

胶粘剂的老化及其预防

张广玉

(第五三研究所)

内容提要 介绍了胶粘剂的各种环境耐久性试验方法,老化性能和防老化技术。其中包括ASTM标准试验方法,人工和自然老化对其性能的影响,结果证明:抗氧化剂,物理防护和使用防老剂对胶粘剂防老化是行之有效的。

随着高聚物材料的发展,胶粘剂和胶接技术在现代工业、农业、国防科学及其它行业中获得了广泛的应用。胶粘剂的应用领域如此广泛,其老化性能是人们普遍关心的。80年代,国外对胶粘剂的老化性能进行了一些研究〔1~4〕。然而,在各种胶粘剂老化与防老化研究过程中,首先遇到的是胶粘剂的老化试验方法的统一,只有在相同的试验方法和试验条件下,才能评价各种胶粘剂的性能变化及其防老化效果的优劣,使老化与防老化研究结果有可比性。

一、胶粘剂的老化试验

胶粘剂在贮存和使用过程中,胶接部分受到光、热、湿热、氧、臭氧、水分、机械、化学、微生物、工业腐蚀气体以及其它介质的作用,胶接性能逐渐降低的现象称为胶粘剂的老化。胶粘剂老化试验的目的就是考察胶粘剂在这些因素作用下的性能变化规律。

单纯水分或湿度能破坏胶粘剂中可以水解的酯基、羟基和醚基等,洗去胶粘剂表面能溶于水的抗氧化剂、热稳定剂及其它防老剂或添加剂,降低耐老化性能。湿、热的综合作用对胶粘剂的老化影响更显著,使胶粘剂发生水解的同时,还使其发生热裂解和分解反应。胶粘剂的老化性能与被胶物表面处理状态、被粘接物及粘接剂的化学结构有关。

一般认为单纯光并不是引起胶粘剂老化的主要因素,而是上述诸因素的综合作用。所以,ASTM人工加速老化试验方法中对温度和湿度都有一定的要求〔5,6〕。高温高湿的共同作用是胶粘剂老化的主要因素,湿热老化的主要机理分为三种情况:(1)湿气在高温作用下渗进胶粘剂层内部,破坏胶粘剂中易水解的化学键和基团(如酯基、羰基、羟基),使胶粘剂分子链降解,降低其胶接性能;(2)水分子渗入胶与被胶物表面,使其分离,导致胶接性能降低;(3)湿气进入胶粘剂内部,由于交联密度的不同,使胶粘剂分子链柔顺性发生变化,水分起着一种物理增塑剂的作用,这种增塑有时是可逆的,从而使胶粘剂某些性能变坏。

目前,胶粘剂老化试验方法正随着胶粘剂的发展而不断地完善。在我国胶粘剂老化试验方法及标准还制订的较少,而国际上已有许多老化试验标准方法可供参考和借鉴。常用的老化试验方法分自然老化和加速老化试验两大类。自然老化试验的特点是利用自然环境条件或自然介质进行试验,主要试验方法有:胶粘剂贮存寿命试验方法〔7〕,胶粘剂户外曝露试验〔8,9〕。加速老化试验方法的特点是用人工的办法在室内或设备

本课题组参加者还有于明、张孝兰、王翔明、孙同海等。

内模拟近似于大气环境条件或某种特定的环境条件, 强化某些因素, 以期在较短的时间内获得试验结果, 经常采用的加速老化试验方法有: 胶粘剂的温度和湿度效果试验方法〔10〕、胶粘剂受力状态〔11, 12, 16〕和工作寿命试验方法〔13〕、胶粘剂耐久性试验方法〔14, 15〕、胶粘剂耐细菌〔17〕和霉菌〔18, 19〕试验方法、胶粘剂煮干循环老化试验方法〔20〕、胶粘剂高能辐射试验方法、〔21〕、胶粘剂氧压法加速老化试验方法〔22〕等。

二、胶粘剂老化性能

众所周知, 胶粘剂种类很多, 其老化性能也各有差别。为了更好地应用各种胶粘剂, 应研究各种环境条件下胶粘剂的老化性能, 归纳出胶粘剂老化性能变化规律。

(一) 放置时间对老化性能的影响

为了对比同类或同种胶粘剂的老化性能, 一般都规定在相同的老化试验条件下进行试验, 以便于进行性能研究和对比。同一种胶粘剂在相同条件下进行老化试验, 取样后立即进行性能测试, 和取样后放置一定时间后进行性能测试, 其性能参数两者是否一致, 是衡量对比胶粘剂性能指标时必须注意的问题之一。为此, 我们选用各项性能指标比较稳定的711胶进行对比试验。加速老化试验粘接试样为45°钢, 表面经喷砂处理。人工加速老化试验选用湿热老化试验, 试验温度为40℃, 相对湿度为95%。各湿热老化试验周期及经不同时间放置后的性能测试结果如表1。

表1 放置时间对湿热老化性能的影响

老化时间(h)	剪切强度(MPa)							
	0	48	120	240	360	480	600	720
测试条件								
取样后立即测试	24.9	23.4	23.1	21.7	20.0	19.1	19.2	18.6
室温放置24h后测试	24.1	23.0	22.5	20.0	20.9	19.6	20.2	20.1
两种测试结果 = 立即测试 的变化率 = $\frac{\text{立即测试}}{24\text{h后测试}}$	1	1.02	1.03	1.09	0.96	0.97	0.95	0.93

由表1看出, 放置时间相同经两种不同试验周期后的剪切强度均呈下降趋势。这说明经湿热老化试验后, 胶粘剂的性能发生了变化。即剪切强度随湿热老化试验时间的增长而降低。此外, 两组测试结果还看出, 取样后立即测试的试样, 与在室温放置24h后测试的试样剪切强度不相同, 在240h湿热老化以前两种测试结果的变化率均大于1, 即在室温放置24h后测试的剪切强度低于取样后立即测试的结果; 当240h湿热老化试验以后两种测试结果的变化率均小于1, 即在室温放置24h后测得的剪切强度高于取样后立即测得的结果。由此看出, 同种胶粘剂经相同老化试验条件试验后, 当放置时间不同测得的结果是有差别的。在胶粘剂研制和老化性能试验过程中必须注意这一点。所以, 为了保证老化试验数据的可比性, 经老化试验后的试样应置于室温或硅胶干燥器中稳定24~48h后再进行性能测试。

(二) 老化试验方法对胶粘剂性能的影响

只有掌握了不同加速老化试验方法对胶粘剂加速老化的作用, 才能合理地选择加速老化试验方法, 尽快地得到老化试验结果。一般认为湿热综合作用比单纯热的条件苛刻, 为了研究两者对胶粘剂老化性能的影响, 我们进行了如下试验:

(1) 热老化试验, 采用401A型热老化试验机, 试验温度为 $150 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

(2) 湿热老化试验, 采用301A型调温调湿老化试验机, 试验温度 $50 \pm 1^\circ\text{C}$, 相对湿度95%。

(3) 用BN-501厌氧胶粘剂粘接M10镀锌钢螺栓螺帽。经老化后的性能测试结果分别列入表2和表3。

表2 M10螺栓热老化试验后拆卸扭矩的变化

测试项目	取样周期(h)			
	0	24	48	96
螺栓拆卸扭矩(kg-cm)	335	610	504	628

表3 M10螺栓湿热老化试验后拆卸扭矩的变化

测试项目	取样周期(h)			
	0	24	48	96
螺栓拆卸扭矩(kg-cm)	335	453	398	430

由表2和表3明显地看出性能变化。在原始性能相同的情况下，两类试验结果的不同可以归纳为：(1)无论是湿热老化还是热老化试验后，拆卸扭矩均高于未经过老化试验的，这说明在96h湿热和热老化试验时间内，热只起到使胶粘剂进一步固化的作用，这种试验条件对胶粘剂的性能不但没有起到破坏，反而起到提高的作用；而湿热气体在胶粘剂内部起着一种物理增塑剂的作用，但这种增塑作用是可逆的；(2)热老化试验后各取样周期的拆卸扭矩均高于同周期湿热老化试验结果。由此看出，热老化试验温度虽然是湿热老化试验的三倍，由于单纯热一种因素的作用，其破坏作用低于湿热两种因素的作用，使胶粘剂老化的强烈程度远小于湿热老化；(3)上述试验结果进一步证明了胶粘剂固化时加温的作用，尤其对那些不含固化剂或虽含有固化剂但只有在高温下才能反应的胶粘剂来说，是提供反应活化能，促使分子间发生交联反应，形成具有高内聚强度的网状或体形结构。因此，对这类胶粘剂在胶接过程中就必须加温，而对那些可以在室温条件下发生交联反应的胶粘剂则不必加温。如表4的胶粘剂在与表3相同的老化试验条件下，湿热老化试验时间基本相同范围内(100h)，其剪切强度不但没有上升现象，

表4 胶粘剂湿热老化试验对剪切强度的影响(MPa)

胶粘剂类型 老化时间(h)	胶粘剂类型		
	601环氧胶	69-01胶	52环氧胶
0	27.0	22.1	26.0
50	26.0	20.5	23.3
100	24.3	16.5	21.5
200	21.0	12.3	21.9
300	18.3	3.6	21.2
400	18.9	5.5	19.6
500	20.3	4.7	13.3
700	22.1	3.9	16.0
1000	21.2	3.2	13.8

反而呈稳定下降趋势。

三、胶粘剂的防老化

由上述可知，影响胶粘剂老化的因素是多方面的。然而，胶粘剂的防老化与其它高分子材料的防老化一样，也应从不同的角度综合考虑。总之，胶粘剂的防老化方法主要分为物理防护和化学防护两种。

1. 化学防护

所谓化学防护就是在胶粘剂配方中加入一类能够防护或抑制光、热、氧、臭氧、水分等外因对胶粘剂产生破坏作用的物质。

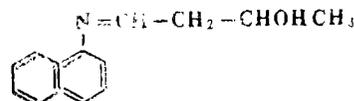
可用于胶粘剂的防老剂种类很多，国内外产品中有几百种防老剂可用于胶粘剂中，常用的也有几十个品种，主要有热稳定剂、光稳定剂、抗氧剂等。常用于胶粘剂的防老剂有下列几类：

(1) 酮和胺的反应生成物

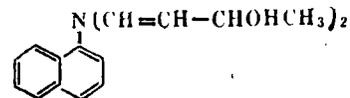
酮和胺的反应生成物对防空气、臭氧老化有效。如二苯基胺和丙酮的缩合物(抗氧剂B或BLE)、2,2,4-三甲基-1,2-二氧化喹啉聚合体(抗氧剂RD或防老剂224)和6-乙氧基-2,2,4-三甲基-1,2-二氧化喹啉(抗氧剂AW)等都是效果很好的胶粘剂防老剂。该类防老剂的特点是日光下变色，有着色性和特殊臭味。主要适用于天然橡胶胶粘剂、氯丁胶粘剂、丁苯胶粘剂和丁腈胶粘剂等。

(2) 醛和胺的反应生成物

醛和胺的缩合物具有中等的防空气老化效果。常用的这类防老剂有丁醇醛缩α-萘胺缩合物，当结构式为



时，其缩合物为黄褐色粉末，熔点140℃，被称作抗氧剂C；当结构式为



时,其缩合物为复色树脂,熔点60℃,被称作抗氧剂A。该类防老剂具有特殊臭味,日光下变色,有着色性,主要适用于天然橡胶和合成橡胶胶粘剂。

(3)胺类防老剂

胺类防老剂对防空气、臭氧和热老化具有明显的效果,常用的胺类防老剂有芳香族胺、二苯胺和对苯二胺的衍生物,其防老化效果因化学结构不同而各有特殊效应。对二烯型胶粘剂多用苯基-2-萘胺和苯基-β-萘胺。间苯二胺对防空气老化和热老化有效,多用于未固化的橡胶型胶粘剂中,但有毒性。二苯胺衍生物是较佳的空气防老剂。对苯二胺的衍生物对抗臭氧效果较好,结构通式为



式中R₁和R₂的化学结构和抗臭氧能力有关,表5列出了一些取代基的防老化试验结果。胶粘剂中常用的胺类商品防老剂有防老剂甲、防老剂J、防老剂H、防老剂4010、防老剂4020、防老剂4030、防老剂DBPD、抗氧剂DNP、抗氧剂4010NA等。

表5 对苯二胺的几种取代基老化试验结果

R ₁	R ₂	防老化效果	抗臭氧效果
苯基(C ₆ H ₅ -)	二辛基	极佳	佳
苯基(C ₆ H ₅ -)	4-乙基苯基	极佳	微
苯基(C ₆ H ₅ -)	环己烷基	极佳	尚佳
萘基(C ₁₀ H ₇ -)	萘基	极佳	无
苯基(C ₆ H ₅ -)	苯基	极佳	无
二辛基	二辛基	极佳	极佳
3-(5-甲基,庚基)乙基	3-(5-甲基,庚基)乙基	微佳	极佳
		佳	极佳

2.物理防护

对胶粘剂进行物理防护的措施主要是对胶接表面进行涂复和喷涂防护物质,防止水分或其它有害介质的破坏和浸入,使胶粘剂保持较高的耐老化性能。

如前所述,我们曾先后进行过711胶、420胶、69-01胶等环氧树脂胶粘剂的湿热老化试验,其中以69-01胶的耐湿热老化能

力较差。如在实际应用中,发现用该胶粘剂粘接的某弹头的破片在库存条件下粘接强度显著降低,以致受很小的力便会脱落,不能满足使用要求。为了解决这一问题,对该胶粘剂进行了物理防护。

(1)防护用材料

防护用材料分别为桐油、清漆、可剥性塑料和虫胶漆。

(2)防护方法

按工艺规程用69-01胶粘接好标准剪切样板(板材为2mm厚45°钢),在样板搭接处外表面分别涂(a)中四种材料的防护层。

(3)老化试验条件

样品在温度为50±1℃,相对湿度为95%的TISW型湿热老化机中15h,再处于常温常湿条件9h,除星期日外连续循环。老化试验时间按上述高温高湿的累计时数计算。

(4)老化试验及性能测试

将上述四种防护和一种无防护的参照样品同时进行湿热老化对比试验,每次各批取样5枚,测剪切强度,测试夹具移动速度为10mm/min。从老化试验机取出样品后需在室温下放置24h再进行测试。

(5)试验结果及结论

剪切强度随老化时间的变化详见表6。

表6 剪切强度随老化时间的变化

老化时间(h)	剪切强度(MPa)及原始强度保留率(%)									
	桐油	清漆	可剥性塑料	虫胶	无防护					
30	14.4	100.0	16.9	100.0	20.3	100.0	19.9	100.0	18.7	100.0
50	14.7	102.1	18.0	106.5	15.3	75.4	21.3	107.0	15.3	81.8
70	14.2	98.6	18.7	110.7	21.7	106.9	21.7	109.0	18.6	99.5
100	13.3	92.4	16.5	97.6	22.4	110.3	20.1	101.0	13.4	71.7
150	14.2	98.6	15.7	92.9	15.5	76.4	18.5	93.0	12.8	68.4
200	17.9	124.3	16.0	94.7	18.2	89.7	19.3	97.0	13.3	71.1
250	14.7	102.1	15.9	94.1	16.8	82.8	17.8	89.4	16.0	85.6
300	12.7	88.2	14.4	85.2	15.4	75.9	14.4	72.4	11.9	63.6
400	16.8	116.7	15.1	89.3	13.3	65.5	12.7	63.8	9.3	49.7
500	15.5	107.6	12.1	71.6	10.9	53.7	11.1	55.8	9.1	48.7
600	/	/	9.9	58.6	8.6	42.4	10.0	50.3	7.5	40.1
700	12.1	84.0	9.5	56.2	5.7	28.1	6.3	31.7	8.2	43.9
800	11.5	79.9	6.7	39.6	4.9	24.1	6.1	30.7	9.4	50.3
900	13.1	91.0	7.9	46.7	6.7	33.0	6.3	31.7	8.2	43.9
1000	13.1	91.0	8.6	50.9	2.8	13.8	7.6	38.2	6.1	32.6

试验结果表明：经湿热老化试验后，各种防护及无防护的试样性能均有下降，但下降的程度不同，经500h的湿热老化试验后，无防护的和用虫胶及可剥性塑料防护的试样其剪切强度都损失50%左右；经1000h 湿热老化对比试验，用桐油防护的试样其剪切强度仍保留90%左右，由此可以得出这样一条结论：在粘结物外表面涂覆桐油是提高胶粘剂耐湿热老化性能行之有效的方法之一。

参考文献

- | | | | |
|---|--------------------------------------|----|---------------|
| 1 | The Journal of Adhesion, 1989(1): 28 | 6 | ASTM D1183-70 |
| 2 | K.W.ALLEN, Adhesion 5, U.K.1981 | 7 | ASTM D1337-56 |
| 3 | K.W.ALLEN, Adhesion 6, U.K.1982 | 8 | ASTM D1828-70 |
| 4 | Developments in Adhesives-2 UK, 1981 | 9 | ASTM D2559-82 |
| 5 | ASTM D904-57 | 10 | ASTM D1151-84 |
| | | 11 | ASTM D2918-71 |
| | | 12 | ASTM D2919-71 |
| | | 13 | ASTM D1338-56 |
| | | 14 | ASTM D1581-60 |
| | | 15 | ASTM D1713-65 |
| | | 16 | ASTM D3535-79 |
| | | 17 | ASTM D4209-83 |
| | | 18 | ASTM D4300-83 |
| | | 19 | ASTM D1877-77 |
| | | 20 | ASTM D3434-75 |
| | | 21 | ASTM D1879-70 |
| | | 22 | ASTM D3632-77 |

AGEING TEST AND ANTI-AGEING FOR ADHESIVES

Zhang Guangyu

(Institute 53)

SYNOPSIS The adhesive-bonding environmental ageing test methods, deterioration properties and age-inhibiting techniques are discussed, including ASTM test methods, the effect of the artificial or natural test conditions on the properties and test results of adhesives. The investigation shows that antioxidants, physical anti-oxidants, stabilizers and other anti-ageing protectives are effective for adhesives.

(上接39页)

APPLICATION OF THE OXYGEN INDEX METHOD IN THE STUDY OF THE PLASTICS FLAME RESISTANCE

Ye Wenzhu Guo Jinquan

(Xiamen University)

SYNOPSIS The oxygen index(OI) value of PP, PS and PVC etc., was examined and compared with its literary and theoretical values. At the same time, some applications of the OI method in the study on the plastics flame resistance, for example, the examination of the flame resistance of foamed plastics, screening the flame retardants and the study on the weight of the flame retardants etc., were preliminarily investigated. The results show that the OI method is a means for examining the plastics flammability and can be widely applied in the research of the plastics flame resistance.

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 胶粘剂耐老化性能研究](#)
- [2. 如何预防畅销品被扼杀](#)
- [3. 醋酸氯己定泡腾滴丸的老化及其对策研究](#)
- [4. 胶粘剂的老化及其预防](#)
- [5. 钢丝与橡胶有粘着——1,3-双（柠康酰亚胺基甲基）苯和六亚甲基-1,6-…](#)
- [6. 胶粘剂老化机理及研究进展\(上\)](#)
- [7. 炭黑用量对丁腈橡胶与尼龙帘线粘接强度的影响](#)
- [8. 啤酒风味的老化及其预防](#)
- [9. 预防头发“初老化”](#)
- [10. 6kV高压电动机定子绝缘过早老化的原因分析及修复改进](#)