

某型胶粘剂加速贮存试验及寿命评估

胡恩来, 陈津虎, 胡绍华, 宫晓春, 胡彦平

(北京强度环境研究所, 北京 100076)

摘要: **目的** 评估某型胶粘剂的寿命。**方法** 通过恒定应力试验方法对某胶粘剂进行三个不同应力量级的高温加速贮存试验。**结果** 胶粘剂在 100, 80, 60 °C 三种高温老化温度下的老化 90 d 后的剪切强度均明显大于初始剪切强度 12.225 MPa。**结论** 高温老化过程中, 胶粘剂发生了明显的退化现象。温度越高, 性能退化越快。由性能退化曲线拟合得到了胶粘剂高温老化的加速因子, 评估了胶粘剂的常温贮存寿命至少为 17.1 年。

关键词: 胶粘剂; 加速贮存试验; 恒定应力; 加速因子; 寿命评估

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.05.024

中图分类号: TJ089; TQ430

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2016)05-0147-04

Storage Accelerated Aging Test and Life Assessment of an Adhesive

HU En-lai, CHEN Jing-hu, HU Shao-hua, GONG Xiao-chun, HU Yan-ping
(Beijing Institute of Structure and Environment Engineering, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: **Objective** To evaluate life of an adhesive. **Methods** Storage accelerated aging test of an adhesive was conducted in three different temperatures by using constant stress test method. **Results** After aging at temperatures of 100, 80 and 60 °C for 90 days, the shear strength of the adhesive became much higher than initial 12.225 MPa. **Conclusion** Marked phenomena of performance degradation are found on the adhesive in the aging process. The higher the temperature, the faster the performance degradation. Accelerating factors of the adhesive in high temperatures are obtained by fitting the performance degradation curves. Finally, storage life of the adhesive at room temperature is evaluated up to 17.1 years at least.

KEY WORDS: adhesive; accelerated storage test; constant stress; accelerating factor; life assessment

胶粘剂作为一类高分子材料^[1-3], 广泛应用于包装、建筑、汽车、电子、制鞋、纺织、塑料、木材、光学、医疗卫生、航天航空、海洋运输等领域。随着对材料性能要求的提高, 胶粘剂的老化失效问题日益严重, 迫切需要进行大量的胶粘剂材料环境老化的基础研究。国内对其环境行为与失效规律的研究^[4-11]报道甚少, 远未达到与材料实际应用相适应

的水平, 极大限制了胶粘剂新材料的开发与应用^[12]。在长期库房贮存过程中, 胶粘剂和其他非金属材料, 往往是产品的薄弱环节, 它们在贮存过程中会发生老化, 性能下降甚至失效, 从而导致产品失效。为了探索胶粘剂材料的贮存寿命, 文中对某胶粘剂进行了加速贮存^[13]老化研究。

收稿日期: 2016-05-26; 修订日期: 2016-06-18

Received: 2016-05-26; Revised: 2016-06-18

作者简介: 胡恩来(1984—), 男, 北京人, 博士, 工程师, 主要研究方向为环境可靠性、加速贮存试验技术。

Biography: HU En-lai(1984—), Male, from Beijing, Doctor, Engineer, Research focus: environment reliability & accelerated storage test techniques.

1 试验及数据

胶粘剂试片采用 LY12-CZ 铝合金试片进行粘接,试片的具体尺寸如图 1 所示,试片尺寸为 $(100 \pm 0.25) \text{ mm} \times (25 \pm 0.25) \text{ mm} \times (1.6 \pm 0.1) \text{ mm}$,胶水粘接尺寸为 $(25 \pm 0.25) \times (12.5 \pm 0.25) \text{ mm}$,胶层厚度为 0.2 mm,粘结面进行喷砂处理,具体的试片加工方式满足 GB/T 7124—2008《胶粘剂拉伸剪切强度的测定》要求。

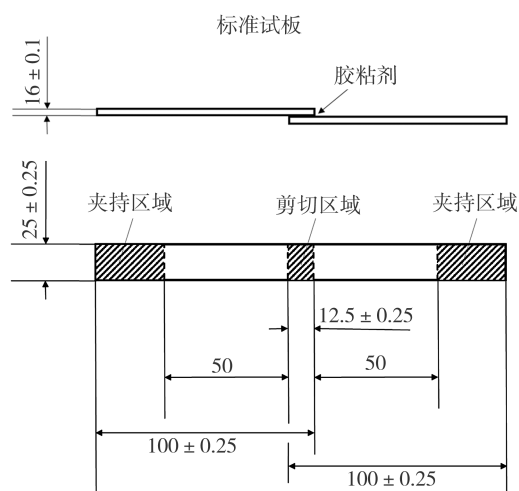


图 1 胶粘剂试片

Fig.1 Adhesive specimens scheme

不同老化温度下胶粘剂剪切强度与老化时间的关系如图 2 所示。高温加速老化试验前随机选取了 5 片胶粘剂试片进行常温下的拉伸剪切试验,测得胶粘剂试片的初始剪切强度为 12.225 MPa。对全部 140 片胶粘剂试片进行 100 °C 环境条件下贮存 48 h 的预处理后^[14],将全部胶粘剂试片随机分成 3 组,编号后分别置于 3 个高温试验箱中进行

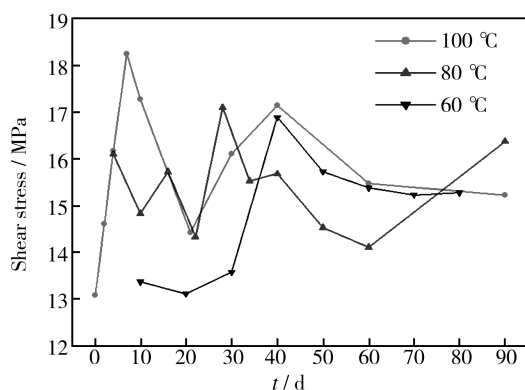


图 2 胶粘剂高温老化过程中的剪切强度变化曲线

Fig.2 The shear strength curves of adhesive on high temperature aging process

为期 90 d 的高温加速老化试验,三组试验的老化温度分别为 100, 80, 60 °C。试验过程中定期地从试验箱中取出胶粘剂试片,每次取出 5 片,常温放置 24 h 后对其进行拉伸剪切试验,获取剪切强度数据。

2 分析与计算

2.1 分析与讨论

由图 2 可以看出,100 °C 高温老化过程中,胶粘剂的剪切强度在老化前 7 天显著增大,第 7 天后明显减小。80, 60 °C 高温老化过程中也出现了这种先固化而后性能退化的现象。这种现象与文献[15]一致。这是因为最初的胶粘剂固化进行得不完全,所以高温老化前期胶粘剂又发生了继续固化,从而提高了剪切强度。之后随着高温老化的进行,胶粘剂受热老化的影响,发生了降解,其剪切强度出现了明显的下降。由图 2 还可以看出,100 °C 和 80 °C 高温老化过程中,胶粘剂剪切强度在老化时间分别进行到 40, 90 d 时又出现了第二次峰值,这是因为在高温老化过程中,之前未固化部分的胶粘剂,随着周围已固化部分胶粘剂的不断降解,被逐渐暴露出来,然后又发生了再次固化,剪切强度也因此得到了再次提高。

如图 2 所示,胶粘剂在 100, 80, 60 °C 三种高温老化温度下的老化 90 d 后的剪切强度均明显大于初始剪切强度 12.225 MPa。这说明该型胶粘剂具有较好的耐高温老化性能。比较三种温度下胶粘剂在第一次固化后的剪切强度性能退化速率,见表 1。可以看出,温度越高,退化速率越快。

表 1 胶粘剂剪切性能退化数据

Table 1 The shear performance degradation data of adhesive

老化温度 / °C	老化时间 / d	拉伸剪切强度 / MPa	退化速率(剪切强度差/时间差) / (MPa · d ⁻¹)
100	7	18.25	0.273
	21	14.425	
80	28	17.1	0.094
	60	14.1	
60	40	16.89	0.056
	70	15.225	

2.2 加速因子及寿命

根据 GJB92.2—86《热空气老化法测定硫化橡胶贮存性能导则——第二部分：统计方法》，对胶粘剂材料进行老化后性能数据的处理和贮存寿命的统计外推评估。

假定胶粘剂在高温老化过程中，其性能变化指标 P 与老化时间 τ 的关系用式（1）描述：

$$P = Ae^{-K\tau^\alpha}$$
 (1)

式中： P 为性能变化指标，即胶粘剂的剪切强度； τ 为老化时间，d； K 为与温度有关性能变化速度常数，1/d； A 为常数； α 为时间指数（范围：0~1）。

按照上述经验式，根据试验获取的一系列材料性能 P 和老化时间 τ 数据，可拟合得到性能变化速度常数 K ，即材料的表观老化速率常数。

根据工程经验，在一定的温度范围内，材料的性能变化速度常数 K 与老化温度 T 的关系服从阿累尼乌斯（Arrhenius）方程：

$$K = Ze^{\frac{-E}{RT}}$$
 (2)

式中： T 为绝对温度，K； E 为表观活化能，J/mol； Z 为频率因子； R 为气体常数，J/(K·mol)。

根据 Arrhenius 方程，可建立材料老化速率与老化温度之间的关系，由此可通过拟合外推得到其他温度条件下的材料老化速率^[16]。

按照式（1）和式（2），结合试验数据，通过编程计算得到 α 为 0.311。当 α 为 0.311 时，拟合得到式（1）和式（2）的其他参数，见表 2。将表 2 中的参数代入式（2）计算得到常温（25℃）下胶粘剂材料的性能变化速度常数 K_0 为 0.086 02。

表 2 公式（1），（2）的拟合参数
Table 2 The fitting parameters of formula (1) and (2)

老化温度/℃	K	$\ln Z$	E/R
100	0.319 9		
80	0.239 5	4.090 3	1 949.946 0
60	0.170 8		

当不同老化温度下，性能参数 P 相等时，式（1）可变为：

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \left(\frac{K}{K_0}\right)^{\frac{1}{\alpha}}$$
 (3)

由式（3）计算得到胶粘剂在 100，80，60℃高温老化相对于常温（25℃）贮存的加速因子分

别为 69.5，27.5，9.28。根据试验结果，该型胶粘剂在 100℃环境条件下高温老化 90 d 仍然不失效，结合加速因子，计算得到该型胶粘剂的寿命至少满足 6255 天，即 17.1 年。

3 结论

通过加速贮存老化试验获得了某胶粘剂在不同温度下的老化试验数据，加速贮存过程中的拉伸剪切强度数据及其拟合结果表明：

- 1）胶粘剂在加速老化过程中发生了明显的退化现象。贮存温度越高，胶粘剂性能退化越快。
- 2）胶粘剂在 100，80，60℃环境条件下贮存相对于常温贮存的加速因子分别为 69.5,27.5,9.28。
- 3）评估得到胶粘剂的常温贮存寿命至少能达到 17.1 年。

参考文献：

[1] 程时远. 胶黏剂[M]. 北京：化学工业出版社, 2008.
CHENG Zhi-yuan. Adhesives[M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 2008.

[2] RUSSELL B, CHARTOFF R. The Influence of Cure Conditions on the Morphology and Phase Distribution in a Rubber-modified Epoxy Resin Using Scanning Electron Microscopy and Atomic Force Microscopy[J]. Polymer, 2005, 46: 785—798.

[3] 贺伦英, 陈乐, 梁琼, 等. 三氯化铁替代硼砂对氧化淀粉胶粘剂性能影响[J]. 包装工程, 2014, 35(1): 46—50.
HE Lun-ying, CHEN Le, LIANG Qiong, et al. Effects of the Supplanting Borax with FeCl₃ on the Properties of the Oxidized Starch Adhesive by Potassium Permanganate[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(1): 46—50.

[4] 尹文华, 陈燕, 冯志新. 胶粘剂老化机理及研究进展(上)[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(2): 69—73.
YIN Wen-hua, CHEN Yan, FENG Zhi-xin. Progress in Study on Environmental Aging Behavior and Mechanism of Adhesives[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(2): 69—73.

[5] 尹文华, 陈燕, 冯志新. 胶粘剂老化机理及研究进展(下)[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(3): 63—70.
YIN Wen-hua, CHEN Yan, FENG Zhi-xin. Progress in Study on Environmental Aging Behavior and Mechanism of Adhesives[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(3): 63—70.

[6] 张生鹏, 李晓钢. 某橡胶减振垫加速贮存老化试验及寿命预测[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 24—28.

- ZHANG Sheng-peng, LI Xiao-gang. Storage Accelerated Aging Test and Life Prediction of Rubber Vibration Isolator[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 24—28.
- [7] 陈津虎, 金锐, 李星, 等. 某型硅橡胶减振器的加速贮存试验技术研究[J]. 强度与环境, 2013, 40(1): 54—57.
- CHEN Jin-hu, JIN Rui, LI Xing, et al. Research of Accelerated Storage Test of Silicone-Rubber Vibration Isolator[J]. Structure & Environment Engineering, 2013, 40(1): 54—57.
- [8] 张晓军, 常新龙, 陈顺祥, 等. 氟橡胶密封材料热氧老化试验与寿命评估[J]. 装备环境工程, 2012, 9(4): 35—38.
- ZHANG Xiao-jun, CHANG Xin-long, CHEN Shun-xiang, et al. Thermal Oxidation Aging Test and Life Assessment of Fluorine Rubber Sealing Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 35—38.
- [9] 张海, 余闯, 王晓红. 应用环境应力分类的加速贮存退化试验评估方法[J]. 装备环境工程, 2014, 11(3): 87—90.
- ZHANG Hai, YU Chuang, WANG Xiao-hong. A Test Data Based Analysis Method for Single Missile Storage Life Evaluation[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(3): 87—90.
- [10] 周堃, 钱翰博, 周漪, 等. 导弹非金属薄弱环节贮存寿命快速评估[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 148—152.
- ZHOU Kun, QIAN Han-bo, ZHOU Yi. Fast Evaluation of Storage Life of Missile Nonmetal Weak Links[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 148—152.
- [11] 杨策, 李鸿志, 姚金勇. 机电产品加速贮存寿命试验评估方法[J]. 装备环境工程, 2015, 12(4): 110—115.
- YANG Ce, LI Hong-zhi, YAO Jin-yong. An Evaluation Method of Accelerated Storage Life Test for Mechanical and Electronic Products[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(4): 110—115.
- [12] 张向宇. 胶粘剂分析与测试技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [13] 宋亚男, 李新俊, 刘雪峰, 等. 加速贮存寿命试验优化设计综述[C]// 第十三届全国可靠性物理学术讨论会论文集. 北京: 中国电子学会可靠性分会, 2009: 189—192.
- SONG Ya-nan, LI Xin-jun, LIU Xue-feng, et al. Review on Optimum Design of the Accelerated Storage Life Test[C]. Proceedings of the 13rd National Reliability Physics Symposium. Beijing: Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 2009: 189—192.
- [14] GB 7123.1—2002, 胶粘剂适用期和贮存期的测定[S].
- GB 7123.1—2002, Determination for storage life of adhesives[S].
- [15] 王艳艳, 牟献良, 张帷. 厌氧胶粘剂的贮存寿命试验研究[J]. 装备环境工程, 2007, 4(1): 14—16.
- WANG Yan-yan, MU Xian-liang, ZHANG Wei. Study of the Storage Life of an Anaerobic Adhesive[J]. Equipment Environmental Engineering, 2007, 4(1): 14—16.
- [16] GJB 92.2—1986, 热空气老化法测定硫化橡胶储存性能导则 第二部分: 统计方法[S].
- GJB 92.2—1986, Rubber, Vulcanized - Directives for Determination of Storage Characteristics Using Accelerated Aging or Heat Air-oven Method, Part 2: Statistical methods [S].