPa。

2.2 胶黏剂相成分分析

图 5 是经不同温度处理的胶黏剂在人工海水浸泡 168 h 后的 XRD 图谱。从图 5 可以看出，经 300 °C 处理并浸泡人工海水 168 h 后的胶黏剂主要物相为六方 AlPO<sub>4</sub>、AlO(OH)、Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>，当经过 500 °C 热处理并浸泡在人工海水后，AlO(OH)衍射峰消失，说明其发生了分解并生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，但是在图谱上并未出现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰，说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以无定形的状态存在；热处理温度由 500 °C 升温至 700 °C 并浸泡在人工海水 168 h 后，图谱并未发生明显的变化，说明并没有新的物相生成。经 1100 °C 处理并浸泡在人工海水后，出现了 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、单斜 AlPO<sub>4</sub> 和正交 AlPO<sub>4</sub>，说明经 900 °C 至 1100 °C 处理并浸泡在人工海水后，发生了晶型转变。经过 1300 °C 处理并浸泡人工海水后，六方 AlPO<sub>4</sub> 衍射峰增强，单斜 AlPO<sub>4</sub> 衍射峰减弱，说明单斜晶系转变为六方晶系。

2.3 粘结片断裂处形貌观察

图 6a 和图 6b 是经 150 °C 处理的莫来石粘结片在人工海水浸泡前后的断裂面 SEM 图。从图 6a 中可以看出，胶黏剂经 150 °C 处理后内部结构较疏松，存在有较多的气孔，结构的疏松导致粘结片浸泡在人工海水中时水分子及其他物质较容易进入，水分子的进入会对粘结面造成侵蚀，使得在人工海水浸泡后粘结界面孔洞变大（图 6b），从而引起粘结片剪切强度的下降。图 6c 和图 6d 是经 700 °C 处理的莫来石粘结片在人工海水浸泡前后的 SEM 图。对比图 6c 和图 6d 可以发现，在人工海水浸泡后粘结面气孔明显变大，导致剪切强度下降；图 6e 和图 6f 是经 1300 °C 处理的莫来石粘结片在人工海水浸泡前后的 SEM 图。从图 6e 和

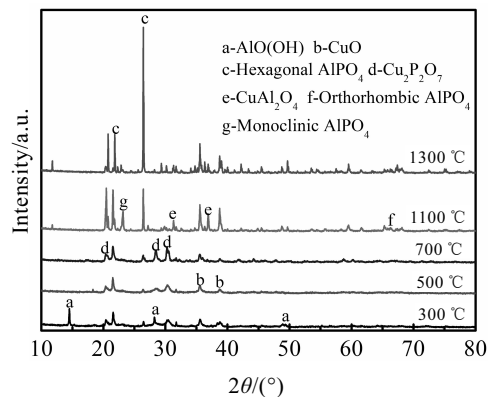


图 5 不同温度处理的胶黏剂在人工海水浸泡 168 h 后的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the adhesive treated at different temperatures and immersed in artificial seawater for 168 h

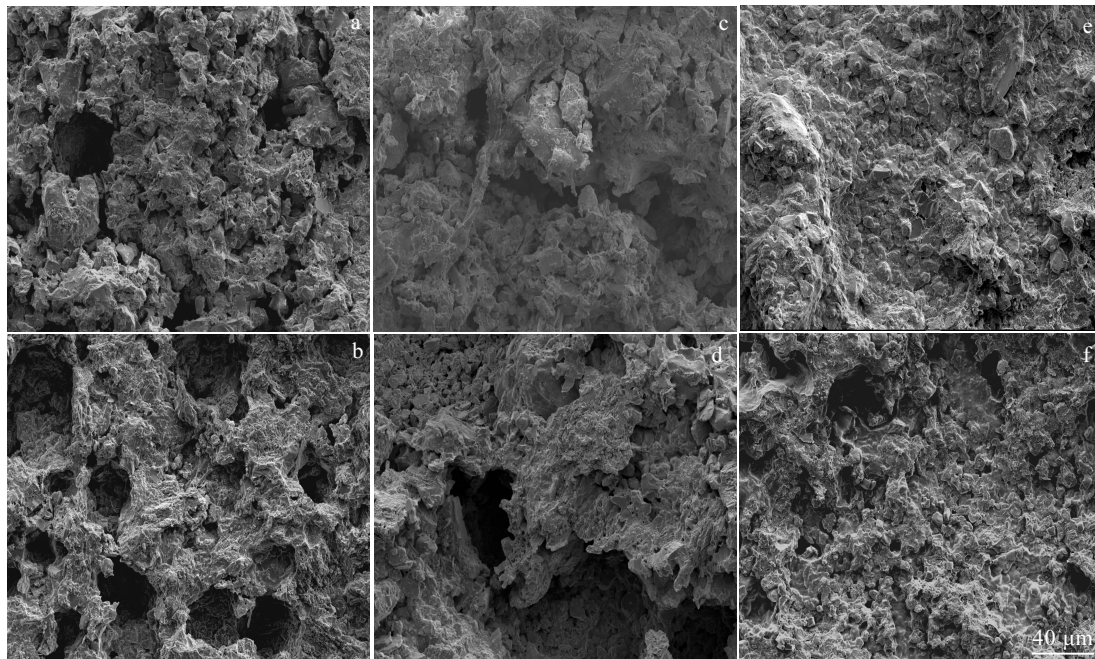


图 6 经不同温度处理并在人工海水浸泡前后胶粘剂内部形貌的 SEM 图

Fig.6 SEM images of the internal morphology of adhesive treated at different temperatures and before (a, c, e) and after (b, d, f) immersion in artificial seawater: (a, b) 150 °C; (c, d) 700 °C; (e, f) 1300 °C

图 6f 中可以看出, 经 1300 °C 处理的粘结片, 内部结构较为致密, 同时也从侧面反映了在人工海水浸泡后剪切强度下降较少的原因所在。

### 3 结 论

1) 当纳米氧化铜添加量为基体的 20% 时, 所制备的胶黏剂具有最佳粘结强度, 胶接的莫来石片浸泡在人工海水 168 h 后, 抗剪切强度为 7.13 MPa; 浸泡在人工海水 720 h 后, 抗剪切强度为 3.76 MPa。

2) 莫来石粘结片经 150 °C 至 1300 °C 热处理, 浸泡在人工海水 168 h 后抗剪切强度先下降再上升, 最低抗剪切强度为 2.31 MPa。

3) 与未煅烧纳米氧化铜相比, 以煅烧的纳米氧化铜为填料制备的胶黏剂的粘结强度更高。

#### 参考文献 References

[1] Guan Hongtao(关宏韬), Feng Zhitao(冯志涛), Jia Lishuang(贾立双) et al. *Ocean Technology*(海洋技术报)[J], 2014, 33(5): 92

[2] Puterman M, Narkis M, Kenig S. *Journal of Cellular Plastics* [J], 1980, 16(4): 223

[3] Gupta N, Zeltmann S E, Shunmugasamy V C et al. *JOM*[J], 2014, 66(2): 245

[4] Porfiri M, Gupta N. *Composites Part B: Engineering*[J], 2009, 40(2): 166

[5] Awaja F, Arhatari B D. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2009, 40(8): 1217

[6] Gupta N, Nagorny R. *Applied Polymer Science*[J], 2006, 102(2): 1254

[7] Shunmugasamy V C, Pinisetty D, Gupta N. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(1): 180

[8] Labella M, Zeltmann S E, Shunmugasamy V C et al. *Fuel*[J], 2014, 121: 240

[9] Pellegrino A, Tagarielli V L, Gerlach R et al. *International Journal of Impact Engineering*[J], 2015, 75: 214

[10] Shah D U, Vollrath F, Porter D. *Polymer*[J], 2015, 56: 93

[11] Luong D D, Strbik Iii O M, Gupta N et al. *Journal of Composites*[J], 2014(6): 1

[12] Wang Bo(汪波), Huang Chi(黄赤), Huang Zhixiong(黄志雄) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2016, 30(3): 209

[13] Kenig S, Raiter I, Narkis M. *Journal of Cellular Plastics*[J], 1984, 20(6): 423

[14] Liu Z X, Sun R N, Mao Z P et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(16): 3517

[15] Shi Zhaofeng(时兆峰), Zhang Chunxue(张纯学). *Aerody-*

- amic Missile Journal*(*飞行导弹*)[J], 2006(3): 9
- [16] Feng Jun(冯 军), Li Jianghai(李江海), Chen Zheng(陈 征) *et al. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis* (北京大学学报, 自然科学版)[J], 2004, 40(2): 318
- [17] Yazici M, Fahr P, Shukla A *et al. Acta Physica Polonica A*[J], 2014, 125(2): 526
- [18] Geng Haitao, Liu Jiachen, Guo Anran *et al. Materials and Design*[J], 2016, 95: 32
- [19] Wang Migchao, Liu Jiachen, Du Haiyan *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(8): 11 581
- [20] Yao Hong(姚 虹), Xu Xiaoliang(徐晓亮), Lin Qi(林 奇) *et al. Journal of Natural Science of Hunan Normal University*(湖南师范大学自然科学学报)[J], 2011, 34: 309
- [21] Li Wenjun(李文军), Li Zhuang(李 壮), Xu Jili(许积礼) *et al. Adhesion*(粘接)[J], 1995, 16(4): 12

## Effect of Nano CuO on Water Resistance of Phosphate Adhesive

Liu Zihao<sup>1,2</sup>, Wang Mingchao<sup>1</sup>, Guo Anran<sup>1</sup>, Liu Jiachen<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Machining Technology of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. Tianjin University (Qingdao) Marine Engineering Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266200, China)

**Abstract:** Phosphate adhesive were prepared using the  $H_3PO_4$  and  $Al(OH)_3$  as the matrix and nano CuO as the inorganic fillers. The influence of nano CuO on the water resistance of phosphate adhesives was investigated by soaking mullite joints that were bonded by the adhesive in artificial seawater for 168 h. The results show that the nano CuO can improve the water resistance of the adhesive. The shear strength of mullite joint is 7.13 MPa which is the best strength after immersion in artificial seawater when the content of nano CuO in matrix is 20wt%. The joint has good water resistance within the whole heat-treatment temperature range from 150 °C to 1300 °C. The lowest shear strength is 2.31 MPa after heat-treatment at 1300 °C and immersion in artificial seawater. Compared with the nano CuO not heated at 900 °C, the adhesive has better strength when the nano CuO heated at 900 °C is added into the adhesive.

**Key words:** phosphate; adhesive; water resistance; nano CuO

---

Corresponding author: Liu Jiachen, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, Tel: 0086-22-27402102, E-mail: l: jcliu@tju.edu.cn