

胶黏剂检测评价技术研究进展

张筱榕*, 薛燕波, 杨化浩, 孙晋, 晋玉鸥
(中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013)

摘要:综述了胶黏剂的检测评价技术,重点介绍了胶黏剂常规性能检测评价技术,包括耐高温和超低温胶黏剂、导电胶黏剂、无色透明胶黏剂、高导热胶黏剂、环保型胶黏剂特种性能的检测评价技术,详细讨论了各种检测评价技术的特点和方法。通过对胶黏剂现有的检测和评价方法系统的梳理、整合,建立起高水平、系统、完整、科学、有效、规范的胶黏剂检测表征与评价体系。结合实际情况,提出了胶黏剂检测评价领域未来研究的发展方向及关键所在。

关键词:耐高温胶黏剂;超低温胶黏剂;导电胶黏剂;无色透明胶黏剂;高导热胶黏剂;环保型胶黏剂

中图分类号:TS20

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0233-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.044

Research progress in adhesive testing and evaluation technology

ZHANG Xiao-rong*, XUE Yan-bo, YANG Hua-hao, SUN Jin, JIN Yu-ou

(Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

Abstract:This article reviews the testing and evaluation techniques for adhesives, with a focus on the testing and evaluation techniques for conventional performance of adhesives, as well as the testing and evaluation techniques for special properties of high-temperature resistant adhesives, ultra-low temperature resistant adhesives, conductive adhesives, colorless transparent adhesives, high thermal conductivity adhesives, and environmentally friendly adhesives. The characteristics and methods of various testing and evaluation techniques are discussed in detail. Through sorting and integrating the existing testing and evaluation methods for adhesives, a high-level, systematic, complete, scientific, effective, regular adhesive testing characterization and evaluation system is established. Based on the actual situation, the development direction and key areas of future research in this field are proposed.

Key words:high temperature resistant adhesive; ultra-low temperature resistant adhesive; conductive adhesive; colorless transparent adhesive; high thermal conductivity adhesive; environmentally friendly adhesive

胶黏剂是以黏料为主料,配合各种固化剂、促进剂和填料等助剂制备,具有良好的黏接性能,可以把同种或者不同种的材料牢固地连接在一起的物质。中国胶黏剂行业从小变大、由弱变强,技术和产品品质不断提升,出口大幅增长,为国内各行业简化工艺、节约能源、降低成本、提高效益,发挥着越来越重要的作用。随着科学技术的发展,胶黏剂的应用场景越来越广泛。胶黏剂能够对承受较长时间负荷和较大应力的高强度结构件进行黏接,在高温和超低温环境中黏接,在水下对桥梁和船只进行黏接,在某些连接部位形成弹性胶层密封堵漏,甚至在金属防锈油面上进行黏接。胶黏剂行业已经成为中国精细化工行业的一支发展迅速、朝气蓬勃的生力军,中国已跨入世界胶黏剂生产和消费大国。

本文中对胶黏剂检测评价技术进行系统地综述,将胶黏剂检测评价技术分为2方面:胶黏剂常规性能检测评价技术和特种性能检测评价技术,其中,胶黏剂特种性能检测评价技术包括耐高温和超低温

胶黏剂、导电胶黏剂、光学透明胶黏剂、高导热胶黏剂、环保型胶黏剂的专用检测评价技术,通过建立高水平、系统、完整、科学、有效、规范的胶黏剂检测评价体系,以期今后胶黏剂的研究提供借鉴。

1 胶黏剂常规性能检测评价技术

胶黏剂常规性能检测评价技术包括微观组成与结构、力学性能、稳定性能、理化性能、形貌检测表征及评价技术

1.1 微观组成与结构检测评价技术

微观组成与结构检测评价技术包括凝胶渗透色谱、X-射线光电子能谱、傅里叶变换红外光谱、核磁共振、²⁹Si 魔角自旋核磁共振、X-射线衍射、扫描电子显微镜、能谱仪、透射电子显微镜、激光粒度仪、扫描探针显微镜、热重分析仪、差示扫描量热分析。

1.2 力学性能检测评价技术

力学性能检测评价技术包括拉伸剪切强度、T剥离强度、180°剥离强度、拉伸强度、劈裂强度测试、

收稿日期:2023-08-04;修回日期:2024-02-03

作者简介:张筱榕(1992-),女,博士,高级工程师,研究方向为胶黏剂、高分子材料的分析与表征,通讯联系人,zhangxr.ljhy@sinopec.com。

剪切冲击强度。

拉伸剪切强度是衡量胶黏剂力学性能的重要指标,依据 GB/T 7124—2008《胶黏剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料)》测试^[1]。T 剥离强度测试通过在挠性材料黏接件的未胶接端施加剥离力从而使材料沿着胶接线形成剥离,依据 GB/T 2791—1995《胶黏剂 T 剥离强度试验方法挠性材料对挠性材料》测试^[2]。180°剥离性能通过挠性和刚性 2 种被黏材料组成的胶接试样在规定条件下 180°剥离强度测试评价,依据 GB/T 2790—1995《胶黏剂 180°剥离强度试验方法挠性材料对刚性材料》测试^[3]。拉伸强度是针对胶接面垂直于试样纵轴的试样接头,当拉伸力作用于试样纵轴传至胶接面直至试样破坏时的载荷,依据 GB/T 6329—1996《胶黏剂对接接头拉伸强度的测定》测试^[4]。劈裂强度是指在规定的劈裂试验条件下,试样产生分离时单位胶接宽度所需的拉伸载荷,按照 GB/T 7749—1987《胶黏剂劈裂强度试验方法(金属对金属)》测试^[5]。剪切冲击强度测试适用于金属与金属、塑料与塑料以及金属与塑料之间黏接件的测定,依据 GB/T 6328—2021《胶黏剂剪切冲击强度试验方法》测试^[6]。

1.3 稳定性能检测评价技术

稳定性能检测评价技术包括 Zeta 电位仪测试、热熔胶黏剂热稳定性测试、胶黏剂老化测试。

Zeta 电位可作为一种表征胶体稳定性能的重要指标。影响 Zeta 电位的因素通常有 pH、溶液电导率、表面活性剂等。热熔胶黏剂热稳定性的最高试验温度为 260℃,通过将一定量的热熔胶在给定条件下加热,以一定的时间间隔取出样品,记录加热期间黏度和软化点的数值。胶黏剂老化测试包括通用的老化条件测试、单变量老化条件测试、多变量老化条件测试、循环老化条件测试、特殊老化条件测试(中性盐雾老化、湿气老化、氙弧灯光源下的老化、荧光紫外灯下的老化、开放式碳弧灯下的老化、高温高湿的中性盐雾老化)、液体化学介质老化条件测试。

1.4 理化性能检测评价技术

理化性能检测评价技术包括黏度、吸水性能、摇变指数、线性膨胀系数测试。

黏度可有效反映胶黏剂的流动性能,依据 GB/T 2794—2013《胶黏剂黏度的测定单圆筒旋转黏度计法》测试^[7]。吸水率是衡量胶黏剂性能的重要指标,依据 GB/T 1034—2008《塑料吸水性的测

定》测定^[8]。摇变指数体现流体在剪切力的作用下结构被破坏后恢复原有结构的能力,依据 ASTM D2196—2020《用旋转黏度计测定非牛顿材料流变性能的标准试验方法》测试^[9]。线膨胀系数对胶黏剂的应用性能有很大影响,如果线膨胀系数与被黏接材料相差太大将直接导致黏接失效,完全失去实际应用价值,因此对其线膨胀系数的测定是衡量其实用性的最可靠的方法,按照 GB/T 2572—2005《纤维增强塑料平均线膨胀系数试验方法》测试^[10]。

1.5 形貌检测评价技术

形貌检测评价技术包括扫描电子显微镜、能谱仪分析、投射电子显微镜、激光粒度仪测试。

2 胶黏剂特种性能检测评价技术

胶黏剂特种性能检测评价技术包括耐高温和超低温胶黏剂、导电胶黏剂、光学透明胶黏剂、高导热胶黏剂、环保型胶黏剂的专用检测表征及评价技术。

2.1 耐高温和超低温胶黏剂的专用检测评价技术

耐高温胶黏剂是指在高温环境下物理化学性质仍能满足使用要求的一类胶黏剂,根据基料的不同分为无机和有机耐高温胶黏剂 2 大类。无机胶黏剂耐酸碱性差、内聚强度低、耐冲击性差、黏接强度较低、耐水性差,限制其在航空航天及高性能武器装备上的应用。有机耐高温胶黏剂具有电绝缘性能好、耐溶剂性能好、胶结强度高等优点,是耐高温胶黏剂研究的重要组成部分,在航空、航天等高新技术领域使用广泛^[11]。同时,有机耐高温胶黏剂又存在着耐热性差、抗氧化性差、高温黏接强度低等缺点。提高有机胶黏剂的耐高温性能和高温黏接强度是有机耐高温胶黏剂的主要研究方向。超低温胶黏剂是指在深冷条件下依然具有抗疲劳性、黏接强度高、耐冲击性的胶黏剂^[12]。超低温胶黏剂在低温靶盒、超导磁体、航天飞行器、制冷设备、人造卫星、核能等领域需求不断增多^[13]。

耐高温和超低温胶黏剂的专用检测评价技术包括高温剪切强度、高温下黏度、热老化性能、抗热震性能、冷热冲击性能、冷热循环性能、高温贮藏性能、耐高温高湿环境性能测试。胶黏剂的高温测试主要测试应用环境下耐高温性能。高温剪切强度主要通过拉伸试验测得的黏接处的连接强度。胶黏剂的高温下黏度值可以通过数显旋转黏度计直接测定。胶黏剂的冷热冲击性能是模拟在实际应用过程中环境的骤冷、骤热对其性能的影响。胶黏剂的冷热循环

性能是模拟在实际应用过程中环境的冷热变化对其性能的影响。胶黏剂的高温贮藏性能是模拟实际使用条件下耐热性能。胶黏剂的耐高温高湿环境性能是模拟实际使用条件下耐湿热性能。

2.2 导电胶黏剂的专用检测评价技术

导电胶黏剂是由纳米导电颗粒作为导电填料与高分子黏合剂共同构成且固化后以导电为特性的高分子复合材料。导电胶黏剂能把许多不同种类的导电材料黏接在一起而不影响本来的导电性能。导电胶具备对应力可以均匀传递、安全环保、涂膜工艺简单、印刷线宽小、维修方便的优点。因此导电胶对电子原件生产和加工具有非常重要的意义^[14]。目前,市面上导电胶黏剂非常多,品种可达到数百种。导电胶黏剂根据组成不同可以分为2大类,一类是结构型的导电胶黏剂,是指本身可导电的一类高分子聚合物,不需要额外添加导电粒子就能达到良好导电效果,但此类材料实际应用价值十分有限,常见的有聚乙炔,聚苯胺等。另一类为复合导电胶。复合导电胶是指在非导电聚合物中填充导电粒子的高分子复合材料,此类材料的电阻率可调范围大,导电稳定性好,重复性佳,黏接性能优异,适用范围广泛,具有广阔的应用前景和巨大的研究价值^[15]。

导电胶黏剂的专用检测评价技术包括导电胶黏剂体积电阻率、导电填料体积电阻率、击穿场强、介质损耗与介电常数测试。导电胶黏剂体积电阻率按照 ASTM D2739—1997《导电胶合剂体积电阻率试验方法》测试^[16]。导电填料体积电阻率是针对样品粉末进行体积电阻率测定法。击穿强度是表征材料绝缘性能的重要指标,击穿实验采用的测试标准为 GB/T 1408.1—2006《绝缘材料电气强度试验方法第1部分:工频下试验》^[17]。介质损耗是评价电介质性能的重要参数,介电常数代表电介质在外电场作用下极化和存储电荷的能力,均依据 GB 1409—1988《固体绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波长在内)下相对介电常数和介质损耗因数的试验方法》测试^[18]。

2.3 无色透明胶黏剂的专用检测评价技术

无色透明胶黏剂因优异的透明度和折射率,在光学仪器、玉石工艺品、航空航天、汽车工业、建筑建材、电子电器等方面应用广泛^[19]。无色透明胶黏剂存在黄变发白的问题,选择合适的胶黏剂中促进剂成分及用量是未来对此类胶黏剂研究的重点方向^[20]。国内无色透明胶黏剂在性能等方面与国外存在差距,长期依赖进口,因此亟需突破无色透明胶

黏剂生产核心技术,打破国外对无色透明胶黏剂产业链的垄断^[21]。

无色透明胶黏剂的专用检测评价技术包括紫外-可见近红外分光光度计测试、雾度测试。紫外-可见近红外分光光度计可有效分析胶黏剂的透光率以及漫反射率。雾度是评价胶黏剂对光散射程度和透明性最基本的试验方法,按 GB/T 2410—2008《透明塑料透光率和雾度的测定》测试^[22]。

2.4 高导热胶黏剂的专用检测评价技术

随着全球经济迅猛发展,人们对电子信息产品需求的大幅度增长,有力地促进了电子信息产业的发展。作为电子信息产业基础的电子元器件制造业前景广阔。高效散热成为电子元器件能否正常工作的一个关键要求,温度的升高使电子元器件的寿命和可靠性均出现下降的趋势。可见温度是影响设备可靠性最重要的因素之一,这就需要在技术上采取措施限制机箱及元器件的温度升高。导热绝缘胶黏剂在电子电气领域,尤其是在印制电路行业的应用已越来越受到广大业内人士的关注,开发高导热、综合性能优良的导热绝缘胶黏剂已成为一种趋势^[23]。

高导热胶黏剂的专用检测评价技术包括导热系数(稳态法、瞬态法)测试。导热系数是导热胶黏剂最重要的性能指标,又称为导热率,表示材料导热性能的高低。导热系数稳态法测试依据为 ASTM D5470—2017《热传导固体电绝缘薄材料热传导性能测试方法》^[24],使用稳态方法的设备,由于稳态测试热量输入的限制只适合于低导热系数材料的测试,测试精度高,但是测试速度慢。导热系数瞬态法测试依据为 GB/T 22588—2008《闪光法测量热扩散系数或导热系数》^[25],使用瞬态方法的设备,适合中高导热系数材料的测试,具有测试速度快的优点,但是对试样的平整度要求比较高,精确度较差。

2.5 环保型胶黏剂

环保型胶黏剂是指在使用过程中对人体无伤害,对环境不会产生污染的一类胶黏剂。环保型胶黏剂的专用检测评价技术包括甲醛释放量、游离甲醛含量、羟甲基含量、游离苯酚含量、贮存稳定性、固含量测试。甲醛释放量依据 GB/T 17657—2013《人造板及饰面人造板理化性能试验方法》中给定的相关实验方法测试^[26]。酚醛树脂中游离甲醛含量、羟甲基含量、游离苯酚含量、贮存稳定性、固含量按照 GB/T 14074—2017《木材工业用胶黏剂及其树脂检验方法》测试^[27]。

3 结语

胶黏剂领域的检测评价技术主要分为 2 个方面:一方面为胶黏剂常规性能检测评价技术;另一方面为耐高温和超低温胶黏剂、导电胶黏剂、光学透明胶黏剂、高导热胶黏剂、环保型胶黏剂特种性能检测评价技术。建立高水平、系统、完整、科学、有效、规范的胶黏剂检测表征与评价体系,对于胶黏剂新产品的开发、生产质量控制和下游应用可以起到强有力的支撑作用,为在不同应用领域的胶黏剂设计和应用提供参考,具有较强的经济效益和社会效益。

未来胶黏剂评价技术的研究方向有以下几个方面。

(1) 建立有限元仿真模型:在对胶接结构进行实验,分析研究其力学性能时,采取试验与仿真相结合的方式,需要使用有限元仿真的方法对实验结果进行验证。通过建立胶黏剂有限元仿真模型等相关的检测表征技术和统计模拟评价方法,利用 ABAQUS 等有限元软件进行有限元建模,研究建立先进高分子材料产品结构仿真分析,并联合其他模拟软件实现模拟仿真一体化技术。

(2) 完善胶黏剂评价体系:胶黏剂性能评价越来越受到重视,但存在着评价体系不完善、检测方法缺失或落后、检测标准更新慢、检测项目无法真实体现产品安全性等问题。现有的评价标准方法相对简单且老旧,不能满足当前先进的新型胶黏剂测试要求,例如,在高温条件下的性能评价方面温度不够高,不能满足更高温度如 1 000℃ 超高温下使用的胶黏剂的测试要求。因此,亟需建立完善评价体系并开发相关的评价标准和方法,以期对胶黏剂的正确测试提供参考。

(3) 补充特种性能胶黏剂的测试评价方法:针对特种性能的胶黏剂,需要开发适应特种性能的测试评价方法,例如模拟外太空环境中,紫外辐射、高温低温交变、高速冲击下的破坏、恶劣气候条件下等极端条件下的行为研究。因此,开展相关检测表征与评价新技术、新方法研究,全面了解胶黏剂在极端条件下的破坏机理,进而为高分子新材料的开发提供技术支撑。

参考文献

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 7124—2008 胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料)[S].
[2] 国家技术监督局.GB/T 2791—1995.胶粘剂 T 剥离强度试验方

法挠性材料对挠性材料[S].

- [3] 国家技术监督局.GB/T 2790—1995.胶粘剂 180°剥离强度试验方法挠性材料对刚性材料[S].
[4] 国家技术监督局.GB/T 6329—1996.胶粘剂对接接头拉伸强度的测定[S].
[5] 国家标准局.GB/T 7749—1987.胶粘剂劈裂强度试验方法(金属对金属)[S].
[6] 国家市场监督管理总局.GB/T 6328—2021.胶粘剂剪切冲击强度试验方法[S].
[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 2794—2013.胶黏剂黏度的测定单圆筒旋转黏度计法[S].
[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 1034—2008.塑料吸水性的测定[S].
[9] 美国材料与试验协会.ASTM D2196—2020.用旋转粘度计测定非牛顿材料流变性能的标准试验方法[S].
[10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 2572—2005.纤维增强塑料平均线膨胀系数试验方法[S].
[11] 陈楚童,罗永明,徐彩虹,等.硅基陶瓷前驱体用于耐高温连接材料研究进展[J].材料导报,2023,7(11):1-9.
[12] 廖宏,吴治平,陈茂斌.耐低温环氧胶粘剂研究进展[J].热固性树脂,2018,33(2):56-59.
[13] 吴欢,胡生祥,曹兴园,等.超低温胶黏剂及其应用研究进展[J].粘接,2017,38(3):62-66.
[14] 李炳章,范晋锋,李静,等.镀银铜粉对电磁屏蔽导电胶黏剂性能的影响研究[J].中国胶粘剂,2023,32(3):23-27.
[15] 罗杰,李朝威,兰竹瑶,等.纳米碳基材料在导电胶黏剂中的应用[J].化学进展,2015,27(9):1158-1166.
[16] 美国材料与试验协会.ASTM D2739—1997.导电胶合剂体积电阻率试验方法[S].
[17] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 1408.1—2006 绝缘材料电气强度试验方法 第 1 部分:工频下试验[S].
[18] 国家标准局.GB/T 1409—1988.固体绝缘材料在工频、音频、高频(包括米波长在内)下相对介电常数和介质损耗因数的试验方法[S].
[19] 何国恒,张鹏,夏剑辉.光学透明的硅烷改性聚氨酯胶黏剂的研究[J].粘接,2022,49(3):1-5.
[20] 类彦辉,林树忠,陈何国,等.透明性高强度硅烷改性弹性胶黏剂的研制[J].粘接,2018,39(3):24-26.
[21] 赵钰,孙禹,孔宪志,等.高透明聚氨酯胶黏剂的合成与应用[J].化学与粘合,2022,44(1):47-50.
[22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 2410—2008.透明塑料透光率和雾度的测定[S].
[23] 许永伦,庞云嵩,任琳琳,等.高性能导热胶黏剂热界面材料:机理、现状与趋势[J].中国胶粘剂,2023,32(1):44-54.
[24] 美国材料与试验协会.ASTM D5470—2017.热传导固体电绝缘薄材料热传导性能测试方法[S].
[25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 22588—2008.闪光法测量热扩散系数或导热系数[S].
[26] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 17657—2013.人造板及饰面人造板理化性能试验方法[S].
[27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 14074—2017.木材工业用胶黏剂及其树脂检验方法[S].■