

不饱和羧酸金属盐在橡胶工业中的应用

赵 阳, 张立群, 卢咏来, 冯予星, 刘 力, 田 明

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 介绍了不饱和羧酸金属盐在橡胶交联助剂、橡胶-金属粘合助剂、橡胶原位聚合补强单体等方面的应用与研究现状, 并列几例目前已工业化的不饱和羧酸金属盐-橡胶制品。认为不饱和羧酸金属盐原位聚合补强橡胶是橡胶补强的一种新思路, 是具有理论和应用价值的研究方向。在适当条件下, 这种原位补强可达到纳米补强, 获得的胶料在综合性能上具有传统胶料不可比拟的优势, 在特种橡胶制品领域有很广阔的应用前景。

关键词: 不饱和羧酸金属盐; 原位聚合补强; 橡胶助剂

中图分类号: T Q330. 38⁺5 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)08-0497-06

不饱和羧酸金属盐是一类在橡胶工业中极具应用前景的多功能活性助剂。对它们在橡胶改性、增强等方面的研究和应用, 国内外均已具有相当多的报道。日本早在 80 年代初就有了此类助剂的工业化产品^[1], 近年来已得到了较广泛的应用。其中甲基丙烯酸和丙烯酸锌、镁、铝盐最具优势。这些助剂能够很容易地与各类橡胶混合, 且具有良好的高温稳定性和耐溶剂性。在橡胶硫化过程中, 在引发剂作用下, 胶料中的不饱和羧酸金属盐既能与橡胶结合, 本身又能均聚, 并因分子结构中具有由金属阳离子和羧酸根阴离子形成的离子键, 从而对硫化胶的网络结构及性能产生了重要的影响, 起到改性橡胶、改善橡胶工艺性能和提高制品使用性能的作用。本文将介绍丙烯酸金属盐在橡胶工业中的研究和应用进展。

1 传统的交联助剂

不饱和羧酸金属盐可作为橡胶/过氧化物体系的活性交联助剂, 它不仅能提高交联效率, 而且可增大交联密度。典型的多官能团单体的活性助剂在自由基存在时具有较高的活性, 并且易与橡胶分子链接枝形成多元的交联网络, 对硫化胶的性能产生很大影响。最常用的

的活性助剂是甲基丙烯酸酯, 如 TMPPTMA 和 BGDMA。丙烯酸金属盐作为近年来开发的高效交联助剂, 与传统的活性助剂相比, 除具有上述作用外, 橡胶/过氧化物/丙烯酸金属盐体系能保持相当高的扯断伸长率。这主要与其生成的独特的交联结构有关。

首先介绍两类常见的交联结构, 一类是由过氧化物交联体系生成的 C—C 交联键结构, 如图 1(a)所示; 另一类是由一般硫化体系生成的多硫交联键结构, 如图 1(b)所示。C—C 交联键是一种缺乏弹性的刚性键, 但其键能高, 热稳定性高, 因此用过氧化物交联的橡胶模量较高, 耐热性好, 但扯断伸长率和撕裂强度较低; 而多硫键是一种柔性链, 当受到应力作用时会发生松弛, 耗散应变能, 这就使具有此类交联键的硫化胶扯断伸长率和撕裂强度较高, 但多硫键的键能较低, 容易热裂解。

金属阳离子能形成离子交联键, 从而增强了可用金属中和的离子交联聚合物的物理性能^[1]。对于不饱和羧酸金属活性助剂参加硫化的弹性体来说, 可认为具有同样的离子交联机理, 由此生成的离子交联键结构[见图 1(c)所示]同时具有 C—C 键耐热性好和类似于多硫键在应力作用下可沿链滑动松弛的优点。此外, 该交联助剂还能有效地提高交联密度, 并使交联键的分布更加均匀。因此, 不饱和羧酸金属盐/过氧化物硫化体系兼具有过氧化

作者简介: 赵阳(1967-), 男, 安徽灵璧人, 双喜轮胎工业股份有限公司工程师, 在读硕士生。

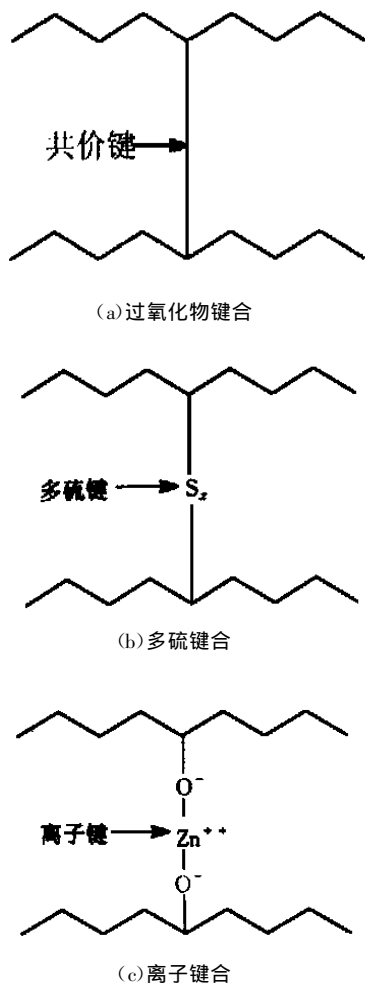


图1 含金属活性助剂的硫化机理

物交联体系和硫黄硫化体系的优良特性,即可获得较高的拉伸强度和撕裂强度,又可获得较好的耐热老化性。

丙烯酸金属盐还是 NBR 的耐热添加剂。如在白炭黑补强 NBR 时,加入甲基丙烯酸镁和氧化镁,由于二者的协同效应,不仅提高了胶料的耐热性,而且降低了硫化剂 DCP 及镉镁体系的压缩永久变形^[2]。在 NBR 中添加适量的甲基丙烯酸锌,能改善高硫、低硫、过氧化物体系硫化胶的耐热老化性和压缩永久变形^[3]。

2 原位聚合补强

2.1 原位聚合补强机理

众所周知,几乎所有橡胶必须经过补强剂的补强才能用来制备有用的橡胶制品。传统的补强剂是炭黑和白炭黑。这两种补强剂的原生

粒子很小,视密度低,混合时极易飞扬,造成环境污染;且由于相互聚集倾向很强,从而导致分散不均匀和混合能量损耗较大。目前采用传统的补强剂已很难获得更高性能的橡胶制品,因此寻找易混入、高分散、高补强能力的新型补强剂一直是橡胶行业研究的重点。研究表明,通过“原位聚合”形成互穿网络补强改性橡胶是解决这一问题值得重视的一个方向。所谓“原位聚合”补强,是指在橡胶基体中“生成”补强剂,典型的方式如在橡胶中混入一些与基体橡胶有一定相容性的带有反应性官能团的单体物质,然后通过适当的条件使其“就地”聚合成微细分散的粒子,并在橡胶中形成网络结构,从而产生补强作用。

丙烯酸金属盐作为一类带有反应性基团的不饱和羧酸金属盐活性填料,与橡胶有较好的相容性,在有机过氧化物分解产生的自由基引发下,可以自聚合,其自聚物有较高的内聚强度,且自聚物与橡胶不相容或部分相容。因此,丙烯酸金属盐在适当的条件下可原位补强橡胶,生成聚丙烯酸金属盐/橡胶纳米复合材料。

研究表明,用二甲基丙烯酸锌(ZDMA)补强的氢化丁腈橡胶(HNBR),在很宽的硬度范围内,胶料的拉伸强度都能达到 40~60 MPa。而使用炭黑补强后,胶料的拉伸强度最高只能达到 30 MPa。关于 ZDMA 对 HNBR 的这种超补强机理,日本学者作了研究。他们主要从形态组织的观点出发,探明了与炭黑补强体系相比,HNBR/ZDMA 复合材料显示高强度的原因。

HNBR/ZDMA 体系在有机过氧化物进行交联的过程中,平均粒径为 5 nm 的 ZDMA 单体通过“原位聚合法”进行聚合。在此过程中,ZDMA 边溶解扩散边在过氧化物分解产生的自由基的作用下聚合,成为纳米级填充剂,最终形成 2 nm 大小分散的聚甲基丙烯酸锌(Poly-ZDMA)粒子相。它们通过聚集成为 20~30 nm 的二次粒子。当 ZDMA 的用量达到 30 份时,进一步形成了连续的网络结构,并在 30 份以上时保持这种结构。连续网络结构的形成使胶料在低伸长时的定伸应力得以提高。通过

TEM 观察分析了超高补强性产生的机理, 主要有以下两点: (1) Poly-ZDMA 纳米级的微细分散; (2) 高伸长条件下, 20~30 nm 的二次粒子沿伸长方向取向^[4]。

上述 ZDMA 在橡胶中的聚合行为, 由于采用过氧化物类交联剂, 使橡胶交联反应和 ZDMA 单体的聚合引发反应能在成型工艺中同时进行, 工艺过程并不复杂, 是反应性加工方式。这种在聚合物中生成聚合物的方法, 由于是单体与橡胶的混合, 因此比聚合物共混工艺要容易得多, 且能耗较低。

2.2 聚合率影响因素

齐藤孝臣等人主要研究了 ZDMA 在 HNBR 和 NBR 中的聚合行为, 认为 ZDMA 的聚合率主要取决于过氧化物的用量。聚合率随着过氧化物用量的增大而增大(见表 1 和 2)。当聚合率超过 90% 以后对过氧化物用量的依赖性变小。在橡胶基体中生成均聚的 ZDMA 的同时, 还与橡胶分子链产生了接枝。通过在不同基体中的研究发现, 接枝率与橡胶的品种有关, 聚合率增大, 接枝率增大, 当聚合率为 80% 时,

表 1 聚合率与过氧化物用量的关系
(HNBR/ZDMA/过氧化物体系)

过氧化物 用量/份	未反应 ZDMA/%	接枝 ZDMA/%	未接枝 ZDMA/%	聚合率/ %
0.05	39.7	—	—	60.3
0.50	26.0	—	—	75.0
1.00	21.4	21.2	57.4	78.6
2.00	15.1	28.4	56.5	84.9
4.00	11.2	32.0	56.8	88.8
6.00	9.9	33.0	57.1	90.1

注: 1) HNBR(牌号 Zetpol 2020) 用量为 100 份, ZDMA 用量为 30 份; 2) 硫化条件为 180 °C × 20 min。

表 2 聚合率与过氧化物用量的关系
(NBR/ZDMA/过氧化物体系)

过氧化物 用量/份	未反应 ZDMA/%	接枝 ZDMA/%	未接枝 ZDMA/%	聚合率/ %
0.11	42.6	22.8	34.6	57.4
0.33	31.6	28.4	40.0	68.4
1.00	22.4	32.5	45.1	77.6
3.00	15.5	36.9	47.6	84.5

注: 1) NBR 用量为 100 份, ZDMA 用量为 30 份; 2) 硫化条件为 180 °C × 20 min。

接枝率在 HNBR 中为 29%, 在 NBR 中为 33%, 在分子链反应活性高的橡胶(如 BR 和 SBR 等)中, 接枝率则高达 50%~80%。

研究 ZDMA 在 HNBR 中的聚合率与物理性能的关系表明, 拉伸强度随聚合率的增大而提高, 当聚合率超过 80% 时, 拉伸强度对聚合率的依赖性消失。其次, 当过氧化物用量恒定时, ZDMA 的聚合率与温度无关(在过氧化物能够交联橡胶的温度范围内), 聚合率与 ZDMA 用量无关^[5]。

3 复数单体的现场共聚

使用不饱和羧酸盐作单体, 在橡胶基体中原位聚合补强可提高橡胶的物理性能。由此产生了一种设想, 即在橡胶基体中加入一种以上性质不同的单体进行现场共聚, 是否就可使此种胶料具有起因于不同特性单体的功能, 这就是复数单体的现场共聚的思路。

迟田隆治等人研究了 ZDMA 及丙烯酸-2(N-乙基-全氟辛磺胺)乙酯(RFA)两种单体在 HNBR 中的现场共聚。通过 ZDMA 和 RFA 成分分别赋予了橡胶高强度和低摩擦因数、非粘合性的功能。

迟田隆治等人通过运用红外分析(FT-IR)和热重分析(TG)确定了聚合率的评价方法, 并分析了在 HNBR/ZDMA/RFA 体系中, 交联条件与聚合率的关系。结果表明, ZDMA 的聚合率显示出了与 HNBR/ZDMA 体系相同的结果, 对过氧化物用量的依赖性较大; 无论交联条件如何, RFA 的聚合率均达到 100%。因此可以认为, 单体聚合率是受 ZDMA 在 HNBR 中的扩散程度和过氧化物用量制约的, 共聚合的行为即使通过加入 RFA 单体也不会有什么变化。因而在 HNBR 中应用 ZDMA 和 RFA 的现场共聚可显示出均一体系共聚的行为。

从研究结果来看, ZDMA/RFA 复数单体配合体系的拉伸强度比 ZDMA 单一配合体系低, 但超过单纯炭黑补强体系。该体系的扯断伸长率较大, 100% 定伸应力则与 ZDMA 单一配合体系处于同一水平。拉伸强度下降, 可能与 RFA 的加入抑制 ZDMA 补强效果有关, 但

仍显示出了近 40 MPa 的较高强度⁹。

4 丙烯酸/金属氢氧化物或金属氧化物补强橡胶

使用金属氢氧化物或金属氧化物与不饱和羧酸在橡胶内生成金属盐,也可得到很好的补强效果。通过采用甲基丙烯酸(MMA)和钡、钙、镁、铁、铝的氢氧化物及氧化锌补强 NBR 的试验结果看,氢氧化镁/MMA 和氧化锌/MMA 的补强效果最好⁷。

使用 MMA 和氧化锌补强 HNBR, 拉伸模量很高,得到一硫化试样,其拉伸强度为 42 MPa,扯断伸长率为 370%, 100% 定伸应力为 8.2 MPa⁸。

将 HNBR 与 MMA 和氧化锌共混,还可以提高胶料的耐自燃性能。美国军方研究了 MMA 和氧化锌与 HNBR 共混的磨损机理,并与 NR 和 SBR 进行了比较,获得了较长寿命的坦克履带垫配方,并在其它许多国家申请了用 HNBR/MMA/氧化锌体系制造坦克履带垫的专利⁹。

虽然直接用不饱和羧酸和金属氢氧化物或金属氧化物在橡胶中原位生成盐来补强橡胶的配合加工方法具有材料易得、成本较低的优点,但也存在很多不足。比如,丙烯酸是有腐蚀性的液体,对加工设备有特殊要求,且须移出反应生成的水分;另外,配合加工时间及硫化时间较长;原位生成盐的过程不易控制而导致产品的性能不稳定等。为此,国外有厂家将生胶、不饱和羧酸和金属氢氧化物混合处理后,推出了可直接用于配合的母胶产品。如日本瑞翁公司开发的 MMA 与氧化锌补强的 HNBR, 商品名为 ZSC-2295,需用过氧化物硫化,表 3 列出了 ZSC 产品的牌号及性能。ZSC 产品具有高拉伸强度(40~60 MPa)、高耐磨性、高撕裂强度、高温下可保持高耐屈挠性及与 HNBR 相同的耐热老化和耐油等性能¹⁰。

5 两步硫化工艺

日本阪东化学工业公司开发了一种在硫黄硫化体系中用 ZDMA 补强橡胶的专利技术,用

表 3 日本瑞翁公司生产的 ZSC 牌号及性能

牌 号	基体聚合物	门尼粘度 (中值)	密度/ ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	备注
ZSC-2295	Zetpol 2020	85	1.240	标准型
ZSC-2295R	Zetpol 2020	70	1.237	含脱模剂
ZSC-2295L	Zetpol 2020	75	1.240	低粘度型

该技术可获得高强度、高弹性和优异耐疲劳性能硫化胶¹¹。

这种胶料的主要配方为:可用硫黄硫化的生胶(如 NR, NBR, SBR, EPDM 和硫化率较低的 HNBR 等) 100; ZDMA 15~100; 有机过氧化物 0.5~5; 硫黄和硫化促进剂 0.5~3。

胶料的硫化分两步,第一步的硫化温度控制在 130~145 °C 范围内;第二步硫化温度控制在 160~180 °C 范围内,并且两个步骤是连续不间断的过程。在上述两步加热硫化过程中,首先在低温硫化时,硫黄与橡胶反应生成了硫交联键,然后在高温加热过程中,有机过氧化物分解,引发 ZDMA 聚合,在橡胶基体中生成 Poly-ZDMA,从而产生补强作用。

在该胶料配方中,ZDMA、有机过氧化物及硫黄的用量必须控制适当。ZDMA 的用量若少于 15 份,则硫化胶的拉伸强度偏低;若超过 100 份,硫化胶的冲击弹性及耐屈挠疲劳性能较低,同时硬度过高。有机过氧化物的用量在不同的配合体系中应控制在 0.2~5 份范围内,若用量过低,则 ZDMA 聚合转化率不足;若用量过高,会影响橡胶的硫黄交联。硫黄用量过低,则交联程度低;用量过高,则使硫化胶的抗压缩变形性能变差。

另外,要求有机过氧化物在 170 °C 的半衰期为 1 min,这是为了避免 170 °C 下硫黄交联时,有机过氧化物分解。若在一段硫化时,过氧化物分解,产生的自由基会进入硫黄,导致硫化延迟和交联密度下降,并影响 ZDMA 的聚合。

6 橡胶-金属粘合的活性助剂

传统的以金属材料增强的橡胶制品,在制作过程中,不但需要粘合剂把金属与橡胶粘合在一起,而且还需要独立的硫化体系来提高橡胶的物理性能。这是一种复杂、耗时的工艺。首先,金属表面需要预处理,然后涂上粘合剂进

行干燥,紧接着制备弹性体胶料,再将胶料与金属材料模压在一起,最后进行第二次硫化。

然而,如果采用过氧化物和 ZDMA 或二丙烯酸锌(ZDA)来硫化橡胶,则不用表面粘合剂,不需经过二段硫化,就可获得很高的橡胶-金属粘合强度和良好的制品使用性能。在硫化过程中,活性助剂使金属与橡胶界面间产生了起粘合作用的化学键,同时在橡胶内部产生较强的交联键。

美国 Satermer 公司已推出了可用于橡胶-金属粘合的活性助剂 ZDMA 和 ZDA,这种专利产品的商品名为 Saret 634 和 Saret 633,可用于 EPDM, NBR, IINBR(高丙烯腈含量的 NBR), SBR 和硅橡胶与未处理的黄铜、钢、铝、锌等金属的粘合。试验结果表明, Saret 633 表现出优异的粘合性,而 Saret 634 则具有提高橡胶耐磨性和抗撕裂性的突出特点。在同时要求具有优异的物理性能和良好的粘合性时,可用 Saret 634 替代 Saret 633^[14]。

7 在橡胶制品中的应用

7.1 坦克履带垫

挂胶履带板是坦克装甲车辆履带板结构的一个发展方向,然而由于过度磨损、崩花掉块、爆裂等原因,造成胶垫使用寿命短,这一直是各国军方关心的研究课题。80 年代末,美国军方将 ZDMA 补强 HNBR 用于挂胶履带板,发现 ZDMA 能极大地提高 HNBR 的撕裂强度、耐磨性和耐高温性。在包括 Cross-County(石砌交叉路), Pave Road(铺设公路)和 Gravel Service(沙石路)3 种路面条件的野外性能试验场上, Medadiad 等对 M60 坦克的 T-142 履带垫的磨损进行了实测,结果表明,采用 HNBR/ZDMA/过氧化物体系制成的履带垫在 3 种测试路段中的耐磨耗性能最高^[13]。

7.2 输送带

固特异轮胎橡胶公司申请了一项用于高模量输送带的胶料配方,即 ZDMA/IINBR 母胶 50~95; IINBR 5~50; 过氧化物活性剂 0.5~10; 有机过氧化物 0.25~20; 酚醛树脂 1~20; 炭黑 5~50,硫化后 10%定伸应力

达 5.2~7.25 MPa。用这种胶料制造的齿型同步高负荷输送带具有足够高的强度和刚性,而无需用纤维增强^[14]。

有研究表明,用 ZDA 和炭黑混合物补强的 IINBR,比用 ZDMA 补强者有更好的耐热性和更高的模量,可用于制造耐热、高载荷输送带^[15]。

还有专利报道,用 ZDA 补强的硫黄硫化体系胶料的强度、弹性及耐屈挠疲劳性优于用传统技术制造的胶料,用它制造的输送带、高压胶管等产品使用寿命更长^[11]。

7.3 电缆线外包胶

EPR 和 EPDM 具有良好的耐热、耐臭氧和耐极性溶剂溶解的性能,但其强度和阻燃性不能令人满意。有专利报道,用 ZDMA、氢氧化镁和氢氧化铝(后二者单用或并用)填充补强的 EPDM 和 EPR(单用或并用)胶料具有 EPR 和 EPDM 传统硫化胶难以获得的极高强度和阻燃性,可用作电缆线外包胶层、密封圈、建筑绝缘板及隔热层等^[16]。

7.4 安全轮胎

有专利报道,用 ZDMA 补强的 NR, NR/BR 或 NR/EPDM 胶料,特别适用于安全充气轮胎。此种胶料采用硫黄硫化体系,具有高硬度和低滞后性能。由它构成的轮胎部件位于胎侧内部,轮胎成型时与其它部件组合在一起,硫化后与轮胎形成一个整体。带有这种结构的充气轮胎刚性大,当被刺穿漏气后,承受汽车重力的轮胎断面高至少能保持在 127 mm 以上,使汽车可继续以高速行驶足够长的距离,直到轮胎被替换或修理^[17]。

7.5 高尔夫球

有专利报道,用 ZDMA 或 ZDA 高填充聚丁二烯橡胶,用过氧化物交联后,可用来制造上下对开合的高尔夫球。该种胶料的硬度高、回弹性优异^[18]。而用 ZDMA 补强的 HNBR 或 ZSC 制造的高尔夫球,尤其适用于某些特殊场地条件^[19]。

8 结语

综上所述,不饱和羧酸金属盐不仅在橡胶

加工助剂方面有很好的表现(可用于硫化助剂和橡胶金属粘合助剂),而且在一定的反应条件下,可原位聚合补强,起到橡胶的填充补强剂作用。所获得的羧酸金属盐原位补强橡胶具有高模量、高强度、高抗撕、高耐磨、高耐热、耐溶剂等优异特性。羧酸金属盐补强胶料虽然价格较高,但其优异的综合性能是任何传统胶料难以比拟的,因此此类胶料在特种橡胶制品领域有非常广阔的应用前景。羧酸金属盐的原位聚合补强,由于其具有在基体胶中就地聚合生成补强粒子的特点,从而克服了传统补强的缺点,同时解决了补强粒子分散和与基质胶的界面结合问题,是一种新颖的橡胶补强手段。根据现在的研究结果可以推测,不同的碳链结构和不同的金属种类单体,在不同的橡胶基体、不同的交联剂和交联条件下,将可能获得一系列具有不同特性的纳米复合材料。

参考文献:

- [1] Xie H, Feng Y. Mechanical behavior and water absorption properties of ionomers from copolymers with uniform polystyrene grafts[J]. *Polymer*, 1998, 29(7): 1 216-1 220.
- [2] 王秀华,王 民. 用甲基丙烯酸镁制造耐热丁腈橡胶配合技术的研究[J]. *特种橡胶制品*, 1984, 5(3): 1-8.
- [3] 关玉坤,满 军. 金属活性助剂 MZN 对丁腈橡胶性能的影响[J]. *特种橡胶制品*, 1997, 18(1): 20-22.
- [4] 野村显正,高野仁,丰田明宣,等. ポリジメタクリル酸亜鉛补强 HNBR の构造解析[J]. *日本ゴム協会誌*, 1993, 66(11): 830-838.
- [5] 齐藤孝臣,浅田美佐子,西村浩一,等. メタアクリル酸亜鉛の重合挙動[J]. *日本ゴム協会誌*, 1994, 67(12): 867-872.
- [6] Takaharu Ikeda, Shinya Sakurai, Kenji Nakano, *et al.* Copolymerization of zinc methacrylate and perfluoro-

roalkyl acrylate in hydrocarbon medium[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59(5): 781-785.

- [7] Yuan Xinheng, Zhang Yinxi, Zhang Yong, *et al.* Reinforcement of NBR with metallic of unsaturated carboxylic acids[J]. *合成橡胶工业*, 1999, 22(1): 55.
- [8] Nishijima Koichij. Vulcanizable acrylonitrile-conjugated diene rubber compositions for conveyor belts [P] . WO 9 422 947. 1994-07-13.
- [9] Touchet P. Rubber compound for tracked vehicle track pads [P] . US 4 843 114. 1989-11-12.
- [10] Klingender R C, Oyama M. High-strength compound of highly saturated nitrite and it applications [J] . *Rubber World*, 1990, 202(6): 26.
- [11] Hamano, Naoki. Process for producing vulcanized rubber composition[P] . EP 0 590 423A2. 1994-04-06.
- [12] Costin R. 含金属活性剂对橡胶与金属粘合的影响[J] . 罗光摘译. *橡胶译丛*, 1997, (2): 25-29.
- [13] Medalia A I, Aliesi A L, Mead J L. Pattern abrasion and other mechanisms of wear of tank track pads[J] . *Rubber Chemistry and Technology*, 1992, 65(1): 154.
- [14] Stanley G D, Thomas M M. High modulus belt composition and belts made therewith[P] . EP 0 864 607A1. 1998-09-16.
- [15] Brown T A. Compounding for maximum heat resistance and load bearing capacity in HNBR belt[J] . *Rubber World*, 1993, 209(1): 53.
- [16] Yamamoto, Keisaku. Rubber composition [P] . EP 0 589 701A1. 1994-03-30.
- [17] Freeman R M, Hergenrother W L, Ravagnani F J. High modulus low hysteresis rubber compound for pneumatic tires[P] . US 5 464 899. 1995-07-11.
- [18] Nesbitt R D. Improved golf ball core compositions[P] . GB 2 266 308A. 1993-10-27.
- [19] Nesbitt R D, Sulvam M J. ZDMA grafted HNBR in a one piece golf ball[P] . GB 2 308 370A. 1997-06-25.

收稿日期: 2000-02-20

华迪特种胶带公司挂牌

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

经有关部门批准,日前陕西华迪特种胶带有限责任公司挂牌成立。

该公司由西北橡胶总厂与咸阳帅康商贸有限公司合资组建,主业为宽幅环形印花胶带的开发、生产和销售,橡胶输送带、民用橡胶制品

等橡胶制品的开发、生产和销售。

宽幅环形印花胶带是纺织印染行业大型筛网印花机的主要配套部件,是保证印花清晰、套色准确、吃浆均匀的决定因素,属橡胶高技术精加工产品。随着纺织行业的重振,为宽幅环形印花胶带带来了新的发展空间和机遇。

(摘自《中国化工报》,2000-04-24)