

压敏胶的老化性能

福沢敬司(日)

许多不同的弹性体被用于压敏胶粘剂。

天然橡胶, 丁苯橡胶和嵌段共聚物(SIS 和 SBS) 之类不饱和弹性体在分子中含有双键。所以, 这些聚合物在老化性能上不及饱和聚合物。这些弹性体的压敏性能的应用通常是短暂的, 所以重要的是测定这些胶粘剂处在卷辊状态时如何能长时间良好地保持它们的压敏性, 而不是在使用后它们如何老化。以丙烯酸树脂和以聚异丁烯, 丁基橡胶和别的饱和橡胶为基料的压敏胶使用在时间长的应用场合。在这种情况下, 使用后的性能亦变得重要了。

橡胶型压敏胶粘剂是由橡胶, 增粘树脂, 软化剂和抗氧化剂组成。重要的是选择稳定的化合物和合适的抗氧化剂以使胶粘剂的性能保持最长的时间。

增粘树脂的影响

所用的增粘树脂严重地影响着老化性能。比较了不同的增粘树脂, 即松香, 萜烯和C₉石油树脂和它们的老化性能。在粘附破坏的范围内天然树脂-树脂类胶粘剂的剥离强度有增加趋向, 而在内聚破坏范围内有下降趋向, 这是因为压敏胶粘剂随老化而变软缘故。自然, 这跟天然橡胶的内聚强度随老化而降低有关。石油树脂跟天然树脂相比显示出较好的老化性能。

抗氧化剂的影响

抗氧化剂是防止在压敏胶粘剂配方中所应用的未硫化橡胶老化的一种有效的方法。各种抗氧化剂的效用由Fukugawa, Nemoto 和 Kosaka 作了评价。胶粘剂样品由天然橡胶(50份重量), 氢化松香甘油酯(50份)和抗氧化剂(2份)组成。胶粘剂用压延法涂布于布基上。胶的厚度为0.07mm。试样于70℃下经不同的时间的老化, 试验结果列于图2。跟不含抗氧化剂的试样的性能相比较时抗氧化剂的有效性就证明了。在这个试验中2,5-二-特丁基氢醌是天然橡胶最有效的抗氧化剂。抗氧化剂的有效性依赖于压敏胶中所采用的弹性体。用于热熔压敏胶的抗氧化剂二丁基二硫代氨基甲酸锌和多烷基亚磷酸酯被发现是特别有效。

加速老化试验与搁置寿命间的关系

加速老化试验与胶带的实际搁置寿命间的关系是难以确定的。Youman 和 Massen 报道了他们在22年

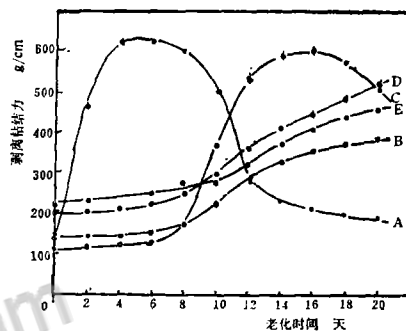


图1 天然橡胶/树脂(3/2)混合物的剥离粘着力随70℃下加速老化的变化

○—粘附破坏; ◻—转变区; ◼—内聚破坏。(A)松香
(B)Piccopale H2; 脂肪烃树脂 (C) Ester Gum H
(松香甘油酯);
(D) Piccopale 100(脂肪烃树脂); (E) Piccolyte. s-100(β-萜烯树脂)。

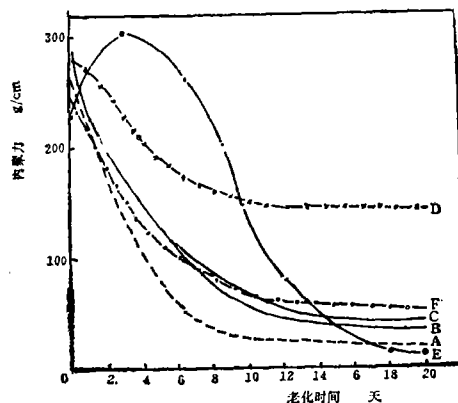


图2 用不同的抗氧化剂防护的胶粘剂的内聚强度随老化时间的变化

A—无抗氧化剂; B—2,6-二特丁基-4-甲基酚; C—4,4'-亚丁基双(3-甲基-6-特丁酚); D—2,5-二特丁基氢醌; E—巯基苯并咪唑; F—2,2'-甲撑-双-(4-甲基-6特丁酚)

以上时间内所收集到的物理性能的数据以研究加速老化试验和硫化橡胶的搁置寿命间的关系给出了70℃加速老化与搁置寿命的关系。Fukugawa和Matsukawa曾研究了70℃烘箱老化试验与外科绊创膏的搁置寿命间的关系。外科绊创膏以重量份计配方如下。

天然橡胶	30
聚异丁烯	15
氯化松香甘油酯	23
氧化锌	10
1-薄荷醇	10
甲基水杨酶	5
樟脑	2
抗氧剂(二个类型)	4

用压延法涂布0.15mm厚的胶层。胶粘剂表面复上玻璃纸薄膜衬，并切成42×65mm的薄片。试样包装在防湿气的玻璃纸中并在搁架上保持10个月。部分材料在70℃烘箱内予以老化。制成胶粘剂对胶粘剂搭接25×25mm接头。用200g重量压20秒，剪切强度试验。破坏属内聚性的。

内聚强度随老化呈现下降趋势。在25个月后的搁置老化试样中内聚强度为1.6kg，而达到相同的数据在加速老化时为15天。这就表示，15天的加速老化相当于这个产品在所叙述的条件下搁置寿命为2年。

应日本国际贸易和工业部的要求在Choshi曝晒试验所的天候老化试验中心(日本)压敏胶粘带进行了24个月的露置。试验选用了玻璃纸、牛皮纸和布带和丙烯酸标签。曝露架以水平位置放置于室外。为了比较，加速试验是在65℃，相对湿度为80%条件下进行。

老化的条件对一般是室内用的玻璃纸胶带确是过于严酷。无包装的卷辊内10天后发现逃卷现象。为了防止湿气的渗入包装是重要的。在无光照的条件下胶带保持其胶粘剂性能达9个月。

牛皮纸胶带在卷辊中保持胶粘剂性能为二年。还研究了这种胶带涂敷于不锈钢上后的老化性能。这种胶粘剂的主要成份为天然橡胶，受到光的作用，老化变软。当破坏为粘附性变为内聚性之前剥离粘接力初期是增加的。但自那以后剥离粘接力下降。

布胶带在卷辊状态时在24个月后只有微小的变化。粘附在不锈钢板上的试样也进行了老化试验。

这种情况下，胶粘剂显著地受光照影响。这种胶粘剂是以再生天然橡胶为基料，并显示出，天然橡胶胶粘剂对光敏感性比热更强。然而，压敏胶带是以卷辊状供货，受光的曝露因素很小。

聚氯乙烯薄膜标签是由增塑的聚氯乙烯、丙烯酸胶粘剂和防粘纸所构成。一部份样品直接曝露，而其它的放在玻璃下面。在直接曝露的情况下12个月后防粘纸已不能剥除，而在玻璃下曝露的情况待24个月后才不能剥落。还评价了粘附在玻璃板上的试样。跟橡胶基胶粘剂相比较，甚至在长时间曝露之后剥离粘接力变化微小。在加速老化时剥离粘接力显著改变。这表明，丙烯酸胶粘剂的耐光性优于耐热性。

Priee和Natham报道了有机硅和聚氨酯压敏胶40周曝露结果。研究了四种类型的胶粘剂：无催化的，双组份化学交联的，过氧化物固化的有机硅和一种紫外辐照固化的聚氨酯胶粘剂。胶粘剂涂布于0.05mm厚的铝箔上胶厚0.1~0.125mm。胶粘剂在适当的固化之后贴于防粘纸上。铝箔垂直地悬挂在框架上。试样在下列条件下进行老化：

在-53℃，50%相对湿度下

在23℃，50%相对湿度下

在66℃，50%相对湿度下

在23℃，95%相对湿度下

在-53至66℃循环温度和95%相对湿度下(根据MIL-STD-331)

经过0,8,16,28和40周曝露后取出样品。无催化的有机硅和过氧化物固化的有机硅体系在所有的老化条件下在40周曝露后仍具有压敏胶粘剂性能。双组份的有机硅在高湿度下老化过程中继续进行交联。在MIL-STD-331环境中16周以后失去粘性。聚氨酯胶粘剂在高的温度和高湿度下解聚成液体，它不能忍受16周或曝露时间更长的试验。双组份有机硅和聚氨酯胶粘剂的样品在16周以后就退出试验。在高的温度和高湿度下28周后浸湿的防粘纸劣化，并变脆。试验数据如图3。

Egan报道了用作电气胶粘带的丙烯酸压敏胶带的老化。试验因下述事实而复杂化了，胶粘带是由基材和胶粘剂组成的双组份体系，并且，如果整个胶带是有效的话那末二个部份本身亦必须起作用。所以，这种胶带的老化试验应该包含基材和胶粘剂二者。有时在胶粘剂和基材之间存在相互反应，在胶粘剂老化性能上的差别取决于所采用的基材。例如，有机硅压敏胶粘剂在编织玻璃纤维基材上的老化比在聚四氟乙烯膜基材上来得快些。如果金属的卷芯用这样的二种胶带缠绕起来并放到250℃的烘炉内，以有机硅胶粘剂制的编织玻璃纤维胶带有二个月后变脆，胶粘剂氧化成沙粒状的颗粒。以同样的胶粘剂制成的聚四氟乙烯薄膜为基材的胶粘带在二年曝露后没发生脆变。这一差

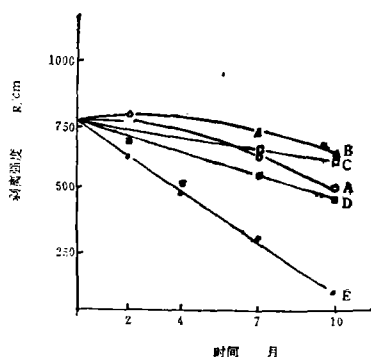


图3 过氧化物固化的有机硅胶粘剂的老化性能—无防护的胶粘剂薄膜的粘结性

(A) -54℃; (B) 23℃; (C) 74℃ (D) 23℃, 95% RH; (E) 温度、湿度循环

别归因于稀松的玻璃纤维布的透气性高。

一个1.25 cm直径的金属棒上绕上宽度为2.5 cm的胶带达0.3 cm。胶带的绕制是在特定的恒定拉力900 g/cm宽度下进行。绕制好的胶带然后在3至4个升高的温度下烘箱老化不同的时间周期。这种类型的热老化所推荐采用的时间和温度规范可在ASTM D 1304(硬质电气绝缘材料的热老化)上找到。例如,如果材料该在130℃下连续操作的话,那么对于加速寿命试验的起始温度必须高于连续操作温度25℃开始,即155℃,同样的情况是连续操作温度155℃和180℃,加速试验起始温度各为180℃和205℃。

在每个老化周期开始和结果后采用箔膜电极体系测定介电击穿。介电击穿电压表示老化值。曾力图选择一个简单的几何外形以能反映胶粘剂和基材二者的性能。如果胶粘剂是在重叠处破坏,介电破坏也发生在这一点上。如果基材劣化,那么介电破坏将经过基材发生。终点一般选择在介电击穿值下降50%处,样品在不同的时间间隔中进行检查直至达到50%的下降值。典型的曲线示于图4。这种类型的数据然后转换成阿伦尼乌斯方程,这时以一半寿命的时间与温度在对数坐标上作图。如果劣化速度是由简单的化学反应所控制,那么图形将大致为一条直线

通常的情况是将曲线外推至某一个时间数,一般为40,000或50,000小时,并记下相对的温度。在以丙烯酸胶粘剂制成的聚酯薄膜胶带的图5上,外推至40,000小时的温度为123℃。相邻的曲线表示涂布在同样的聚酯薄膜基材上的橡胶粘剂所得到的数

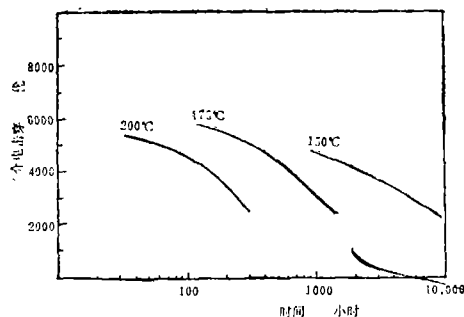


图4 介电击穿电压与不同温度

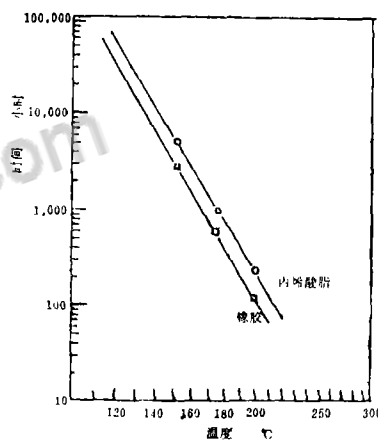


图5 丙烯酸和天然橡胶胶粘剂的老化性能比较

据。对于这种胶带外推至40,000小时的温度是118℃,低于丙烯酸胶粘剂5℃。

这种方法显然不仅是对单独胶粘剂,而且是对整个胶带提供了一种定量评价热老化性能的方法。

参考文献 (共9篇,略)

蔡武峰译自《Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology》第153~167页1982,(U.S)

张在新 摘和校

书 讯

《Handbook of pressure-sensitive adhesive technology》第2版已出版(1989年New York)。全书由37位著名专家执笔,其中除美国外,还有联

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. 重交70#道路沥青不同老化时间的性能变化规律](#)
- [2. 压敏胶的老化性能](#)
- [3. 溶剂型丙烯酸酯压敏胶的性能及其在海绵制品中的应用](#)
- [4. ROF轴承试验中润滑脂的老化](#)
- [5. 单组分紫外光交联丙烯酸压敏胶粘剂的研究](#)
- [6. 硫化体系对氢化丁腈胶热氧老化性能的影响](#)
- [7. 硅橡胶复合套管用FB-PRTV修复后性能分析](#)
- [8. 双丙酮丙烯酸酰胺对聚丙烯酸酯压敏胶性能的影响](#)
- [9. 碳酸钙在粉末涂料中的应用](#)
- [10. SBS改性沥青混合料耐老化性能研究](#)