

氯丁橡胶/氯化EVA-MMA-VAc四元接枝共聚混合物及其粘合性能

马兴法 袁秀梅 尤瑜升 吴崇光

(山东非金属材料研究所 250033)

摘要 在空气氛围下,通过添加少量含氯55%—57%的氯化EVA和少量VAc单体进行氯丁橡胶、MMA的共混接枝聚合,以解决接枝氯丁橡胶共聚不稳定问题和提高接枝氯丁橡胶粘合剂的粘合性能。以BPO为引发剂在85—90℃下反应3—3.5h制得的接枝共聚混合物,显示出对PVC革极高的粘合性能。

关键词 接枝共聚混合物,氯化EVA,CR,MMA,VAc,180°剥离强度

含增塑剂的PVC(聚氯乙烯)材料间的冷粘合是相当困难的。这类材料粘合最常用的胶粘剂是聚氨酯胶粘剂和接枝改性氯丁橡胶粘合剂。接枝氯丁橡胶由于不需热活化过程,倍受用户青睐。迄今,虽对接枝氯丁橡胶粘合剂进行了大量的研究与开发,包括二元、三元、四元接枝共聚等^[1-4],但仍存在下述问题:接枝共聚不稳定;接枝共聚反应不易控制;聚合时间较长(4—6h);用于PVC材料间粘接,其180°剥离强度不高。为解决氯丁橡胶(CR)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝共聚不稳定和提高粘合强度的问题,在空气氛围下,采用少量氯化乙烯-醋酸乙烯共聚物(氯化EVA)和少量乙酸乙烯酯(VAc)单体进行CR和MMA的接枝共聚。本文简要介绍这种接枝共聚混合物的制备及其粘合性能。

1 实验

1.1 原材料

CR,G-40S,日本东洋槽达产;MMA,工业纯;VAc,化学纯;过氧化苯甲酰(BPO)、对苯二酚、甲醇、异丙醇等试剂,分析纯;甲苯、丁酮等溶剂,工业纯;氯化EVA(含氯55%—57%),美国杜邦公司产;多异氰酸酯,德国产。

1.2 接枝共聚混合物的制备

将一定量的CR不经塑炼直接溶解于溶剂中,加适量已溶好的氯化EVA,升温搅拌,至85—90℃时,加入溶有BPO的MMA单体,恒定此温度,反应1—1.5h后加入少量VAc单体,继续恒温接枝共聚,反应3—3.5h后添加阻聚剂终止反应。

1.3 接枝物与均聚物的分离及单体转化率、接枝率的测定

取一定量的反应后胶液→加甲醇沉淀→放置过夜→过滤→放置数天自然晾干→50—60℃真空干燥4h→冷至室温称重(W_1)。

将称重后的胶块(W_1)用异丙醇浸泡数天→用索氏抽提器,以异丙醇为抽提液抽提48h→自然晾干→50—60℃真空干燥4h→冷至室温称重(W_2)。按下式计算转化率、接枝率和接枝效率。

$$\text{转化率}(\%) = \frac{W_1 - (\text{理论推算的CR量} + \text{氯化EVA量})}{\text{理论推算的单体重量}} \times 100$$

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{W_2 - (\text{理论推算的CR量} + \text{氯化EVA量})}{\text{理论推算的单体重量}} \times 100$$

$$\text{接枝效率}(\%) = \frac{W_2 - (\text{理论推算的CR量} + \text{氯化EVA量})}{W_1 - (\text{理论推算的CR量} + \text{氯化EVA量})} \times 100$$

1.4 粘合性能测定

试样制备及剥离强度测试均参照

GB7126—86 执行。

2 结果与讨论

2.1 氯化 EVA 和 VAc 的用量对接枝的影响

溶液法制备氯丁橡胶接枝 MMA 的立足点是基于氯丁橡胶分子中含有双键。双键可以成为链自由基引发端,使 MMA 链增长。事实上,氯丁橡胶接枝 MMA 并非如此简单,有研究^[3]表明,氯丁橡胶接枝 MMA 的接枝点既发生于 α 氢位置上,也存在于双键位置上,但 α 位置接枝占主导地位。总的接枝率并不高,在已转化的单体聚合物中有相当一部分是均聚物。实验表明,向聚合体系中加入少量氯化 EVA,接枝反应速率较快,聚合反应容易控制。氯化 EVA 的用量不宜过大,以 2—4 份为宜。向接枝体系中加入少量 VAc,可大大提高接枝物的粘合强度。VAc 的用量以 5—10 份为宜。用量少,效果不明显;用量大时,将损害由于大量接枝 MMA 而得到改善的与增塑剂的相容性。

2.2 接枝物的鉴别

将用异丙醇抽提后的胶块(除去均聚物)作红外光谱(IR)分析,根据 IR 光谱上的特征吸收峰,结合转化率和接枝百分率,可确认接枝物是否存在。

除去均聚物的胶块的 IR 谱图如附图所示。由图可见,在 1724,1655,1427,1270,1237,1190,1147,1117 cm^{-1} 等处均有较强的

吸收峰,说明存在—COO—基团;在 2960,2870,1460,1380 cm^{-1} 等处也发生强吸收和一定程度的吸收,表明接枝共聚物中含有一 CH_3 基团。

接枝共聚单体的转化率、接枝率及接枝效率如表 1 所示。

表 1 CR 和 MMA 的共聚接枝效果

	加少量氯化 EVA	不加氯化 EVA
单体转化率, %	45.61	40.10
接枝率, %	40.60	29.09
接枝效率, %	89.02	72.54

日本东洋槽达公司采用 G-40S 与 MMA 在 80℃下接枝共聚 3h, MMA 的转化率为 32%,接枝效率为 66%^[5]。

从表 1 可以看出,CR-MMA 二元接枝共聚效果与日本东洋槽达公司的相近;添加少量氯化 EVA 的 CR-MMA 接枝共聚,其均聚部分很少,绝大部分已转化的聚合单体已接到聚合物分子链上,因而可避免因接枝聚合不稳定产生大量均聚物,使胶液分层的现象。结合 IR 谱图及表 1 结果,可以断定有接枝物存在。

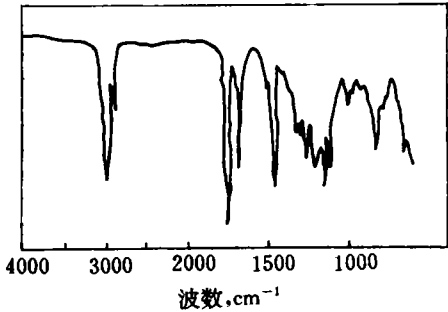
2.3 粘合性能

取定量的上述接枝共聚混合物原液,添加少许(5—10 份)多异氰酸酯后搅匀,涂于 PVC 革表面,凉置一定时间后贴合,测定放置不同时间的 180°剥离强度,结果见表 2。

表 2 接枝共聚混合物对 PVC 革的粘合性能的影响

	停放时间, d				
	0	2	4	6	7
180°剥离强度, $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$					
凉置 10—15min	1.34	2.60	2.84	4.32	—
凉置 30min	2.16	5.64	6.48	—	6.76

由表 2 可见,含有少量氯化 EVA 和少量 VAc 单体的 CR-MMA 接枝共聚混合物显示出了对 PVC 材料极好的粘合性能。国标要求接枝氯丁橡胶粘合剂对 PVC 材料间粘



附图 除去均聚物的胶块的 IR 谱图

合的剥离强度为 $2\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。化工部最新制订的准备替代国标的征求意见稿(待发布)对接枝氯丁橡胶粘合剂的初粘力也作了规定($1.2\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$),两天后的粘合强度分为三个等级:优级 $3.5\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$,一级 $3.0\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$,合格品 $2.5\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。两天的规定是参照以往的大量研究报道(通常,添加增粘剂后的接枝氯丁橡胶粘合剂在粘合放置两天后的粘合强度已经恒定)确定的^[6]。笔者在试验中发现,溶剂品种,涂胶后凉置时间和贴合后放置时间对粘合性能均有影响,以涂胶后凉置时间影响较大,这主要是由于溶剂在 PVC 革表面的挥发速率不同以及少量溶剂不容易从 PVC 革渗出的缘故。本试验结果已远远超过上述要求,以往的研究报道^[7,8]也未见有如此高的剥离强度。

3 结 语

综上所述,含少量氯化 EVA 和少量

VAc 单体的 CR-MMA 接枝共聚混合物对 PVC 材料不仅有较好的初始粘合力,而且具有较高的最终粘合强度。本试验制备接枝共聚混合物的方法,操作简单、易行,是制备接枝氯丁橡胶改性粘合剂的方法之一。

参考文献

- 1 潘敦明等. 国产接枝型氯丁胶粘剂的研究. 合成橡胶工业, 1983; 6(5): 384—386
- 2 颜文礼等. 氯丁橡胶与乙烯类单体接枝共聚的研究. 合成橡胶工业, 1985; 8(4): 278—280
- 3 戴李宗等. 厦门大学学报(自然科学版), 1990; 29(2): 184—187
- 4 戴李宗等. CR-SBS/MMA-AA 接枝胶粘剂的研制. 粘接, 1991; 12(1): 1—4
- 5 日特开平 2-286771(1990)
- 6 戴李宗等. CR/MMA-AA 接枝胶粘剂的研制. 粘合剂, 1990; (3): 8—10
- 7 日特开平 1-123882(1989)
- 8 中国专利 CN1037725(1989)

收稿日期 1994-01-10

1995 年《橡胶工业》征订通知

《橡胶工业》是化工部北京橡胶工业研究设计院主办的我国橡胶行业唯一国内外公开发行的综合性专业刊物, 1992 年荣获全国优秀科技期刊一等奖。创刊 41 年来, 本刊为推动我国橡胶行业的科技进步和生产发展, 促进全行业数十万读者技术水平的提高作出了重大贡献。本刊一直深受行业及相关行业广大科技人员、工人以及师生、管理干部的欢迎和喜爱。

欲知国内外橡胶工业技术进展和动向、重大科研成果、市场行情及预测, 请订《橡胶工业》!

欲知新产品开发、双改双革成果和经验, 请订《橡胶工业》!

欲知新型原材料和装备最新信息以及对引进技术消化吸收的经验, 请订《橡胶工业》!

《橡胶工业》为月刊, 每本订价 4.00 元, 全年订价共 48.00 元。欲订阅者, 可在当地邮局订阅或来函索取订单。

地 址 北京西郊半壁店

邮 编 100039

联系人 张 川

《橡胶工业》编辑部