

环境效应与防护

典型气候环境中改性环氧树脂有机玻璃胶接性能变化规律研究

张亚娟, 成竹, 刘海燕

(中国飞机强度研究所, 西安 710065)

摘要: **目的** 研究典型气候环境对两类有机玻璃胶接接头老化性能的影响。**方法** 在重庆、青岛和拉萨三地开展两类有机玻璃胶接接头的户外自然暴露试验, 研究其拉剪强度和剥离强度随老化时间的变化规律, 分析气候环境因素对胶粘剂老化的作用机理, 及胶接结构的老化失效模式。**结果** 高温、高湿及紫外光辐射等气候环境因素是影响胶粘剂粘接性能的主要外在因素, 其中高温高湿环境因子对其性能影响较大, 而紫外光辐射引起的光降解速度并不像理论预测那样快, 胶粘工艺是影响胶接接头性能的主要内在因素。**结论** 优选出了耐候性较好, 且适合航空有机玻璃和涤纶带粘接的胶粘剂, 可为该胶接接头的防老化设计提供参考。

关键词: 胶接接头; 自然老化; 湿热环境; 紫外光辐射

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.02.019

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)02-0097-05

Property Change Rules of Modified Epoxy Resinorganic Glass Adhesive in Typical Climate Environment

ZHANG Ya-juan, CHENG Zhu, LIU Hai-yan

(Research Institute of China Airplane Strength, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: Objective To study on influences of typical climate environment on aging properties of 2 kinds of plexiglass adhesive joints. **Methods** The natural outdoor exposure test of the two kinds of organic glass adhesive joints was carried out in Chongqing, Qingdao and Lasa. Rules of tensile shear strength and peel strength changing with aging time were studied. The aging mechanism of climate environment factors on the adhesive, the aging failure models of cementation structure were analyzed. **Results** High temperature, high humidity and ultraviolet radiation, of which high temperature and high humidity environment factor had larger influences on the performance; and the UV irradiation induced optical degradation speed was not as fast as that predicted according to theory. The adhesive process was the main internal factor which affected the mechanical behavior of adhesive joint. **Conclusion** The adhesive with good weatherability and suitable for adhesion of aviation plexiglass and polyester tape is selected, which can provide reference for the anti-aging design of the adhesive joint.

KEY WORDS: bonded joint; natural aging; temperature and humidity environment; ultraviolet radiation

自 1943 年英国在大黄蜂飞机金属结构上第一次采用胶接连接以来, 至今已有 100 多种飞机采用结构

胶粘剂制造飞机构件^[1]。随着胶粘剂在航空航天领域的应用日益广泛^[2-3], 人们对胶粘剂胶接接头性能研

究越来越重视。胶接结构因具有应力分布均匀、应力集中程度小、质量轻、抗疲劳和密封性好等优点^[4-5]而得到广泛应用。胶接结构中的胶粘剂是高分子材料,它在使用和存储过程中,胶接接头在光照、湿度、温度、化学介质、生物活泼性介质等环境因素作用下,都会损害胶接结构物理化学性质和力学性能,最终丧失工作能力,这种变化通常称为产品的失效^[6-8]。对于高可靠性产品的环境适应性研究,采用自然环境条件虽然研究周期较长、费用较高,但与加速老化试验相比,其环境因素真实可靠,能真实地再现多种环境因素对产品性能影响的综合效应,具有人工加速老化无法比拟的优越性。

文中研究了两种胶接接头经历三类典型大气环境区自然老化后,胶接接头外观形貌及力学性能的变化规律,从而优选出适合航空有机玻璃与涤纶带粘接且耐候性好的胶粘剂。分析了自然气候环境因素对胶

接结构的破坏模式及失效机理的影响,对评价该胶接接头的环境适应性有重要意义,也可为该胶接接头胶粘剂的优化设计提供参考。

1 试验

1.1 试验件

被粘物为航空有机玻璃和涤纶带,胶粘剂为两种改性的环氧树脂,根据胶粘剂的不同,对试样进行分类,简称“S 系列”和“J 系列”。拉剪试样每组 10 件,共 30 组;剥离试样每组 6 件,共 30 组,计算结果取每组的平均值。

1.2 气候环境条件

胶接接头自然老化试验地分别在重庆、拉萨和青岛,其主要气候环境参数见表 1。

表 1 试验地气候环境条件

环境因子	试验地点		
	重庆	拉萨	青岛
东经	106°15′	91°07′	119°30′
北纬	29°31′	29°45′	35°35′
气候类型	亚热带季风气候	青藏高原气候	温带季风气候
气候特征	四季分明,雨热同期,冬季气温在 0℃以上	高寒气候,夏季温暖,降水较多,冬季寒冷干燥,早晚温差较大	空气湿润,雨量充沛,湿度适中,四季分明。夏季平均气温在 27~28℃
年平均温度/℃	18.8	9.7	12.9
年平均最高温度/℃	30.5	22.8	23.8
年极端最高温度/℃	40.1	30.0	33.6
年平均最低温度/℃	11.7	-0.7	4.8
年极端最低温度/℃	3.6	-12.6	-10.5
年平均相对湿度/%	80	36	75
年极端最高相对湿度/%	99	97	
年极端最低相对湿度/%	18	11	32
年日照时数/h			1896.2
年降雨量/mm			486.1
太阳光紫外线年总辐射量/(MJ·m ⁻²)	120.76	483.38	

1.3 试验方法

1.3.1 户外自然暴露

自然暴露试验按 GB/T 9276—1996《涂层自然气候曝露试验方法》要求执行,将试样固定在试验架上,朝南 45°角暴露试验,接缝处用黑色胶带保护。试验在重庆试验站、青岛试验站、西藏拉萨试验站进行户外大气暴露试验,取样周期为 3, 6, 9, 12 个月。对所取试样先进行外观形貌及色差变化观察,再进行

拉剪强度和剥离强度性能测试。

1.3.2 拉剪强度试验

试验设备为 INSTRON(8861),拉伸载荷由小到大匀速加载,加载采用位移控,试验速度为 10 mm/min,该试验机配有数据自动采集处理,测试精度高,记录位移-载荷曲线。在拉剪试验中,试样通过夹具与试验机连接,夹具的销子穿过涤纶带,试验件装夹后如图 1 所示。



图 1 拉剪试验

1.3.3 剥离强度试验

剥离强度试验依据 GJB 446—88《胶粘剂 90°剥离强度试验方法（金属与金属）》进行，载荷由小到大匀速加载，加载采用位移控，试验速度为 100 mm/min，试验机可记录载荷-位移曲线和对应的数据文件。剥离试验中，试样的涤纶带固定在上夹具，试样放置在夹具下座上，试验件装夹后状态如图 2 所示。



图 2 剥离试验试样支持状态

2 结果与分析

2.1 试验结果

2.1.1 胶接接头的外观形貌变化

对重庆、青岛和拉萨自然户外老化的“S 胶粘剂”和“J 胶粘剂”的胶接接头试样定期取样，并对其变色程度进行评估，评估结果如图 3 所示。

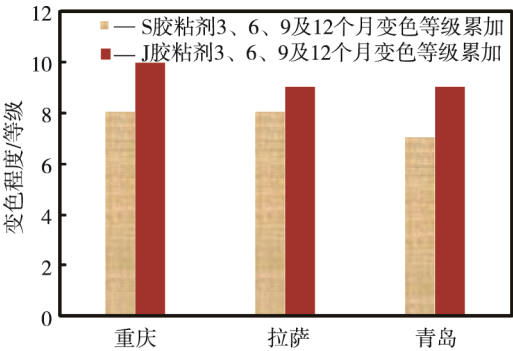


图 3 两种胶粘剂三地自然暴露变色程度评估

由图 3 可知，根据两种胶粘剂随老化时间的色差变化程度的累加评估，可以优选出“S 胶粘剂”的耐老化性好。同时可以发现在拉萨户外暴露的胶粘剂的色差变化不大，说明紫外光辐射引起的光降解速度并不像理论预测的那样快。主要是因为高分子结构对紫外线的吸收速度很小，且高分子光物理过程可以消耗大部分吸收的光能。

2.1.2 拉剪试验结果

“J 系列”和“S 系列”的胶粘结构试样经重庆、青岛和拉萨户外自然老化后，拉剪强度的变化见表 2。

表 2 胶接结构试样拉剪强度的变化

户外地址	胶粘剂的类型	拉剪强度/(kN · cm ⁻¹)					下降率/%
		原始值	3个月	6个月	9个月	12个月	
重庆	J系列	2.4588	2.4329	2.5033	2.4181	2.379	3.24
	S系列	2.534	2.5578	2.5352	2.6188	2.459	2.96
青岛	J系列	2.4588	2.3837	2.4509	2.3094	2.3824	3.11
	S系列	2.534	2.5674	2.5520	2.650	2.476	2.29
拉萨	J系列	2.4588	2.4692	2.2986	2.3666	2.385	3.00
	S系列	2.534	2.3703	2.3376	2.3263	2.461	2.88

由表 3 的试验数据可知，S 系列胶粘剂对应的胶接接头拉剪强度随老化时间增加平均下降率较小，即 S 系列胶粘剂的耐候性好；J 系列胶接接头结构经重庆 12 个月自然老化后拉剪强度平均下降率为 3.24%，而青岛平均下降率最大 3.11%，拉萨平均最大下降率 3.00%。由此可见，在重庆的胶接结构件老化程度比青岛和拉萨严重。由于重庆地处温暖潮湿的四川盆地，并且是重工业城市，大气污染严重，环境条件比

青岛和拉萨恶劣。重庆的年平均温度和年极端温度最高，同时年平均相对湿度和年极端相对湿度最高，高温高湿及酸雨的自然环境因素对胶粘剂高分子材料的性能影响较大。

2.1.3 剥离试验结果

同一老化地不同胶粘剂胶接接头剥离强度随老化时间变化曲线如图 4 所示。

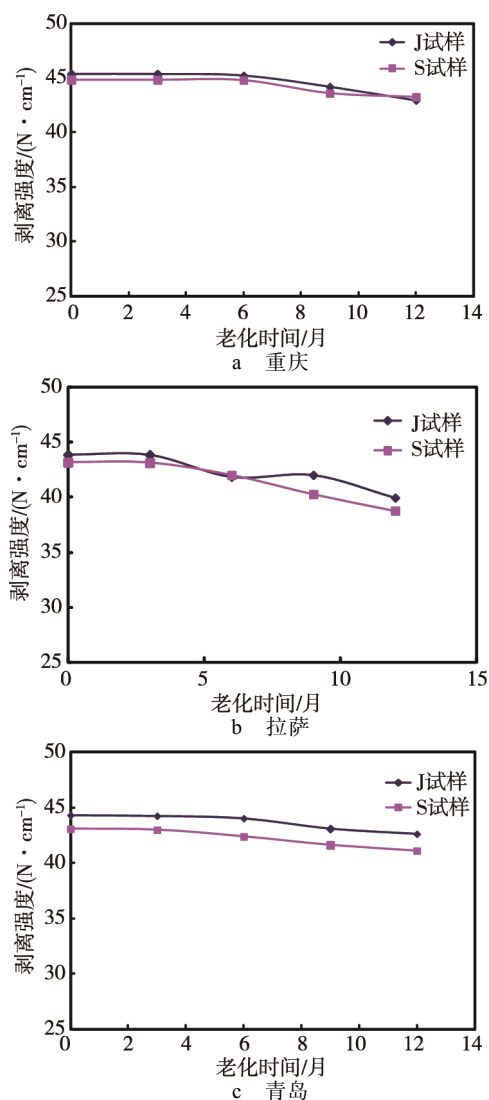


图4 有机玻璃胶接接头剥离强度随老化时间的变化曲线

经重庆、青岛和拉萨户外老化后,可以发现,图4c中“J系列”胶粘剂的剥离强度较大,且随老化时间的增加,剥离强度的降低幅度较小,“S系列”胶粘剂的剥离强度和耐大气老化性能相对弱一些。图4a和图4b显示“J系列”和“S系列”胶粘剂的剥离强度无明显的差别,剥离强度的下降趋势也不明显。由于该胶接结构胶粘剂的作用是把涤纶带和有机玻璃粘接在一起,即胶粘剂没有直接暴露在自然环境中,故在一定时间段内,环境因素对其剥离强度性能影响很小。

2.2 结果分析

2.2.1 气候环境因素分析

重庆属于亚热带季风气候,四季分明,雨热同期,冬季气温在0℃以上。与其他两个暴露场地相比,其年平均温度和年极端温度最高,同时年平均相对湿度和年极端相对湿度最高,着重考核高温高湿对胶粘剂老化的协同效应。高温高湿的自然环境对胶粘剂高分子材料的性能影响很大。高温使高分子材料的氧化降

解和水解降解加速,胶粘剂中溶剂挥发等原因会使胶接结构内部产生微孔,水能通过胶粘剂中各种缺陷渗入到有机材料内部,使得有机材料内部一些水溶性物质、含亲水性基团的物质溶解,从而改变胶粘剂的组成和比例。高湿环境也可加速胶粘剂的老化。

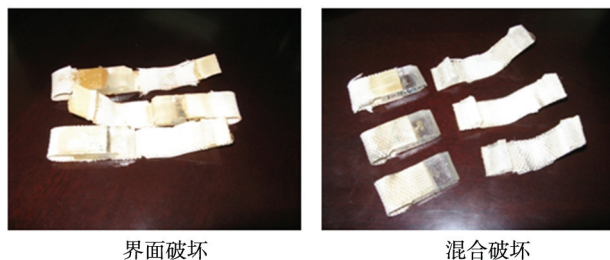
青岛属于温带季风气候,空气湿润,雨量充沛,湿度适中,四季分明。夏季平均气温在27~28℃。其年平均温度和年极端温度较重庆低,同时年平均相对湿度和年极端相对湿度也比重庆低一些。年极端最低湿度是三地中最高的,即胶接接头结构处于高湿环境的相对时间最长,着重考核湿度对胶粘剂老化的时间效应。

拉萨属于青藏高原、高寒气候,夏季温暖,降水较多,冬季寒冷干燥,早晚温差较大。其太阳光紫外线年总辐射量是三个地区中最高的,着重考核太阳辐射量对胶粘剂的光降解老化。紫外辐射对高分子成膜物质有很强的破坏能力,就会出现粉化、变色、龟裂甚至大面积剥落等破坏现象,导致使用寿命大大缩短。老化降解主要是光引发的氧化和水解,其影响因素主要有阳光(特别是紫外线)、温度、氧气、水和污染物等。已有研究表明,光氧化降解随温度增大而加剧,同样水解降解也因光照而加剧。

2.2.2 胶接结构破坏模式

胶接结构的破坏有内聚破坏,界面破坏和混合破坏等三种情况^[10]。内聚破坏分为胶粘剂的内聚破坏和被粘物的内聚破坏,前者是胶粘剂胶层自身发生破坏,后者是被粘物发生破坏。界面破坏是指胶层与被粘物在界面处整个脱开而形成的一种破坏,混合破坏也叫交替破坏,包括一部分内聚破坏和一部分界面破坏,即破坏通过胶粘剂在两界面处交替进行。

有机玻璃胶接结构的拉伸剪切破坏模式主要由两种,界面破坏和混合破坏两种失效模式如图5所示。通过拉伸剪切强度测试发现,发生界面破坏的剪切强度值较低,而发生混合破坏的剪切强度值相对高一些。



界面破坏

混合破坏

图5 拉剪试样胶接接头破坏模式

2.2.3 胶接结构失效机理分析

有机胶粘剂的老化是多种环境因素综合作用的结果,其中温度、湿度及太阳辐射是引起胶粘剂高分

子材料老化的最主要因素。

温度的变化会影响化学和光化学反应的速度,从而可能加速有机胶粘剂发生降解,导致性能下降^[9]。拉伸剪切试样由内聚破坏慢慢转变为内聚破坏+界面破坏,且界面破坏的面积随着老化时间的增加而增大。对这种现象进行分析,原因是胶接结构老化试验在试验前期时,温度对拉伸剪切强度起主要作用,胶粘剂遇热后将会发生物理变化和化学变化,物理变化表现为在外力作用下发生外形的改变,化学变化主要表现为热分解,在有氧气存在时将发生氧化裂解。

湿度对胶接结构性能的影响较大,一方面大量水分子沿着亲水性的被粘物表面很快地渗透到整个胶接界面后,取代了胶粘剂分子原先在有机玻璃表面上的物理吸附,从而引起胶接强度大幅度下降。另一方面,水能够渗入几乎所有的聚合物本体,并和聚合物本身发生两种类型的作用,分子可以破坏聚合物分子之间的氢键和其他次价键,使聚合物发生增塑作用,并引起力学强度及其他物理性能的下降。水还可以断裂高分子键,引起聚合物的化学降解^[8]。

太阳辐射也是胶接结构破坏的主要因素之一,自然光中的可见光和红外线被胶粘剂表面吸收,在吸收部位变为热能使该处温度升高,促进氧化反应,会使胶粘剂高分子基体发生热氧老化,即太阳辐射可为热氧老化提供能量,使该分子的热氧老化和水解反应加剧。通过对大气老化试验的研究表明,紫外光辐射引起的光降解速度并不像理论预测的那样快,相反比理论预测值慢,主要是因为高分子结构对紫外线的吸收速度很小,且高分子光物理过程可以消耗大部分吸收的光能。大气中的氧气起着强烈的促进作用,使得光降解过程更为复杂,高分子材料在自然环境中的光降解实质上可以看成是光-氧化降解过程。一般来说,辐射到地面上的紫外线强度与太阳高度及海拔有关,太阳高度低或海拔高度高,紫外线强度大。

3 结论

通过对有机玻璃胶接接头的三地自然暴露试验和力学性能试验的分析研究可以得到以下结论。

1) 有机玻璃胶接接头的老化是多种自然环境因素综合作用的结果,其中温度、湿度和太阳辐射是引起其性能下降的主要因素。相比较而言,高温高湿环

境因子对其性能影响较大,而紫外光辐射引起的光降解速度并不像理论预测那样快。

2) 通过研究两种胶粘剂在1年自然老化期内性能随老化时间的变化情况,优选出适合有机玻璃和涤纶带之间粘接的胶粘剂为“S系列”。因为“S系列”胶粘剂的色差随老化时间增加变化较小,其拉剪强度随老化时间的增加平均下降率较小。“S系列”和“J系列”胶接接头的剥离强度都随老化时间的增加缓慢下降,但无明显的性能变化差别。

3) 通过研究试件破坏断面发现,胶粘剂的涂敷工艺对有机玻璃胶接接头性能有一定程度的影响。胶粘剂在有机玻璃表面涂敷均匀、胶层内部缺陷少的其剥离强度值相对较高,发生界面破坏的接头拉剪强度值较低,而发生混合破坏的接头拉剪强度值相对较高。

参考文献:

- [1] 马海全,王倩妮,钱雷,等. 胶结结构破坏模式及失效机理[J]. 失效分析与预防, 2012, 7(3): 162-164.
- [2] HIGGINS A. Adhesive Bonding of Aircraft Structures[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2000, 20(5): 367-376.
- [3] S\$TORM B K, GWISDALSKI M, LINDVANG D, et al. Investigation of Degradation of Structural Adhesives under Influence of Chemicals[J]. Macromol Symp, 2005, 225: 205.
- [4] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [5] 李公淳. 高温结构胶粘剂现状与发展[J]. 化学与粘合, 1999(2): 87-90.
- [6] 常化申, 张昕, 彭家安. 复合材料和金属胶接结构失效的检测研究[J]. 科技风, 2009(12): 45-49.
- [7] 徐凤玲, 魏然振. 人工加速老化试验中常见问题分析[J]. 化学建材, 2008, 24(1): 29-33.
- [8] 朱春芽, 赵晴, 孟江燕. 不饱和聚酯玻璃钢人工加速老化研究[J]. 失效分析与预防, 2008, 3(3): 12-16.
- [9] 刘建华, 曹东, 张晓云, 等. 树脂基复合材料 T300/5450 的吸湿性能及湿热环境对力学性能的影响[J]. 航空材料学报, 2010, 30(4): 75-80.
- [10] DEHRI I, ERBIL M. The Effect of Relative Humidity on the Atmospheric Corrosion of Defective Organic Coating Material: an EIS Study with a New Approach[J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 969-978.