

高分子胶粘剂适用期温度差异的研究

王 磊

黑龙江省科学院石油化学研究院 黑龙江哈尔滨 150036

摘要: 建筑加固制品稳定性优异,属于新型的建筑材料.本文利用了大量的实验,对其中的五种制品在5℃~35℃等环境温度范围下的适应期进行了计算,并分别给出了这几类制品在5℃,10℃,15℃,20℃,25℃,30℃,35℃等环境条件下的适应期,为现场高分子胶粘剂的设计施工提供了依据。

关键词: 高分子胶粘剂; 适用期; 温度差异

Study on the temperature difference during the application period of polymer adhesive

Wang Lei

Institute of Petroleum Chemistry, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin, Heilongjiang 150036

Abstract: building reinforcement products have excellent stability and belong to new building materials. In this paper, a large number of experiments are used to calculate the adaptation period of five kinds of products in the environmental temperature range of 5 °C ~ 35 °C, and the adaptation periods of these products in the environmental conditions of 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C and 35 °C are given respectively, which provides a basis for the design and construction of on-site polymer adhesive.

Keywords: polymer adhesive; Applicable period; Temperature difference

胶黏剂(adhesive)又称粘接剂,能透过表层粘附效应使固体材料连结在一块的化学物质。胶接(粘合、粘接、胶结、胶粘)是指在同质或异质物表层用胶黏剂连结在一块的方法,有结构应力分布连续,比重轻,或密闭,低多数的工艺温度控制等优点。胶接非常适合于各类形状、各类厚薄、超薄体积,及其复杂结构之间的连结。胶接近代发展迅速,使用领域也很广泛。胶黏剂的分类方式繁多,按使用方式又可分为热固型、热融型、常温凝固型、压力敏感型等;按使用范围分成结构型、非结构及特种胶;按形式又可分为溶解型、水乳型、热溶液型和不同固态型等,文章讨论了适用期温度差异情况。

一、高分子胶粘剂分类

(一)按来源分类

自然高分子的胶粘剂主要由自然界动、植物的胶料材料所构成,包括皮胶、骨胶、小粉胶、蛋白质胶、树脂工艺胶、自然橡木浆等。优点是可利用资源禀赋,如造纸业副产品木质素、废木料以及草本植物中的纤维素材料、海洋生物资源等。虽然其高分子胶粘剂分类和用途格低、无毒或低毒、制造简单,但因不耐潮、硬度较

小,所以其使用范围受到限制^[1]。

人工合成高分子胶粘剂以人工合成大分子或预聚物、单体为主体原料生产。除聚合物树脂以外,还可依据具体情况加入固化剂、高分子胶粘剂分类及特殊用途柔剂、无机填料和溶剂等。由于它品种繁多、加工性能良好,是一类应用很广泛的胶黏材料。

(二)按化学组成分类

根据化学构成,又分热固性胶粘剂、热塑性胶粘剂、橡胶型胶粘剂和复合胶粘剂^[2]。

橡胶型胶粘剂以人工合成有机橡胶及改性有机硅的自然有机橡胶如氯丁橡皮、丁腈橡皮、聚硫橡胶等为主要原料生产。它在硫化后有良好的柔韧性,但其稳定性较弱,且耐热性也不高,多用作胶接松软的物体或与热膨胀系数相差悬殊的物体,如金属材料和非金属材料相互之间的热粘合。

(三)按使用性能分类

飞机制造业的要求而发展出来的。其胶接接头有高度的机械刚度。它不但可以通过胶接长期承载特定动、静载荷的机械结构件,同时还具备了相应的耐热、抗液

体介质、抗老化、抗疲劳和低蠕变等特性。比较常见的种类有：酚醛-缩醛、酚醛-丁腈、酚醛-环氧等。

快速固化胶粘剂一般采用 α -氰基丙烯酸酯的复合单体为主要元素生产。因为复合单体元素中含有较大电负性基团（氰基和酯基），极易在痕高分子胶粘剂分类和特殊用途水及弱碱的催化剂下实现阳离子聚集，在常温、常压条件下数分钟内就可迅速固化。本型橡胶的黏度小，透明度高，使用方便，对金属材料及许多非金属材料都有较强的粘着力，广泛用作仪器仪表胶接和外科医疗设备中；缺陷地方则是具有浓烈刺激性臭味，性脆，不耐热^[3]。

热熔胶是在熔融情况下涂布，高温冷却后迅速变为固体的一类热塑性胶粘剂。它的重要原材料为烯类建筑单体的共聚物（如乙醋酸胶等）、聚酰胺、聚氨酯等，一般用作包装材料、化学和轻工制造等领域方面。

压敏胶一种可长期保持高黏性，能在轻微加压下迅速与大多数固态表面之间结合的高粘柔韧性黏合剂。同时，橡皮类压敏胶一般以自然橡皮、聚异丁烯、丁基橡皮等均为原料，但为增加其耐热性和持久度，多将橡皮局部硫化，并另外添加树脂工艺的黏料以增加其黏着性；而聚丙烯酸酯类压敏胶粘剂则大多以丙烯酸酯类为原料，其好处是不易老化性较好，近高分子胶粘剂分类及用途来发展较快。另外，热塑性弹性体也是有前景的高压敏橡胶原材料。由于压力敏感型胶粘剂使用方便，已普遍应用汽车包装、医疗、家用电器绝缘以及生活等领域方面。

密封胶具有填补空隙、封闭和连接功能。常见的spc型高分子砂浆材料有：聚硫橡胶、硅橡胶、氟橡胶和聚丙烯酸酯等，主要用作飞机、航天、舰艇等电子高分子胶粘剂种类及用途件，以及设备间的密封与填隙^[4]。

随着合成高分子材料科学的进展，黏合剂目前正向着高强度、耐热、高耐久、低毒以及工艺流程简单、生产成本较便宜的走向蓬勃发展。为降低对溶液的有害，溶液类胶粘剂将逐渐被水剂胶粘剂（溶解型和水分散型）以及无溶剂胶粘剂所代替；随着智能化、连续化制造的要求，将研发快速凝固黏合剂；同时为了节省能耗，将研发常温和中温固化胶粘剂，而高频、微波和紫外光凝固的新技术也在积极研究中。

二、胶粘剂的发展

伴随着人类生活生产和技术水平的提升，一般结构的胶粘剂已远远无法适应人们在生产生活中的使用，而这时大分子物质和纳米材料才是技术提高产品和生产各种材料的最有效途径，因此大分子的聚合物和纳米高分子已成为目前胶粘剂最主要的研究开发方向。在工业企业现代化发展，工业生产机械设备的集群规模和智能化程度也愈来愈高，以传统的金属维修技术为主的机械设

备维修工艺技术，已远无法适应企业面对更多高新机械设备的维修需求，因此公司必须开发更多面向工业设备预防和现场处理的新工艺和材料，也因此出现了包含复合材料在内的更多新型的胶黏剂，从而克服了更多问题，以适应企业未来的使用需求。正是由于此，在二十世纪后期，世界发达国家以美洲福世蓝集团为代表的研究机构，开发出以高分子物质与复合材料工程技术为基础的高分子物质复合胶黏剂技术，它是由高分子材料的复合多聚物和金属粉末以及陶瓷颗粒所构成的双组分及多组分复合物^[5]。

（一）积极发展无溶性的胶黏剂

现在的很多胶黏剂中都带有大量挥发性较强的溶剂，这种溶剂不但危及人的健康，甚至还会损害城市大气环境中的臭氧层。在近年来，受到了公共和政府部门的重视，这也自然地胶黏剂产业发展提供了一个全新的发展趋势，即面向无溶剂的胶黏剂的新发展趋势。

（二）发展多功能胶黏剂

当一个胶黏剂同时具备了多个功能的时候，它的使用价值就徒增加，所以发展多功能胶黏剂也是胶黏剂产业的重要发展之一。

（三）生产军队、国防工业专用胶黏剂

发展军用、国防二用胶黏剂根本上就是未来作战中对反恐、反恐的需求，所以它必将有长足发展。

三、高分子胶粘剂用途

（一）结构胶粘剂

是在20世纪40年代，为了满足当时航空工业的需求，而开发出来的。这种胶接接头有高度的机械刚度。它不但可以胶接在承载一定动、静载荷的建筑结构件，同时也具备了一定的耐热、抗液体介质、抗老化、抗疲劳和低蠕变等特性。比较常见的种类有：酚醛-缩醛、酚醛-丁腈、酚醛-环氧等。

（二）快速固化胶粘剂

以 α -氰基丙烯酸酯的复合单体为主要成分生产。因为复合单体分子结构内含有强大的电负性基团（氰基和酯基），极易在可跟踪酸或弱碱的催化剂下实现负离子凝聚，在常温、常压下数分钟内就可迅速稳定。本型橡胶的黏度小，透明度高，使用方便，对金属和许多非金属材料都有很强的粘着力，广泛用作仪器仪表胶接和外科医疗中；缺点则是具有强烈刺激性气味，且性质较脆，并不耐热。

（三）丙烯酸酯反应性胶粘剂

以丙烯酸酯复合单体和橡胶、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS树脂）及氯磺化聚乙烯等弹性体为基础，在应用时添加过氧化剂和适量增强剂，使丙烯酸酯和高耐候性的接枝材料共聚或合并而稳定。其优点是凝固速度快，收缩率较低，且能粘贴在带油表面上，而且

粘贴工序较简单, 粘贴接头部分的剥离强度也较高, 是一类具有良好发展前景的胶粘剂。

(四) 厌氧胶

一类在室内空气出现时会阻止凝固, 但隔绝室内空气时会自动凝固的胶黏剂, 比如丙烯酸酯厌氧胶, 其主要成份为丙烯酸双酯, 并配有诱发剂、增强剂、稳定剂等。该型胶多用作固定螺钉、轴套安装、填隙封口等。

(五) 热熔胶

在熔融状态下进行, 冷却后变为固体的一类热塑性胶黏剂。它的重要产品为烯类结构复合单体的共聚物(如乙醋酸胶等)、聚酰胺、聚氨酯等, 一般用于食品包装材料、化工和轻工制造业等行业工作。

(六) 压敏胶

一类可长期保持高黏性, 能在轻微压强下迅速与许多固体表面结合的高黏弹性黏合剂。其中, 橡胶类压力敏感胶以自然橡胶、聚异丁烯、丁基橡胶等作主要原材料, 为增加其耐热性和持久性, 多将橡胶部分硫化, 并另外添加树脂用量的黏料以增加其黏着性; 而聚丙烯酸酯类压力敏感胶黏剂则大多以丙烯酸酯类为主要原材料, 最大优势是不易老化性好, 近年来发展也较迅速。另外, 热塑性弹性体也是很有前景的压力敏感类胶黏剂原材料。由于压力敏感类胶黏剂运用简便, 已普遍运用于产品封装、医药、家电绝缘以及生活等行业。密封类胶黏剂主要起填补空隙、封闭与连接等功能。常见的胶材有: 聚硫橡胶、硅橡胶、氟橡胶和聚丙烯酸酯等, 也可用作飞机、航空、舰艇等电子元件以及设备上的密封件与填隙。

四、试验方法

文中所作的实验研究依据GB/T7123.1~7123.2-2002对黏合剂适应期与储存期的评定办法和GB7124-86黏合剂的拉伸性与切割硬度评定办法。文中采用了容积400mL, 平口形式的耐热玻璃烧碗为测试容器, 试验机则采用了具有可保证规定的加载转速, 且具有自动正中夹器的万能试验机。胶接用的试块表层应均匀, 不应变化, 与边缘保持直角。先将试块表层锉平打光后, 用酒精丙酮溶液擦拭干净, 将聚矾树脂和改性固化剂混匀后喷于试块上, 用夹子夹好后, 放置在电烤箱中恒温固化。

(一) 试验操作过程

实验时将黏合剂的全部部分存放于试验室温下至少4h, 加入黏合剂约二百五十mL, 将黏合剂放入烧碗中, 在各部分完全混匀后计时, 为黏合剂应用时间的开始时间。所有实验过程中烧碗均应打开。自适用期开始时间起, 按规定间隔内反复配制胶接试样。而试片在胶接过程中要保持在适当的搭接方式和最精确的位置上。为增加实验效果, 当试模存放得很久而试块在移动的过程中并没有产生移动的情形下, 将试模置于恒温箱, 用逐步

增加温度的方法促进试模的粘结。

(二) 试验数据的测量

试验机以5+1mm/min的速率加载, 直至与试模搭设面脱离, 在测试完毕后记下了试样剪切或断裂时的最大压力值和拉伸剪切能力。根据黏着语胶接时间设定适用期的, 适用期应包括刚使用黏着语记录的时间, 与胶接强度等于预先确定的或小于预先确定百分率之后的日期。

五、高分子胶黏剂适用期的测定试验

论文中经过对JCT-2B粘钢胶、JCT-6型粘碳纤维胶(浸润胶)、JCT-8型建筑灌浆胶、JCT-2G型灌钢胶、JCT-51型工业生产用橡胶等在相同环境温度下不同时间间隔得到的胶接测量试样开展了切割损伤最大载荷和拉伸剪切强度的计算, 并经过改变试验温度, 进而确定了这五种黏合剂在不同温度下的适应期。

环境温度为10℃条件下JCT-2B型粘钢胶自计算适应期开始时间起, 按规定的间隔反复制备胶接试样, 并经过实验测量得到了各胶接试样的剪切损伤的最高负荷值和拉伸强度。基于该粘钢胶在以往现场的应用状况, 本文中对试样制备的间隔做出了设置, 共包括60min, 30min, 20min三个阶段, 可发现190~210min期间, 切割损坏的最大载荷和伸展切割刚度都发生了较大幅度降低, 因而可将该黏钢胶在15℃条件下的适应期设定为二百一十min。

六、结束语

由于人工合成材料的迅速发展, 胶黏剂目前正向着高浓度、耐热、强耐久性、低毒以及工序简单、生产成本相对便宜的方向发展。各类多用途、效率高的胶黏剂在现代工业生产各应用领域中都获得了越来越普遍的使用, 已成为中国现代工业和国防工业中不可缺少的重要建筑材料。自我国出台了《室内建筑装饰材料有害物质限量》等十个国家强制规范后, 环境保护问题已成为中国胶黏剂业界的热点, 在使用的时候一定要注意产品质量, 了解更多有关于高分子黏合剂相关的内容, 做好温度等各个细节的控制。

参考文献:

- [1] 马灵姬. 不同温度高分子胶黏剂适用期的研究[J]. 粘接, 2021, 45(1): 1-3, 8.
- [2] 于汉启. 新型高分子胶黏剂在变电站线路保护的应用[J]. 粘接, 2020, 42(6): 11-15.
- [3] 孙文, 闫秋艳, 苏超, 等. 高分子医用组织胶黏剂的应用与研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(3): 1-17.
- [4] 高燕. 高分子异氰酸酯胶黏剂的固化过程与性能评价研究[J]. 化学与粘合, 2021, 43(4): 279-283.
- [5] 陈丽娟, 顾继友. 水性高分子-异氰酸酯胶黏剂的改性研究[J]. 粘接, 2001, 22(3): 9-10.