

高温粘结剂的发展及相关应用

祁雅琼 闫雅倩 刘文静^(通讯作者)

(天津包钢稀土研究院有限责任公司, 天津 300300)

【摘要】 粘结剂在各行各业中有着广泛的应用, 随着科技的发展, 人们对粘结剂性能的需求越来越高, 可耐受高温的粘结剂越来越受到使用者的青睐。本文概述了高温有机粘结剂和无机粘结剂所包含的种类及特点, 总结了研究者为了提高高温粘结剂的性能所做的工作, 详细介绍了高温粘结剂在各个领域的应用情况。

【关键词】 高温; 粘结剂; 有机; 无机; 应用

粘结剂是一种可以将同种材质或不同材质的物体粘接在一起的化学物质, 广泛应用于人们的日常生活和工业生产中。粘结剂在工业上常被用于粘接金属材料、非金属材料 and 陶瓷材料等。随着粘结剂的广泛应用, 人们对其性能提出了更高的要求。传统的有机粘结剂具有固化速度快、粘接强度大等优点, 但大部分无法耐受高温, 300℃后会出现分解, 无法满足工业需求。高温粘结剂是一类可以耐受较高温度的粘结剂, 需满足在 204~232℃、260~371℃、371~427℃、538~816℃下分别服役 20000~40000 h、200~1000 h、34~200 h、0.03~0.19 h 以上^[1]。本文概述了无机类高温粘结剂和有机类高温粘结剂的种类, 并着重介绍了高温粘结剂的应用现状。

一、有机高温粘结剂

有机类高温粘结剂主要包括酚醛树脂类、有机硅类、环氧树脂类、聚四氟乙烯类、聚酰亚胺树脂类。

(一) 酚醛树脂类粘结剂

酚醛树脂类粘结剂是由酚类化合物和醛类化合物在酸性或碱性催化剂的催化下产生的缩聚物。传统的酚醛树脂类粘结剂的使用温度相对较低, 一般在 200~300℃, 同时还存在易分解、吸水率高、易脆等问题^[2]。许多研究者通过加入有机或无机化合物对酚醛树脂粘结剂进行改性, 可进一步提高其性能。张斌等使用酚醛树脂和聚硼硅烷进行缩合, 制备出的粘结剂聚硼硅烷改性酚醛树脂具有较好的粘接性能, 在 300℃下的剪切强度可以达到 3~6MPa^[3]。李咸龙等通过将羟甲基苯酚与钼酸铵反应制备出了钼改性的苯酚甲醛树脂粘结剂, 此粘结剂的分解温度高达 544℃, 远高于传统的酚醛树脂粘结剂, 并且其在 900℃的残炭率达到 72.34%^[4]。蒋云海等使用碳化硼作为填料, 制备出了具有优异性能的改性酚醛树脂

粘结剂, 可用于 700℃以上碳化硅陶瓷的粘接, 改性酚醛树脂和碳化硅陶瓷界面形成了硼硅酸盐, 可进一步提高粘接强度^[5]。

(二) 有机硅粘结剂

有机硅类粘结剂应用广泛, 具有较好的高温稳定性, 但该类粘结剂存在固化温度高、质地较脆、耐溶剂性差的问题。许多研究者对有机硅类粘结剂进行改性。胡继东等通过将陶瓷组元加入聚碳硅烷中制备出一种改性有机硅粘结剂, 该粘结剂具有优异的耐高温性能和粘接强度, 1200℃下的残余率可达到 84%^[6]。Wang 等通过将无机物莫来石、碳化硼、玻璃粉、硅、铝等填料及有机物异丙醇加入聚甲基倍半硅氧烷树脂中, 制备出了性能优异的粘结剂, 其在加压固化及 1300℃下烧结后的剪切强度可达到 45.7MPa^[7]。

(三) 环氧树脂粘结剂

环氧树脂粘结剂因其具有收缩率低、粘结强度高的特点被广泛应用于各个领域, 但环氧树脂存在耐高温性差、质地较脆等问题, 因此需要通过改性来提升其粘接性能。赵升龙等将 E-51 和 AG-80 (环氧树脂) 混合后作为基料, 使用聚酰胺类作为固化剂、丁腈橡胶 (ATBN) 为增韧剂制备了一种可以室温固化的环氧树脂粘结剂, 该粘结剂的使用温度可达到 200℃^[8]。蒋伯成等以 4,4'-二氨基苯酚为固化剂, 以端羧基丁腈橡胶 CTBN 为粘度调节剂, 聚酰胺酸作为改性剂, 合成了一种改性环氧树脂粘结剂, 性能最好的试样的热分解温度为 411℃, 剪切强度为 27.10MPa^[9]。

(四) 聚四氟乙烯类粘结剂

聚四氟乙烯粘结剂比环氧树脂粘结剂的热解温度更高, 但粘接性能较差, 可以通过对聚四氟乙烯

表面进行改性来提高其粘接性能。李荣等通过使用乙二醇对聚四氟乙烯表面进行处理,进一步增大表面能和减小接触角,提高了粘结剂的粘结性和浸润性^[10]。除此之外,还可通过使用低温等离子体对聚四氟乙烯表面进行改性,可一定程度上提高其粘结性和表面能^[11]。

(五) 聚酰亚胺类粘结剂

聚酰亚胺类粘结剂是一种成本较高的粘结剂,具有绝缘性、耐高低温性、耐腐蚀、抗蠕变等优点,但存在加工条件要求高、固化温度高的问题^[12]。

二、无机高温粘结剂

无机高温粘结剂的工作温度较有机类粘结剂有很大提升,但其固化温度相对较高、脆性大,该类高温粘结剂主要包括硅酸盐类、铝酸盐类、纳米氧化物溶胶类等。

(一) 硅酸盐

硅酸钠和硅酸钾水溶液(水玻璃)是常用的高温硅酸盐粘结剂,具有制备工艺简单、成本低及粘接性好等特点,主要应用于耐火材料和铸造等方面。贺传兰等将 Al_2O_3 、 MgO 作为固化剂, $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 和 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 作为基料,添加多种无机填料制备成的可以在 800°C 及以上温度下使用的粘结剂,其剪切强度可达到 2MPa ^[13]。王继娜等研究了对水玻璃进行了纳米粉末改性、超声处理、添加复合改性材料等,研究了上述操作对其粘接性能的影响,研究发现加入复合改性材料的效果较好,很大程度上改善了水玻璃的砂溃散性,同时粘结剂的常温强度也有所提高^[14]。

(二) 磷酸盐

磷酸盐类高温粘结剂具有粘结强度高、固化温度高的特点,大多数是由磷酸、氢氧化物、两性氧化物等制备而成,主要包括磷酸铝、磷酸二氢铝等。该种高温粘结剂可用于陶瓷、玻璃、金属等物质的粘接。戴雷等制备出了一款可以在 2000°C 下长期使用的高温粘结剂,主要原材料包括磷酸二氢铝和锆溶胶,该粘结剂具有较强的粘结强度和耐腐蚀性^[16]。王超等使用固化剂为氧化镁、氧化锌,填料为氧化锆、二氧化硅,基材为磷酸二氢铝等材料制备出了一种 160°C 下可固化的耐受温度为 1500°C 的高温粘结剂^[17]。

(三) 纳米溶胶类粘结剂

硅溶胶、铝溶胶、锆溶胶等纳米溶胶类粘结剂的适用温度普遍高于硅酸盐和铝酸盐。硅溶胶主要成分是纳米二氧化硅颗粒,可耐 1500°C – 1600°C 的高温,具有较强的粘接强度,可用作多种耐火材料的粘

剂。纳米锆溶胶主要成分是二氧化锆,具有良好的耐高温、耐腐蚀性能,可用作耐火材料及玻璃纤维的黏合剂。纳米铝溶胶是一种将氧化铝胶粒均匀分散在水中而形成的胶体溶液,因其具有较好的粘结性、耐高温性和成膜性被广泛应用于无机纤维的黏结,例如玻璃纤维、石棉和瓷纤维等。

三、高温粘结剂的应用

高温粘结剂可有效地连接相同材质或不同材质的材料,是连接技术的重要组成部分,被广泛应用于建筑、铸造、特种涂料等领域。

(一) 在红外辐射涂料中的应用

高温红外辐射涂料是一种被广泛用于节能、建筑、航空等领域的可提高能源利用率的涂料。该涂料主要由红外辐射基料和高温粘结剂组成。欧阳德刚等使用多种硅溶胶进行复配制备出了一款可以应用于红外辐射涂料的高温粘结剂,该粘结剂与其自制红外辐射基料制备的红外辐射涂料可牢固附着在 $\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Ti}$ 耐热不锈钢上,在 1050°C 下的抗热震水淬性能良好,测试6次后涂层无脱落^[18]。潘濡宗等对硅酸盐粘结剂进行改性,制备出了更适用于红外辐射涂料的高温粘结剂,通过正交试验发现了以硅胶、固化剂、含 Al^{3+} 溶液和硼砂为原材料的最佳比例^[19]。赵凯等使用铝磷酸盐作为粘结剂,氧化铜作为固化剂, CoFe_2O_4 作为红外辐射基料制备出了一种性能优异的红外辐射涂料,该涂料制备的涂层在 1000°C 下的抗热震次数可达到32次^[20]。

(二) 在铸造业中的应用

铸造业中常用的传统粘结剂有水玻璃、呋喃树脂等,但其存在砂溃散性差的问题,磷酸盐无机高温粘结剂既具有有机树脂的粘结特点,并且无毒无害,可以应用在混砂、造型、浇注等多道工序^[21]。黄建波等将磷酸盐粘结剂进行改性,改性后的磷酸盐粘结剂的具有发气性小(6.3mL/g)、溃散性优异的特点,可以有效降低铸造件的气孔缺陷率,更好地满足生产需要^[22]。

(三) 在钢材粘接上的应用

李潇咏等使用磷酸二氢铝作为粘结剂,主材为氧化铝和氧化铁,改性剂为硅溶胶和聚乙烯醇制备出了一种可以用于钢材上的高温粘结剂。在 600°C 的温度下保温 10min ,粘结剂层状态良好,未出现开裂、失光和变色,粘结强度仍大于 10MPa ,耐冲击性可达到 50cm ^[23]。

(四) 在陶瓷材料上的应用

郝瑞华使用磷酸、氢氧化铝、氧化镁、磷酸二

氢铝等原材料制备了不同磷酸盐基粘结剂粘结陶瓷/莫来石陶瓷试样,通过实验发现磷酸铝基粘结剂的粘接强度最大,其次是磷酸铝镁基粘结剂,磷酸二氢铝基粘结剂的粘接强度最低,以上三种粘结剂在经过 800℃ 处理后的粘结强度分别为 9.25MPa、7.46MPa、5.06MPa^[15]。

(五) 在轻质高效隔热材料上的应用

刘瑞祥等使用陶瓷纤维、高温粘结剂等原材料制备了一种轻质高效隔热材料,通过对高温粘结剂种类的筛选,发现以硼硅玻璃为黏结剂的轻质高效隔热材料在 1500℃ 煅烧后的结构均匀,粘结剂可起到支撑、连接纤维的作用,并且对材料隔热性能的影响有所降低。磷酸盐作为粘结剂的隔热材料在 1500℃ 下煅烧后粘结剂填充量高、孔隙率低、陶瓷纤维表面破坏严重,因此,硅硼玻璃体系的粘结剂更适用于制备此轻质高效隔热材料^[24]。

四、总结与展望

不同的高温粘结剂具有不同的特点,有机类高温粘结剂的粘结速度快,固化温度低,但其应用温度和分解温度较低;无机粘结剂的应用温度较高,但其固化温度也相对较高,质地较脆。为了进一步提高高温粘结剂的性能,可将关注点放在有机与无机粘结剂的复配上,希望可以开发出性能优异的高温粘结剂,可满足各种行业的需要。

参考文献:

- [1] 卓龙海,寇开昌,吴广磊等.耐高温胶粘剂研究进展[J].中国胶粘剂,2011,20(01):53-57.
- [2] 段德莉.有机耐高温胶粘剂发展概况[J].辽宁化工,1995(04):4-6+9.
- [3] 郑典模,温爱鹏,徐建国等.金属与陶瓷耐高温胶黏剂的研究[J].现代化工,2016,36(01):136-139.
- [4] 李咸龙,石振海,张多太.耐高温钼改性酚醛树脂胶粘剂的制备及耐热性研究[J].粘接,2009,30(04):55-58.
- [5] 蒋海云,王继刚,吴中庆.B4C 改性酚醛树脂粘接 SiC 陶瓷的高温性能[J].复合材料学报,2009,26(01):7-12.
- [6] 胡继东,陶孟,周廷春.新型高温粘结剂的制备及性能研究[C].//第一届中国国际复合材料科技大会论文集.2013:1094-1098.
- [7] WANG M C, TAO X, XU X Q. High-temperature bonding performance of modified heat-

resistant adhesive for ceramic connection[J]. Journal of Alloys and compounds,2016,663:82-85.

[8] 赵升龙,刘清方,梁滨,等.ATBN 改性的耐高温环氧胶粘剂的研究[J].粘接,2005,26(1):7-8.

[9] JIANG B C, KONG D Z, LIU D, et al. Study on the epoxy resin adhesive modified by polyimide[J]. Chem Adhes, 2010(2):8-10.

[10] 中国科学院宁波材料技术与工程研究所.一种聚四氟乙烯制品表面改性的方法:CN201010506723.0 [P].2011-02-23.

[11] 李荣,吴国忠.PTFE 表面辐照改性研究进展[J].核化学与放射化学,2015,37(5):321-328.

[12] 侯锁霞,李勇帅,张好强,等.耐高温粘结剂的研究现状[J].中国胶粘剂,2018,27(7):57-60.

[13] 贺传兰,邓建国.耐高温硅酸盐粘接密封胶[J].粘接,2011,32(2):62-65.

[14] 王继娜,樊自田,张黎,等.典型方法和材料对水玻璃的改性效果与机制[J].铸造技术,2006,27(12):1303-1306.

[15] 郝瑞华.磷酸盐基高温粘结剂的制备及其粘结性能研究[D].天津:天津大学,2012.

[16] 武汉双虎涂料有限公司.一种耐高温复合无机粘结剂及其制备方法与应用:CN201410004954.X[P].2014-04-23.

[17] 王超,刘文彬,刘济江,等.磷酸盐基耐高温胶粘剂的研制[J].化学与粘合,2007,29(2):90-130

[18] 欧阳德刚,周明石,张奇光.红外辐射涂料粘结剂的试验研究[J].钢铁研究,1999(06):41-43.

[19] 潘德宗,邓尉林,毛祖纲等.红外辐射涂料用粘结剂的研制[J].红外技术,1996(05):41-42+40.

[20] 赵凯.铁钴系红外辐射涂料的制备与性能研究[D].华南理工大学,2016.

[21] 王丽峰.磷酸盐无机粘结剂的发展及其应用[C].//重庆铸造行业协会,重庆市机械工程学会铸造分会.重庆长江造型材料(集团)股份有限公司;2023

[22] 黄建波,张留伟.改性磷酸盐无机粘结剂的性能研究[J].铸造技术,2020,41(12):

[23] 李潇咏,廖欢,莫友彬等.磷硅酸铝高温粘结剂的制备及耐高温性能研究[J].化工技术与开发,2021,50(09)

[24] 刘瑞祥,杨杰,隋学叶等.耐 1500℃ 超高温轻质高效隔热材料的制备及性能的初步表征[J].现代技术陶瓷,2014,35(05):