

CR/SBS/CEVA-g-MMA/*n*-BMA 胶粘剂的研制

张天秀 王 锦 徐桂云

(山东轻工业学院化工系, 济南 250100)

摘要 以 CR、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)和氯化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(CEVA)3 种固体物料为接枝母体, 以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸正丁酯(*n*-BMA)为接枝单体, 在溶剂回流温度下, 空气氛围中, 以过氧化二苯甲酰(BPO)为引发剂进行接枝共聚, 制得了共混接枝共聚胶粘剂。此种胶粘剂的单体转化率、接枝率、初粘强度都有较大的提高, 其广谱性能也有所改善。

关键词 接枝共聚, 胶粘剂, CR, 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物, 氯化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸正丁酯

随着合成材料工业的发展, 新型鞋材(底材和帮材)不断涌向市场, 给冷粘制鞋提出了越来越高的要求。一种理想的鞋用外底胶粘剂应具备较广范围的适应性和优良的粘合性能(不仅要有较高的终粘强度, 而且要有良好的初粘强度)。为达到此目的, 近年来对于 CR 接枝改性的研究与开发非常活跃, 二元、三元和四元接枝改性 CR 胶粘剂已相继问世^[1~4], 并且研究仍朝着多元共混接枝共聚的方向发展。本工作在 CR 和甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝改性的基础上, 进行了 CR、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、甲基丙烯酸正丁酯(*n*-BMA)、氯化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(CEVA)和 MMA 的共混接枝共聚制备胶粘剂的研究。

1 实验

1.1 原材料

CR, 牌号 A-90, 日本电气化学株式会社产品; SBS, 牌号 YH792, 岳阳巴陵石化公司合成橡胶总厂产品; CEVA, 氯的质量分数为 0.23, 工业级, 江苏泰兴化工厂产品; MMA、

n-BMA、甲苯、乙酸乙酯、过氧化二苯甲酰(BPO)、对苯二酚、2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT)均为化学纯试剂; 红外分析仪分析时使用的甲苯为分析纯试剂; 对叔丁基酚醛树脂, 工业级。

1.2 试验仪器与设备

LJ-250N 型拉力试验机, 河北承德试验机厂产品; 日立 270-50 型红外分光光度计, 日本进口产品。

1.3 胶粘剂的制备

在装有回流冷凝管、搅拌器、温度计和滴液漏斗的四口烧瓶中加入预先配好的混合溶剂, 在搅拌下按配方加入 CR, SBS 和 CEVA, 升温使之完全溶解。再先后分批加入一定量的 BPO 及溶有一定量 BPO 的 MMA 和 *n*-BMA 溶液, 在设定的回流温度和空气氛围中反应 3~5 h, 加入阻聚剂对苯二酚和防老剂 BHT, 保温搅拌 0.5~1 h, 得成品胶液。降温至 50℃以下, 加入对叔丁基酚醛树脂(适量)搅拌均匀, 最后得到浅棕色半透明粘稠胶液。

1.4 单体转化率和接枝率的测定

称取约 10 g 成品胶液(未加增粘树脂时取的样品), 置于真空烘箱中干燥至质量恒定(m_1), 计算出转化率。

转化率= $\frac{m_1 - m}{\text{单体质量(理论推算值)}} \times 100\%$

式中 m 为理论推算的固体质量(CR+SBS+CEVA)。

将上述所得的固体胶块剪碎置于索氏抽提器中用丙酮浸泡数天后连续抽提 48 h, 然后在真空烘箱中干燥至质量恒定(m_2), 计算出接枝率和接枝效率。

接枝率= $\frac{m_2 - m}{\text{单体质量(理论推算值)}} \times 100\%$

接枝效率= $\frac{m_2 - m}{m_1 - m} \times 100\%$

1.5 粘合强度的测定

按照 GB 7126—86(鞋用氯丁橡胶胶粘剂)的规定制备出标准试样并测试其粘合强度。

2 结果与讨论

2.1 第二母体的选择

SBS 是一种非极性的热塑性弹性体, 由于它的溶解性好, 能与很多聚合物相容, 无需塑炼与混炼, 也不需要高温高压硫化, 又具有与普通硫化橡胶类似的弹性和强度, 因此不仅适合制备胶粘剂, 亦可用于制备鞋底材。目前鞋材市场上比较流行的热塑性橡胶(TPR)鞋底便是用 SBS 加工而成的。但因 TPR 为非极性, 用一般极性很强的 CR 或 PU 胶粘剂很难对其进行粘合(在 TPR 不经表面处理剂处理的情况下)。若能适当改变接枝 CR 胶粘剂的极性, 使之对非极性被粘材料具有良好的浸润、渗透和扩散能力, 便可提高粘合界面层的强度。

选择 SBS 作为第二接枝母体(用量为 CR 的 5%~30%), 其它组分不变, 制备出多元接枝共聚物。用其对 TPR, BR 牛筋等底材与天然皮革(猪皮)、PU 合成革、PVC 人造革等帮材进行粘合, 放置 36 h 后测其粘合强度, 结果如表 1 所示。

由表 1 可见, 加入 SBS 后的粘合强度大

表 1 胶粘剂中加入 SBS 对粘合强度的影响

帮 材	底 材	
	TPR	BR 牛筋
猪皮	5.8	6.16
PU 革	5.68	5.94
PVC 人造革	4.88	5.02

高于 GB 7126—86 中所规定的 2 kN·m⁻¹ 的标准值。

2.2 CEVA 的使用

有资料^[5]报道, 在 CR 接枝改性反应中, 适当添加氯质量分数较高的聚合物不仅能加快接枝共聚反应速率, 提高转化率和接枝率, 而且能提高粘合强度。考虑到原料的来源, 采用氯质量分数为 0.23 的国产 CEVA, 用量为 2~10 份。CEVA 对接枝反应的影响如表 2 所示。

表 2 CEVA 对接枝反应的影响

项 目	加适量 CEVA	未加 CEVA
转化率/%	46.30	40.80
接枝率/%	41.02	29.63
接枝效率/%	88.60	72.62

2.3 接枝共聚物的定性表征

将抽提除去均聚物的胶块溶解于甲苯(分析纯)中, 并将此胶液滴于表面皿中, 待溶剂挥发尽后, 轻轻撕下所形成的透明薄膜, 置于红外分光光度计样品光路上进行全波长扫描, 得到红外光谱图, 如图 1 所示。

由图 1 可见, 在 1 730, 1 658,

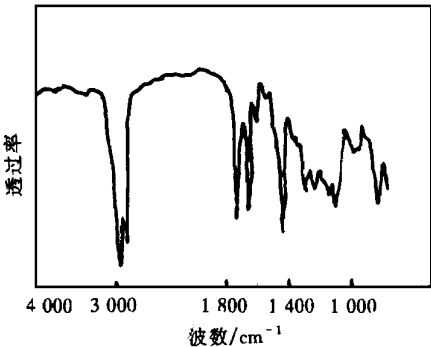


图 1 接枝共聚物的红外光谱图

1 598, 1 304, 1 242, 1 146和1 116 cm^{-1} 处均有较强的吸收峰,表明存在—COO—基团;在2 920, 2 848 和 1 446 cm^{-1} 处也有较强的吸收峰,说明接枝共聚物中含有一CH₃基团。结合表 2 中的数据可以定性地判断出多元接枝胶中接枝共聚物的存在。

2.4 胶粘剂的初粘强度

在各种鞋用胶粘剂中,对外底胶粘剂的要求是相当高的。不仅要求它具有很高的终粘强度,还必须具有良好的初粘强度。这是因为鞋帮脚面和鞋底之间的粘合并非平面与平面的粘合,而是曲面与平面的粘合,二者粘合时必然产生反弹。如果胶粘剂的初粘强度不够,鞋帮和鞋底粘合后则会因反弹作用而导致开胶。其次,帮底粘合时在压力机上的压合时间仅有 8~12 s,若初粘强度太低,卸压后亦会导致开胶。因此提高接枝胶的初粘强度也是至关重要的。本研制选用 *n*-BMA 作为第二接枝单体,出发点是在于使接枝物分子链的柔性增大,实现接枝共聚物的内增塑。其对初粘强度的影响如表 3 所示。

表3中的数据是将被粘材质涂胶贴合后

表 3 加入 <i>n</i> -BMA 对胶粘剂初粘强度的影响		
kN·m ⁻¹		
被粘材质	加 <i>n</i> -BMA	未加 <i>n</i> -BMA
猪皮帮与 PU 底	2.64	1.86
PVC 革帮与 PVC 底	2.21	1.73

立即放到拉力机上剥离所得到的结果。有资料^[4]透露,在化工部最新制订的准备替代现行国标的征求意见稿(待发布)中,对接枝 CR 胶粘剂的初粘强度规定为 1.2 kN·m⁻¹。从表 3 可以看出,本试验结果已大大超过此规定。

3 结语

在通常的 CR 与 MMA 二元接枝共聚的基础上,添加了 SBS 和 CEVA 二种固体原料作接枝母体和 *n*-BMA 作第二接枝单体,形成五元共混接枝共聚,由此制备的胶粘剂增强了对非极性鞋材的适应性,提高了单体的接枝率,同时胶粘剂的初粘强度也有了一定的提高。

参考文献

1 郑德昌,陈峰. 氯丁接枝胶粘剂的研制. 中国胶粘剂, 1995, 4(1): 20~22
2 翁武军,刘峰,彭网大,等. CR/MMA 接枝胶粘剂的研究. 粘接, 1994, 15(4): 1~4
3 戴李宗,邹友思,潘容华. CR/MMA-AA 接枝胶粘剂的研制. 粘合剂, 1990(3): 8~10
4 马兴法,袁秀梅,尤喻升,等. 氯丁橡胶/氯化 EVA-MMA-VAC 四元接枝共聚混合物及其粘合性能. 橡胶工业, 1994, 41(11): 666~668
5 何金良,王利亚. 氯化聚乙烯对氯丁橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物反应的影响. 高分子材料科学与工程, 1990, 6(5): 23~27

收稿日期 1998-01-30

输送带磨损检测器

英国《欧洲橡胶杂志》1997 年 178 卷 11 期 34 页报道:

过去只是在输送带停用时一年一度检测其磨损情况,而现在对输送带磨损情况的现场连续检测有了很大发展。BTR 胶带公司发明的专利检测装置称作 Eye Q(Q 眼),它可在钢丝绳输送带运行中连续检测其磨损情

况,检测结果相当准确。ContiTech 公司也推出一种新型胶带检测装置,该装置采用了脉冲转发监控技术。脉冲转发器嵌入带体,经硫化固定到带体内,可监测工作温度、磨损情况或强力层出现问题的早期迹象。固特异 1997 年年初推出了 2000 型胶带超声波测厚仪,用于在使用现场检测输送带的磨损情况。
(涂学忠摘译)