

低相对分子质量聚酰胺交联改性 橡胶粘合剂的研究

夏赤丹¹, 余汉年¹, 蔡学兵¹, 张春玲²

(1. 江汉大学 城建环保系, 湖北 武汉 430010; 2. 武汉产品质量监督检验所, 湖北 武汉 430015)

摘要: 研究了低相对分子质量聚酰胺交联剂对 CR 类橡胶粘合剂性能的影响。结果表明, 使用该交联剂后, CR 和 NR/CR 混合型粘合剂的粘合强度及耐水性能均有明显提高。对于 CR 和 NR/CR 粘合剂, 当低相对分子质量聚酰胺加入量分别为 0.5 和 1.0 g·(100 mL)⁻¹ 时, 粘合剂的粘合强度达到最大值。当加入量为 1.0 g·(100 mL)⁻¹ 时, CR 粘合剂的干粘接粘合强度提高 8.4 倍, 湿粘接粘合强度提高 5.0 倍。改性粘合剂的有效存储时间为 15~20 d。

关键词: 粘合剂; 交联改性; 低相对分子质量聚酰胺; CR 粘合剂; NR/CR 粘合剂

中图分类号: T Q339 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2000)07-0401-04

橡胶型粘合剂是现代粘合剂的一大组成部分, CR 粘合剂则是其中产量最大、用途最多的一个重要品种。为了提高粘合强度和耐热性, 常采用加入交联剂, 即室温硫化剂的方法。最常用的交联剂为多异氰酸酯类, 如列克纳等^[1, 2]。由于多异氰酸酯反应活性高, 加入 CR 粘合剂中, 在很短时间就交联凝胶, 因此粘合剂只能配成双组分, 使用非常不便。本工作采用低相对分子质量聚酰胺作为交联剂, 对 CR 粘合剂以及 NR 和 CR 混合型橡胶粘合剂进行交联改性的研究。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, A-90 型, 日本进口; NR, 1[#] 烟胶片, 国产; 低相对分子质量 650 聚酰胺, 湘潭精细化工厂产品。

1.2 主要设备

拉力试验机, GB2611 型, 江阴科研机械厂产品; 恒温干燥器, K W Y-102 型, 武汉武昌实

验仪器厂产品。

1.3 检测标准

(1) 粘合强度检测按 GB 2792—81 胶粘剂 180° 粘合强度标准进行。低相对分子质量聚酰胺交联 CR 粘合剂粘合强度试验被粘基材为优质白棉布和三夹板; 交联混合型橡胶粘合剂粘合强度试验被粘基材为两片橡胶布的布面, 操作温度为 20℃。这是从橡胶布面雨衣的实际生产条件考虑的。

(2) 耐水性能测试按文献[3]所提供的方法制样, 被粘基材为硫化 NR 雨衣布的布面, 浸泡样品在粘接后压放 12 h, 再浸泡入自来水中, 每隔 12 h 换一次水, 7 d 后取出晾干, 再按 GB 2792—81 试验方法检测其粘合强度。

1.4 实验方法

(1) CR 粘合剂

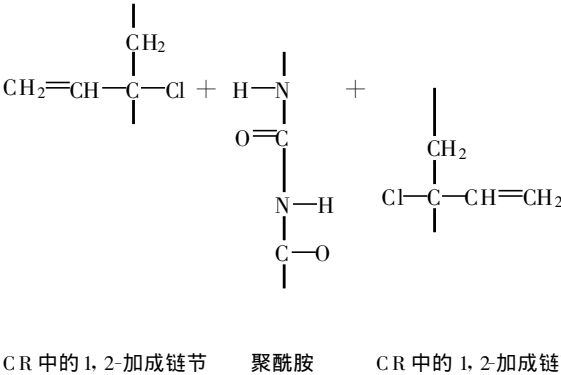
CR 粘合剂按通常的方法配合, 其配方为^[4]: CR 100, 氧化锌 4, 氧化镁 4, 防老剂 D 2, 碳酸钙 6, 促进剂 M 2, 甲苯 264.5, 汽油 397, 乙酸乙酯 220.5。准确量取配合好的 CR 粘合剂 20 mL, 按试验方案设计的低相对分子质量聚酰胺的量于常温下加入, 迅速搅拌均匀, 至无气泡生成为止, 然后检测交联 CR 粘合剂的粘合强度、耐水性能和有效存储

作者简介: 夏赤丹(1950-) 男, 湖北汉阳县人, 江汉大学副教授, 主要从事有机化学和高分子材料专业的教学和科研工作。

时间。

(2)混合型橡胶粘合剂

采用 NR 和 CR 混合胶乳(质量比为 10 : 1),添加必需的助剂和辅料^[5 6],溶剂主要采用优质汽油。准确量取 100 mL 配合好的 NR/CR混合胶乳,加入设计量的低相对分子质量聚酰胺,常温搅拌,反应至无气泡为止,然后检测其粘合强度和有效存储时间。



聚酰胺分子链上有多个 N—H 键,由于受相邻的酰基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—}$)的影响, N—H 键的极性增大,反应中较易断裂。而 CR 中 1, 2-加成链节的氯原子为烯丙氯原子,也具有相当强的反应活性,因而能在常温条件下发生交联反应,交联后的 CR 粘合剂的粘合强度、耐热性能和耐水性都能得以增强。

2.2 低相对分子质量聚酰胺交联 CR 粘合剂的粘合强度

低相对分子质量聚酰胺交联 CR 粘合剂的粘合强度试验结果见表 1。

表 1 交联型 CR 粘合剂的粘合强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$

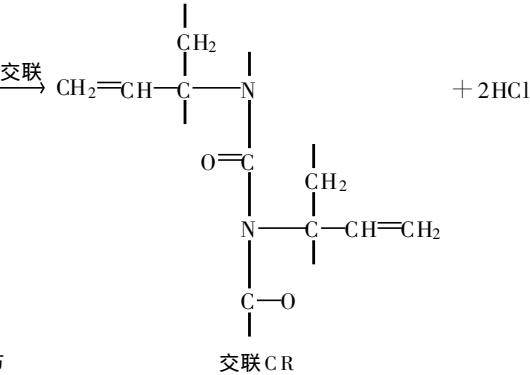
聚酰胺加入量/ [$\text{g} \cdot (20 \text{ mL})^{-1}$]	粘合强度 (布-木)	聚酰胺加入量/ [$\text{g} \cdot (20 \text{ mL})^{-1}$]	粘合强度 (布-木)
0	0.12	0.07	0.80
0.01	0.16	0.08	1.00
0.02	0.12	0.09	1.72
0.03	0.20	0.10	2.52
0.04	0.16	0.12	2.44
0.05	0.28	0.15	2.52
0.06	0.48	0.20	2.52

准确量取按 1.4 节(1)的方法配制的 CR 粘合剂 20 mL 于 100 mL 的锥形瓶内,常温加

2 结果与讨论

2.1 基本原理

通过定性实验判断,在常温条件下,低相对分子质量聚酰胺对未硫化或已硫化的 NR 粘合剂均无明显的交联作用。而在相同的条件下,对 CR 粘合剂以及 NR/CR 混合粘合剂都有明显的交联作用。低相对分子质量聚酰胺与 CR 的交联反应可用下式表示^[3]:



入设计量的低相对分子质量聚酰胺。CR 粘合剂和相对分子质量聚酰胺较粘稠,取量和称量均采用减量法。粘合温度控制在 20 ℃左右。表中粘合强度测定数据为 5 次平行实验的平均值。

当低相对分子质量聚酰胺加入量在 0.04 g 以内时,由于加入量较小以及受人工粘合样品的方法的限制,粘合强度测定值的变化较小,数据规律性不强。这是因为该反应属于高分子间的交联反应,尽管反应活性很高,但在常温条件下,交联剂低相对分子质量聚酰胺的浓度太低,反应进行的速度很慢。

从表 1 可以看出,低相对分子质量聚酰胺加入量超过 0.04 g 之后,随着加入量的增大,粘合剂的粘合强度明显增大。当低相对分子质量聚酰胺加入量达到 0.1 g 或以上(实验范围内)时,粘合剂的粘合强度达到最大值,说明在此试验条件下,交联反应已进行得比较充分。此时,粘合强度比改进前提高约 21 倍,而从绝对量来看,低相对分子质量聚酰胺的加入量仅为粘合剂中 CR 量的 6%左右。

2.3 低相对分子质量聚酰胺交联 NR/CR 粘合剂的粘合强度^q

NR/CR 混合型粘合剂适用于硫化 NR 布

面防水雨衣(如军用雨衣)和其它防水橡胶制品的粘合。常用的 CR 粘合剂必须使用大量的有机溶剂如甲苯、乙酸乙酯、丙酮等, 严重地影响环境和生产者的身体健康。NR/CR 混合型粘合剂是从环境保护和人体健康的角度配制的, 其 CR 质量分数仅为 NR 的 1/10, 溶剂主要采用优质汽油, 可以减轻环境污染并降低粘合剂成本, 但存在耐高温和耐湿性能差的问题。

用 1.4 节(2)所述方法制备 100 mL 的混合橡胶粘合剂, 添加设计量的粘稠低相对分子质量聚酰胺, 配合均匀, 反应至无气泡为止。粘合强度测试结果见表 2。

表 2 交联型 NR/CR 粘合剂			
粘合强度		kN·m ⁻¹	
聚酰胺加入量/ [g·(100 mL) ⁻¹]	粘合强度 (布·布)	聚酰胺加入量/ [g·(100 mL) ⁻¹]	粘合强度 (布·布)
0	0.64	0.7	0.90
0.1	0.72	0.8	0.91
0.2	0.71	0.9	0.93
0.3	0.81	1.0	0.94
0.4	0.89	1.2	0.86
0.5	0.87	1.4	0.86
0.6	0.90	2.0	0.86

从表 2 可见, 少量的低相对分子质量聚酰胺交联剂的加入, 即使粘合强度明显增大, 100 mL 混合橡胶粘合剂中仅添加 1.0 g 的量, 其粘合强度可提高 46.9%。研究表明, 随着低相对分子质量聚酰胺交联剂加入量的增大, 交联程度提高, 粘合剂的粘合强度也随之增大。而当交联剂加入量超过 1.0 g 时, 粘合剂交联程度过大, 易产生凝胶, 使得粘合强度反而下降。

2.4 交联型 CR 粘合剂的耐水性能

交联型 CR 粘合剂的耐水性能测试结果见表 3。

表 3 中干粘接粘合强度的数据同表 1 有较大的区别, 其主要原因是粘接所用的基材不同。在 20 mL CR 粘合剂中加入 0.20 g 低相对分子质量聚酰胺时, 样品的干粘接粘合强度已达到 12.8 kN·m⁻¹, 这与用列克纳作为 CR 粘合剂交联剂的粘合强度测定值相当^[2]。

随着低相对分子质量聚酰胺交联剂加入量的增大, 粘合剂的湿粘接粘合强度也随之大幅

表 3 交联型 CR 粘合剂的耐水性能		
聚酰胺加入量/ [g·(20 mL) ⁻¹]	粘合强度(布·布)/kN·m ⁻¹	
	干粘接 7 d 后	自来水中浸泡 7 d 后
0	1.52	1.48
0.05	1.60	1.52
0.08	5.68	5.04
0.10	9.52	5.76
0.15	10.96	6.48
0.20	12.80	7.48

度增大, 即耐水性能大幅增强。在本实验中, 20 mL CR 粘合剂中加入 0.20 g 低相对分子质量聚酰胺交联剂, 干粘接 180° 粘合强度提高 8.4 倍, 而湿粘接 180° 粘合强度提高 5.0 倍。

2.5 存储性能

表 4 和 5 所示分别为交联型 CR 和交联型 NR/CR 粘合剂的有效存储时间试验结果。

表 4 交联型 CR 粘合剂的有效存储时间			
聚酰胺加入量/ [g·(20 mL) ⁻¹]	存储时 间/d	聚酰胺加入量/ [g·(20 mL) ⁻¹]	存储时 间/d
0.05	25	0.10	21
0.06	25	0.12	18
0.07	23	0.15	18
0.08	23	0.20	11
0.09	22		

表 5 交联型 NR/CR 粘合剂的有效存储时间			
聚酰胺加入量/ [g·(100 mL) ⁻¹]	存储时 间/d	聚酰胺加入量/ [g·(100 mL) ⁻¹]	存储时 间/d
0	90	0.8	15
0.1	30	0.9	15
0.2	21	1.0	13
0.3	19	1.1	12
0.4	19	1.2	11
0.5	17	1.3	11
0.6	17	1.4	10
0.7	15	2.0	9

采用低相对分子质量聚酰胺交联剂改进 CR 粘合剂和 NR/CR 粘合剂, 其有效存储时间明显地缩短, 且随交联剂加入量的增大, 存储时间亦随之缩短。本试验的交联反应在常温下进行, 随着交联剂质量分数的增大, 交联反应速度加快。但在交联粘合剂有效改性范围内, 存储时间在 15~20 d 之间, 因而适于单组分生产在线使用。而列克纳之类多异氰酸酯交联剂改性的粘合剂只能在 2 h 内使用^[2], 仅限于双组分

使用。

3 结论

(1)低相对分子质量聚酰胺交联剂少量加入 CR 或含 CR 的混合型橡胶粘合剂中,能显著地提高粘合强度和耐水性能,但粘合剂的有效存储时间也随之缩短。

(2)在通用型 CR 粘合剂中,加入约为粘合剂内 CR 质量的 5%的低相对分子质量聚酰胺,粘合剂具有非常好的粘合强度和耐水性能,粘合剂的有效存储时间在 20 d 左右。

国内外简讯 9 则

△台湾 1999 年上半年 SBR 产量、进口量和出口量分别为 56 417 t, 11 419 t 和 33 992 t, 同比分别增长 2.70%, 21.57% 和 25.60%。BR 产量为 27 300 t, 同比下降 6.2%, 进口量下滑 27%, 跌至 7 900 t, 而出口增长 17%, 达到 21 000 t。

ERJ, 181[10], 16(1999)

△越南 1999 年生胶产量预计为 18.5 万 t, 同比增长 13%, 而其库存量也增至 2 万 t 左右。1999 年越南共出口生胶 5 万 t。

ERJ, 181[12], 18(1999)

△韩国现代汽车公司已指定将 Santoprene 热塑性弹性体用于其新型 Vema sedan 轿车玻璃窗滑道的生产。用于汽车玻璃窗密封的玻璃窗滑道是汽车的重要配件。现代汽车公司的玻璃窗滑道是由总部设在韩国釜山的 Dong Il 胶带公司以 Advanced Elastomer System 公司的两种 Santoprene 热塑性弹性体为主体材料, 采用共挤出法生产的。

(本刊讯)

△德国萨-许尔斯公司投资 700 万美元购买了一家波兰炭黑厂, 而且将投资约 500 万美元在两年内将其产量扩至 $2.5 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$, 二期工程后产量将扩至 $5 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。目前东欧地区汽车和轮胎产量日益增大, 使炭黑的需求量大增。

ERJ, 182[3], 7(2000)

参考文献:

- [1] 张明珠, 李树材. 鞋用氯丁橡胶胶粘剂体系的研究[J]. 中国粘合剂, 1994, 3(1): 29-32.
- [2] 李子东. 实用粘接手册[M]. 上海: 上海科技文献出版社, 1988. 199, 208, 209.
- [3] 夏文干. 粘接手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993. 723-725.
- [4] 俞善信. 在聚氯乙烯-吡啶作用下乙酰苯胺的 N-烃基化[J]. 化学试剂, 1996, 18(1): 34-36.
- [5] 高学敏, 黄世德, 李全, 等. 粘接和粘接技术手册[M]. 成都: 四川科技出版社, 1990. 336-339.
- [6] 夏赤丹, 付厚墩, 余汉年, 等. 低分子聚酰胺改进橡胶粘合剂[J]. 中外技术情报, 1995(7): 27-28.

收稿日期: 2000-01-21

△固特异正加快在斯洛文尼亚克拉尼厂传动带的生产速度, 扩大在该合资厂空气弹簧的生产能力, 生产的产品主要供应欧洲市场。未来该厂产品还将包括凸轮传动带和滑轮总成。

ERJ, 182[3], 6(2000)

△德国萨-许尔斯公司兼并了泰国 OSL 白炭黑公司, 使其在亚洲白炭黑市场的份额增至 20%。去年亚洲白炭黑总销量约为 26 万 t。

ERJ, 182[3], 7(2000)

△法国罗地亚公司投资 450 万美元增加其里昂圣丰斯厂热硫化硅弹性体(HCEs)的生产能力。HCEs 主要用于电缆、汽车配件、电器设备、医疗、食品器械, 目前 HCEs 的产量不能满足这些领域的需求增长。

ERJ, 182[3], 17(2000)

△由于原料油价格上涨, 哥伦比亚化学公司宣布将其在北美销售的橡胶和工业用炭黑的每磅价格提高 1 美分, 提价 2 月 7 日起生效。在欧洲, 除 2 月 1 日起每吨炭黑加价 25 欧元外, 还要增加 22 欧元税费。

ERJ, 182[3], 17(2000)

△瑞士布勒技术公司向大陆在斯洛伐克普乔夫的轮胎厂提供一套炭黑气动输送装置, 该装置每小时可输送 20 t 炭黑物料, 而且无粉尘污染。普乔夫厂年产轿车、载重车、公共汽车、农用、工程机械和工业车辆用各种轮胎 7 万 t。

ERJ, 182[3], 20(2000)