

树脂改性 CR 胶粘剂的研制

陈学武¹, 张 军²

(1. 南京富达橡塑应用技术研究所, 江苏 南京 210036; 2. 南京化工大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 采用粘成型 CR 为主要原料, 加入酚醛树脂改性剂制备汽车用溶剂型 CR 胶粘剂。重点介绍了 CR、改性树脂、硫化体系、填料、防老剂和溶剂等原材料的选用原则。研究表明, 溶剂型 CR 胶粘剂可满足汽车行业的使用要求。

关键词: CR; 胶粘剂; 酚醛树脂; 溶剂

中图分类号: TQ333.5; TQ330.38⁺7 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2002)06-0340-04

CR 是由氯丁二烯聚合而成, 除具有一般橡胶所具备的特性外, 由于其结构的特殊性, CR 还具有阻燃、耐臭氧、耐候、耐化学药品等一系列优良特性, 因而在汽车、电线、电缆等行业获得了广泛的应用。CR 一般分为通用型和特殊型, 特殊型是指用作粘合剂及其它特殊用途的 CR, 品种较多, 其特点是结晶速度极快, 作为胶粘剂使用时, 粘合强度较高。

CR 作为一种具有强内聚力的极性橡胶, 对金属、皮革、木材、纤维和塑料等材料具有较高的粘合力, 加之 CR 自身所具有的耐屈挠、耐疲劳、耐候及适当的耐高、低温性能, 而且采用 CR 制造的胶粘剂价格适中, 使之成为汽车行业较为常用的一种胶粘剂品种。本文介绍采用酚醛树脂改性的以 CR 为主体材料的溶剂型胶粘剂, 该胶粘剂具有粘强度高、毒性小、易于施工等特点, 适用于金属、帆布、橡胶与塑料之间的粘接, 可满足汽车行业的需要。

1 实验

1.1 原材料

CR, 牌号为 A-90 和 CR2441, 分别为日本电气化学株式会社产品和重庆长寿化工总厂产品; 酚醛树脂, 上海新华树脂厂产品; 甲苯, 分析纯,

南京化学试剂厂产品; 醋酸乙酯, 化学纯, 上海试剂四厂产品; 正己烷, 化学纯, 上海化学试剂站分装厂产品; 丙酮, 化学纯, 南京红旗化工厂产品; 120[#] 溶剂汽油, 工业品, 金陵石化公司南京炼油厂产品; 丁酮, 化学纯, 上海化学试剂厂产品; 防老剂 MB, 南京六合化工总厂产品。氧化镁、氧化锌和促进剂 NA-22 均为市售工业品。

1.2 试验设备

X(S)K-160 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 90 型无级调速电动搅拌机, 江苏江阴科研器械厂产品; WQB-2500B 型橡胶拉力试验机, 江都试验机械厂产品; DGF30/7-I A 型电热鼓风干燥箱, 南京实验仪器厂产品。

1.3 试液制备

(1) 预反应液的制备

按配方准确称取酚醛树脂、氧化镁、混合溶剂及微量水于三颈瓶在室温下搅拌反应 24 h。

(2) 胶粘剂的制备

a) 首先将 CR、氧化锌、氧化镁、促进剂 NA-22、防老剂和填料等在炼胶机中混炼均匀, 制得 CR 母炼胶。

b) 按配方要求准确称取母炼胶、预反应液及混合溶剂加入三颈瓶中, 于室温搅拌 4~8 h, 使 CR 充分溶解, 即可制得树脂改性 CR 胶粘剂。

1.4 性能测试

1.4.1 帆布-金属间粘合强度的测试

(1) 试样制备

作者简介: 陈学武(1967-) 男, 江苏六合人, 南京富达橡塑应用技术研究所工程师, 学士, 主要从事高分子材料的生产 and 科研工作。

a) 裁取表面已喷漆车用普通钢板 $2\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times (1 \sim 1.5)\text{ mm}$, 每项测试均用 5 片。

b) 裁取粗帆布 $20\text{ mm} \times 100\text{ mm}$, 每项测试均用 5 片。

c) 在涂装钢板一端 10 mm 处涂一层厚度约 0.1 mm 的胶粘剂, 在帆布一端 10 mm 处涂一层厚度约 0.4 mm 的胶粘剂, 涂胶面积均为 $20\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 。

d) 将涂好胶粘剂的涂装钢板和帆布在环境温度下风干 10 min 。

e) 将涂装钢板和帆布上的胶粘剂重叠压合, 并用 5 kg 胶辊在粘合区域滚压 5 次, 制成试样, 如图 1 所示。

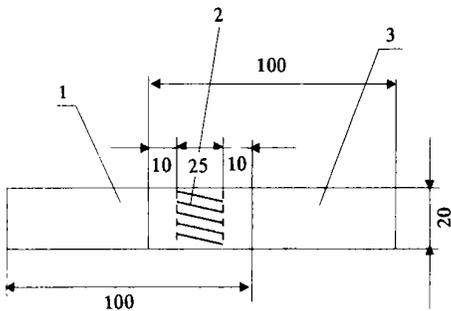


图 1 粘合强度测试试样

1—涂装钢板; 2—粘合区; 3—帆布

(2) 试样处理与测试

a) 将制备好的试样按要求处理后进行试验。

b) 对于时效处理温度与检测温度相同的试样, 经时效处理后马上进行测试。

c) 对于时效处理温度与检测温度不同的试样, 经时效处理后应在测试温度下存放 24 h 后进行检测, 检测过程应在 1 min 内完成。

d) 对于浸水试样, 从水中取出后必须马上进行检测。

e) 测试拉伸速度为 $100\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 直至粘接部位分离或帆布拉断。

1.4.2 橡胶粘合力测试

(1) 裁取 10 片 $30\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times (2 \sim 2.5)\text{ mm}$ 的 CR 胶片, 其中粘接面为 $30\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 。

(2) 用砂纸将粘合面打磨后, 用丙酮脱脂。

(3) 在粘合面上涂一层厚度约 0.4 mm 的胶粘剂。

(4) 将涂好胶粘剂的 CR 胶片水平放置在环境温度条件下风干 10 min 。

(5) 将 CR 胶片每两片一组粘合起来, 制成 5 个试样, 并用 5 kg 胶辊在粘合区域滚压 5 次, 在环境温度下存放 24 h 。

(6) 将处理过的试样按图 2 所示进行拉伸测试, 测试拉伸速度为 $100\text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 直至试片分离。

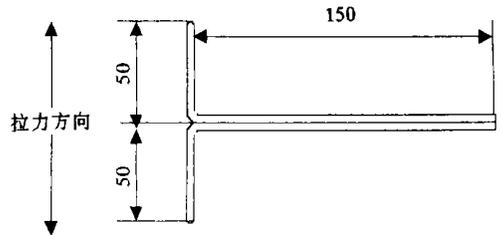


图 2 橡胶粘合力检测试样

2 结果与讨论

2.1 材料选择

(1) CR 品种

尽管 CR 自身具有一系列优异性能, 但制造胶粘剂时, 一般通用型 CR 不宜使用, 而应采用粘复合型 CR。对于汽车用胶粘剂, 除了考虑应具有良好的初期粘合强度、最终粘合强度、耐热强度和耐水强度等因素外, 更应该考虑可操作性, 例如, 由于施工面积较大, 要求涂刷性好, 甚至要求可进行喷涂。可用于制造胶粘剂的 CR 品种有日本电气化学株式会社的 A-90 和国产 LDJ-240 等。

日本电气化学株式会社的 A-90 CR 适用性强, 是典型的粘合剂品级, 由于结晶性强, 可获得较高的粘合强度, 但 A-90 综合性能仍有待改善, 例如初期粘合强度和耐热强度有待进一步提高, 且粘合保持时间短、成本较高。为克服 A-90 存在的上述缺陷, 可并用日本电气化学株式会社的 M-130 (M-130H 和 M-130L 等)。A-90/M-130 并用可获得粘合保持时间长, 粘合强度、初期粘合强度及耐热性好等一系列良好效果。

(2) 改性树脂

CR 胶粘剂尽管有较好的粘合性能, 但仍需要使用树脂以改善耐热性和粘合性, 并消除其它配合剂所导致的触变性和对固体物质的粘合力

(如金属等)。尤其是 CR 胶粘剂耐热性差,使用温度超过 50 °C 时, CR 结晶熔化,粘合力大大降低,因此必须加入树脂以改善耐热性,一般的古马隆树脂和松香树脂效果不佳,而宜采用热反应型树脂,如叔丁基酚醛树脂等,用量以 30~60 份为宜。

值得指出的是,改性树脂加入方法非常重要,它将直接影响粘合剂的最终性能。一般是先将叔丁基酚醛树脂与氧化镁反应,形成树脂-氧化镁螯合型化合物(又称预反应液)。具体做法是树脂与部分溶剂、氧化镁及水在一起反应 24 h,在这里微量水起催化剂作用。制备预反应液时,选择非极性芳香族溶剂,反应速度较极性溶剂快。

(3) 硫化体系

CR 粘合剂是一种典型的利用聚合物结晶性的一类粘合剂,若温度升高,结晶熔化,粘合强度将大幅度下降。因此在 CR 中必须采用交联的方法提高耐热性和粘合强度。CR 传统的硫化体系是金属氧化物,即氧化锌/氧化镁体系,因此在 CR 胶粘剂中也选择氧化锌/氧化镁体系。由于胶粘剂的固化温度较低,加之 CR 的硫化速度较慢,单纯选用氧化锌/氧化镁对提高初期粘合强度不利,可并用促进剂 NA-22 等硫化促进剂。

在 CR 胶粘剂中,由于氧化镁必须同树脂先形成螯合型反应物,故总体用量应增大。在这里氧化镁有两个作用:一是起硫化剂作用;二是同树脂反应形成螯合物。此外,氧化锌、氧化镁的用量对胶粘剂的贮存稳定性也有影响,一般而言,增大氧化锌的用量和活性将会使胶粘剂的贮存稳定性变差,而增大氧化镁的用量和活性,则可提高贮存稳定性。综上所述,氧化锌的适宜用量为 2~5 份,氧化镁的适宜用量为 4~8 份。

(4) 填充剂

尽管在 CR 胶粘剂中加入补强炭黑可以增强胶膜的高温强韧性,改善高温粘合力,但因其会使胶粘剂变黑而很少使用。常用填充剂有白炭黑、硅酸钙、陶土和碳酸钙等。由于陶土和碳酸钙加入后虽然可以降低成本,但也使粘合剂强度下降,一般很少采用,可适当采用沉淀法白炭黑,用量在 10 份以下。采用白炭黑时,对粘合剂的粘度影响较小。

(5) 防老剂

为提高 CR 自身及所制备的胶粘剂的耐候性和耐老化性,需要使用防老剂。对胶粘剂的外观颜色及变色要求不高时,可以选择胺类防老剂,例如防老剂 D;对其外观颜色及变色要求较高时,可选择非污染型防老剂,例如防老剂 2246、防老剂 SP 和防老剂 MB 等,用量为 2 份左右。

(6) 溶剂

溶剂的选择对制备适合不同工艺要求及用途的 CR 胶粘剂非常重要,一般应考虑下述 3 个方面的要求。

a) 溶剂应无毒或低毒,符合环保要求。对 CR 溶解能力较强的有苯、甲苯、氯苯和氯化烃(二氯乙烷和三氯乙烷等)等。由于芳烃类与氯代烃溶剂毒性较大,应不用或少用,例如 NJ18.1005.92 《汽车内饰用氯丁-酚醛溶剂型胶粘剂》的技术条件标准中明确规定溶剂中应不含苯,且甲苯等用量应低于总溶剂量的 30%,因此溶剂选择时应考虑毒性等因素,必须要用时,应减小用量,然后再选择低毒性或无毒溶剂并用。

b) 选用混合溶剂,以满足粘度和固含量之间的关系。虽然丁酮、醋酸乙酯、汽油和己烷等溶剂对 CR 的溶解能力较弱,但采用上述溶剂与甲苯等的混合溶剂时,仍可溶解 CR。采用上述混合溶剂,除可降低溶剂的毒性外,另一显著的特点是在相同固含量时可降低胶粘剂的浓度,尤其是要求高固含量和低粘度时,更应采用混合溶剂。在一定固含量时,随着溶解能力弱的溶剂加入量增大,体系的粘度逐渐降低。试验证明,采用一定量的甲苯(二甲苯)与醋酸乙酯、丁酮、溶剂汽油和己烷并用组成混合溶剂是可行的。

c) 选用混合溶剂,以满足混合溶剂的挥发速度和可操作性之间的关系。粘合剂的挥发速度和可操作性之间的关系非常重要,这是因为不同的溶剂,其沸点不同,造成挥发速度不同。由于混合溶剂的组成不同,造成挥发速度差异较大,一般而言,溶剂中低沸点组分比例大,挥发速度快,可据此来调节挥发速度以满足涂刷过程的需要。这一点对于具有大型粘接面积的车辆来说显得更重要。此外,还需要强调的一点是挥发速度较快的溶剂最好对 CR 溶解能力弱,否则,对 CR 溶解能

力强的溶剂如果易挥发,剩下的溶剂由于不是 CR 的良溶剂,CR 胶浆易结块,并造成粘结膜表面不平和易于粘在涂刷工具上。

2.2 配方的确定

在上述材料选择原则的基础上,经过多次试验,确定树脂改性 CR 胶粘剂的配方为:CR 100;改性树脂 30~60;氧化锌 2~5;氧化镁 4~8;促进剂 NA-22 0.5~1;防老剂 2;填充剂 0~10;混合溶剂 450~550。

2.3 实测性能

采用上述配方制备的胶粘剂经多次检测,可满足 NJ18.1005.92《汽车内饰用氯丁-酚醛溶剂型胶粘剂》的技术条件要求,可满足汽车行业橡胶-金属、塑料-金属、帆布-金属之间的粘合要求,检测结果见表 1。

3 结语

以 CR 为主体材料,加入树脂改性剂、硫化

表 1 树脂改性 CR 胶粘剂实测性能

项 目	测试条件	测试结果	技术指标
旋转粘度/(Pa·s)	环境	2.38	2.00~2.50
密度/(Mg·m ⁻³)	环境	0.91	≤1.35
固形物质量分数×10 ²	环境	25.2	≥25
帆布-金属间粘合力/N			
环境温度 24 h 后	环境	385	≥250
环境温度 72 h 后	环境	512	≥400
环境温度 72 h 后	(80±2) °C	232	≥150
环境温度 72 h 后	(-10±1) °C	560	≥500
环境温度 24 h 后			
90 °C×48 h 老化	环境	397	≥250
环境温度 24 h 后再			
水中浸 24 h	环境	259	≥100
橡胶粘合力/N	环境	27	≥20

剂、填充剂以及适量的混合剂,可制备一定固含量、粘度和挥发速度的溶剂型 CR 粘合剂,该粘合剂具有较好的可操作性、低毒性和较强的粘合强度,能满足汽车用粘合剂的使用要求。

收稿日期:2001-12-28

合成聚异戊二烯寻找新市场

中图分类号:TQ331.4⁺4 文献标识码:D

英国《欧洲橡胶杂志》2002年184卷1期16页报道:

Kraton 聚合物公司正在开发一种合成聚异戊二烯胶乳,但其目前的价格至少是天然胶乳的10倍。这种材料是在荷兰佩尔尼斯 Kraton 公司厂里制造的,然后运到日本的厂里将固体材料转换成胶乳。

在不久前召开的胶乳会议上,外科手套制造商对这种材料显示出了极大的兴趣。由于它重复性好,不含天然胶乳的蛋白质,与天然胶乳手感类似,因此尽管其价格高,却仍对手套行业有很大吸引力。

Kraton IR 是一种合成顺式 1,4-聚异戊二烯,其性能大体与 NR 相同,它是用佩尔尼斯厂一个反应釜制造的,每年产能约 2 万 t。佩尔尼斯厂反应釜采用的阴离子聚合工艺是一种生产聚异戊二烯的独特工艺,产品的顺式结构质量分数约为 0.90,与之相比, NR 的顺式结构质量分数为 0.99,齐格勒-纳塔工艺产品的顺式结构质量分数约为 0.98。这种低顺式含量意味着其拉伸强度

和滞后损失均低于 NR。目前, Kraton IR 的年产量已从几年前的 1.5 万 t 降至 1 万 t。轮胎行业曾大量购买这种材料以改善 NR 的加工性能和物理性能。但是过去几年, NR 价格大跌使轮胎行业减少了 Kraton IR 的应用,造成该胶销售量锐减。Kraton IR 有两个主要品种,一种基本是纯聚异戊二烯,呈透明状;另一种是充油品种,为黄色。透明品种用于时新和医疗制品,而充油品种用于工业制品。充油品种与透明品种销售量比约为 2:1。IR 销量年均增长率为 2%~3%。但在过去 3 年中,由于轮胎行业的决定,透明 Kraton IR 销量翻了一番,而充油品种销量急剧下降。

Kraton IR 用途之一是在高尔夫球中代替 BR。用 Kraton IR 制得的高尔夫球的特点是性能稳定、回弹性高。透明 Kraton IR 适用于需要透明部件的新型鞋。Kraton 公司正在为其 Kraton IR 寻找新用途。该材料的主要优点是性能与 NR 非常相似,但是滞后损失较低,无胶臭味,其加工和使用性能重复性好,可提供全透明品级。其潜在应用领域包括汽车驾驶仓内及汽车悬挂减振件和手套。

(涂学忠摘译)