

CR SN242 溶剂型黏合剂的性能研究

赵海军, 柏常春, 吴继春

(中国蓝星山纳合成橡胶有限责任公司, 山西 大同 038100)

摘要: CR SN242 是 CR 242 的改良产品, 是以硫醇为调节剂、单体经低转化率乳液聚合而制得的高等结晶性橡胶。对 CR SN242 溶剂型黏合剂的基本性能, 包括橡胶机械断裂特征、溶液黏度与固含量的关系以及与门尼黏度的关系等的研究表明, 固含量低于 11% 时 CR SN242 溶剂型黏合剂与国外同类 CR 溶剂型黏合剂的性能相当。

关键词: 氯丁橡胶; 溶剂型; 黏合剂; 黏度; 固含量

山纳合成橡胶有限责任公司(山纳公司)是山西合成橡胶集团(山橡公司)与亚美尼亚纳依里特股份有限公司(Nairit 公司)合资成立的企业。该公司不仅继承了山橡公司近 50 年的氯丁橡胶(CR)生产经验, 而且引进了 Nairit 公司成熟的生产工艺和专有技术。CR SN242 是山纳公司生产的一种新型产品, 属于硫醇调节类型高结晶性 CR, 与硫调节类型 CR 的特性几乎相当, 而不同之处在于其聚合物的分子结构和硫键分布。CR SN242 是制备黏合剂的牌号产品。由于 CR 的极性赋予其更大的适应性, 结晶性有利于改善黏合强度, 因此氯丁橡胶成为鞋材、橡胶、皮革、木材、金属以及建材黏合剂的通用材料之一。

本工作主要考察 CR SN242 溶剂型黏合剂的基本性能, 包括橡胶机械断裂特征、溶液黏度与固含量的关系以及与门尼黏度的关系。

1 实验

1.1 原材料

CR SN242, 山纳合成橡胶有限责任公司产品; CR A-90, 日本电化公司产品; CR AD-20, 美国杜邦公司产品。

1.2 试样制备

1.2.1 生胶塑炼

生胶在开炼机上(辊距 1.4 mm, 辊温 40 ℃)

塑炼, 此过程不进行割刀, 然后取不同塑炼时间的胶料来配制胶液。

1.2.2 黏合剂溶液制备

在甲苯溶剂中配成固含量 5% (质量分数) 的溶液, CR 溶解在磁力搅拌下进行; 混合溶剂以等体积配制, 其溶液配制方法同前。

1.3 主要设备和仪器

XK 型开炼机, 无锡市创成橡塑机械有限公司产品; H01-2 型磁力搅拌器, 上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司产品; Brookfield DV-Ⅱ + Pro 布氏型旋转式黏度计, 美国布氏工程实验室产品; GT-7080-82 型门尼黏度计和 GT-AI-3000 型拉力机, 高铁测试仪器有限公司产品。

1.4 性能测试

溶液黏度测试按照 GB/T 2794—1995《胶黏剂黏度的测定》进行, 剥离强度测试按照 GB/T 2791—1995《胶黏剂 T 剥离强度试验方法》进行, 生胶门尼黏度测试按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶用圆盘剪切黏度计进行测定》进行。

2 结果和讨论

2.1 生胶塑料时间

生胶在开炼机上塑炼, 因受机械剪切作用, 生胶大分子链断裂, 其门尼黏度和溶液黏度都变化较大。从表 1 和图 1 可以看出, 塑炼时间至 5 min

时,CR SN242,CR A-90 和 CR AD-20 三者溶液黏度降低约 50%。随着塑炼时间延长,溶液黏度下降程度减小,尤其是 CR SN242 和 A-90 溶液黏

度的变化规律几乎相当;这也说明,在一定的剪切速率下,CR 塑炼一定时间后其溶液黏度下降不大且逐渐趋于稳定。

表 1 不同塑炼时间的 CR 溶液黏度

橡 胶	塑炼时间/min					
	0	5	10	15	20	25
CR SN242	40	21	20	18	16	15
CR A-90	41	21	19	15	14	13
CR AD-20	46	22	21	17	16	14

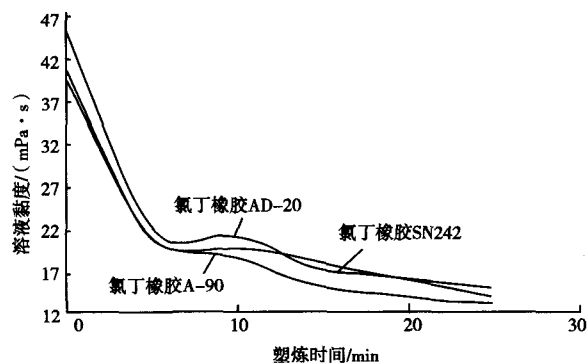


图 1 CR 塑炼时间与溶液黏度的关系

在结晶性高聚物溶解过程中,首先晶体融化使高聚物溶于溶剂中,然后使大相对分子质量的长链卷曲以及纠结在一起的无规线团展开,使低相对分子质量溶剂不断渗入到高聚物中,使之逐渐溶解。也就是说,高聚物的溶解不仅与相对分子质量有关,还与结晶度有关。CR 塑炼就是破晶断链过程,以利于 CR 在溶剂中快速溶解,同时有利于降低 CR 溶液的黏度。

2.2 溶液黏度与固含量关系

将 CR SN242,CR A-90 和 CR AD-20 在甲苯溶剂中分别配制不同固含量的溶液,测其溶液黏度,见表 2 和图 2。

从图 2 可以看出:固含量低于 11% 时,CR SN242 与 CR A-90 和 CR AD-20 的溶液黏度很接近,并且变化规律也相近;随着固含量的增大,溶液的黏性差异增大。

由于在大生产中聚合配方和工艺较稳定,各批次产品之间黏度变化范围较小。在固含量

表 2 不同固含量的溶液黏度 mPa·s

固含量/%	橡 胶		
	氯丁橡胶 A-90	氯丁橡胶 AD-20	CR SN242
5	41	46	40
7	114	128	115
9	315	356	313
11	777	895	800
13	1752	2226	1854
15	3851	5303	4187

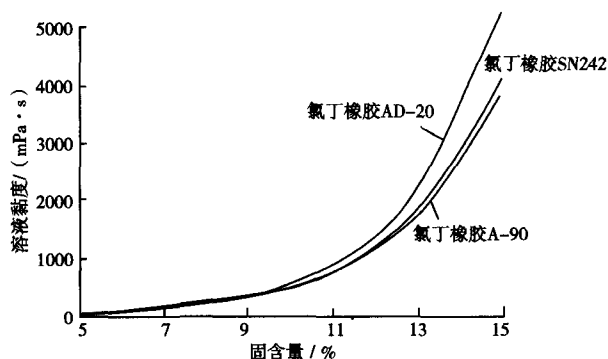


图 2 固含量与溶液黏度的关系

5% 的 CR SN242 胶黏剂中,溶液黏度范围为 34~52 mPa·s 时其固含量与溶液黏度对数呈线性关系,由此可绘出 CR SN242 胶黏剂固含量与溶液黏度的关系曲线,见图 3。

从图 3 可以看出,当黏合剂生产厂家配制溶液黏度为 500 mPa·s 时,其对应的固含量为 9%~11%。这种方法可以估测样品实际固含量所对应的溶液黏度,这对于厂家制备黏合剂很有实际意义。

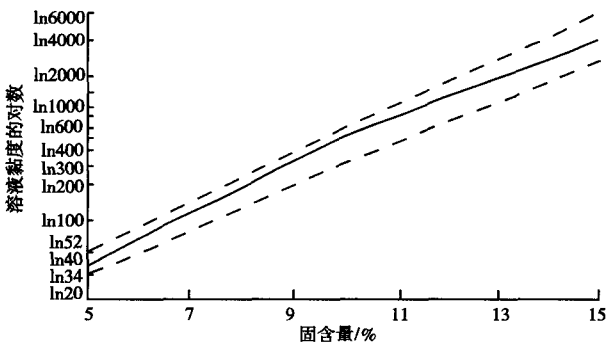


图 3 CR SN242 固含量与溶液黏度对数的关系

2.3 胶料门尼黏度与溶液黏度的关系

橡胶属于黏弹性材料,而表征弹性模量的力学参数就是门尼黏度,溶液黏度是表征液体流动性能的参数。从表 3 和图 4 可以看出,它们之间没有明显的对应关系。也就是说,门尼黏度和溶液黏度只能反映出橡胶相对分子质量的大小趋势,不能反映出具体的相对分子质量数值,更不能反映出相对分子质量分布情况;门尼黏度计是根据流体力学原理设计,因此门尼黏度和溶液黏度有本质的相同点。

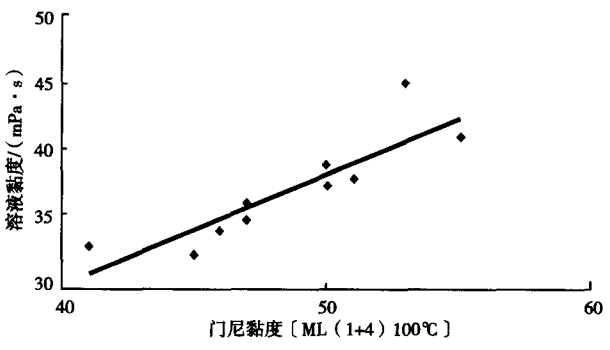
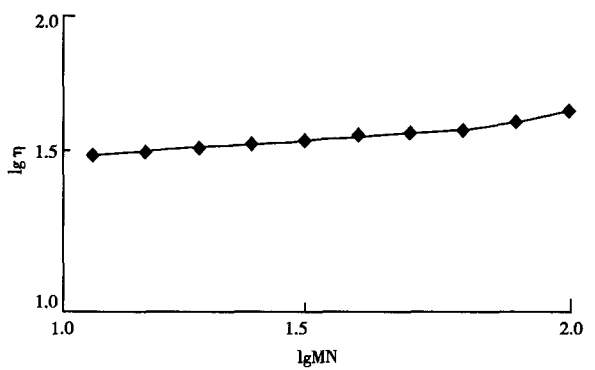


图 4 胶料门尼黏度与溶液黏度对应的趋势图



MN 表示胶料门尼黏度[ML(1+4)100℃],
η 表示溶液黏度(mPa·s)。

图 5 胶料门尼黏度对数与溶液黏度对数的关系

表 3 CR SN242 门尼黏度与溶液黏度的对应关系

编号	门尼黏度[ML(1+4)100℃]	溶液黏度/(mPa·s)
1	45	32.6
2	41	33.2
3	46	34.3
4	47	35.0
5	47	36.2
6	50	37.5
7	51	38.0
8	50	39.0
9	55	41.0
10	53	45.0

胶料通过溶剂溶解后,发生的溶剂化作用力大大超过链段间的内聚力,使卷曲的分子链松散开来,末段距离增大,这样,胶料的门尼黏度与溶液黏度数值就很难有对应关系。然而,在低剪切速率下,表观黏度的对数和重均相对分子质量的对数有线性关系,这从最早通过实验得出的经验式到后来的聚合物流动理论都得到证实,因此,胶料门尼黏度的对数与溶液黏度的对数存在线性关系,见图 5。

2.4 溶剂

制备黏合剂时,溶剂的类型和组分起着重要的作用。因为在生产中,并不仅是单一的真溶剂溶解过程,而是真溶剂与助溶剂多元组合溶解而达到目的的过程。所以,溶剂的选用不但影响橡胶的溶解,而且对溶液黏度以及溶液在使用过程中的黏性和涂刷性等都有一定的影响。也就是说,溶剂的选择对黏合剂的黏合强度有影响。表 4 和图 6 显示了 CR SN242 黏合剂的黏合性能。

表 4 CR SN242 黏合剂黏合强度

溶 剂	配制时间/h					
	1	2	3	4	5	6
甲苯	1.7	2.9	3.9	8.1	13.9	25.0
混合溶剂	2.6	3.4	4.5	9.6	13.4	24.9

注:1)黏合剂配制时:CR/溶剂质量比 1/6;2)混合溶剂配置时:甲苯/环己烷/乙酸乙酯体积比 1/1/1;3)黏合试验为帆布/帆布剥离试验。

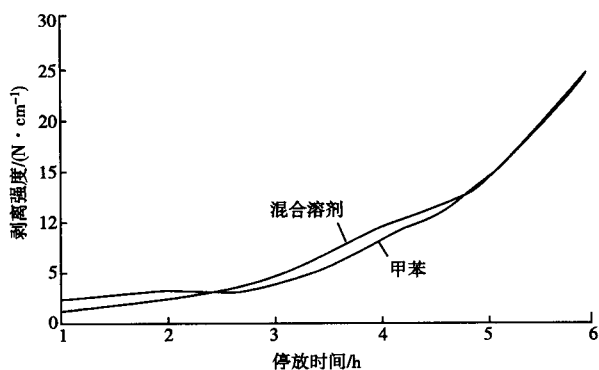


图6 CR SN242黏合剂对帆布/帆布的剥离强度

从图6和表4可以看出,由于在混合溶剂中加入挥发速度较快的助溶剂,使得溶剂在单位时间内相对挥发程度较大。也就是说,随着环己烷和乙酸乙酯的挥发,在涂布胶层里真溶剂甲苯含量增大,一方面保证了氯丁橡胶不会结块,

另一方面能快速形成干燥黏合膜,使单位时间内混合溶剂黏合剂的黏合强度比单一真溶剂黏合剂略大。

3 结论

(1)CR SN242,CR A-90 和 CR AD-20 塑炼5 min后其溶液黏度均下降50%。

(2)CR SN242、CR A-90 和 CR AD-20 在固含量低于11%时,其溶液黏度相当,随后差异增大,也就是说,固含量低于11%时,CR SN242 溶剂型黏合剂黏合性与国外同类CR溶剂型黏合剂相当。

(3)加入助溶剂有助于提高溶剂的挥发性,并可以提高黏合剂的黏合强度,同时有利于降低苯含量,提高产品环保性。

行业动态

巴陵石化合成橡胶事业部获多项专利

中国石化巴陵石化分公司合成橡胶事业部是国内规模较大的锂系聚合物生产及研发企业,拥有全球单套产能最大的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)装置、国内首套具有自主知识产权的苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS)装置及苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)装置。

在持续技术创新进程中,该事业部将培育自主知识产权技术作为挖潜创效的点金术,在锂系聚合物产品生产中实施专利技术20多件。2001—2011年,该事业部设备、工艺、新产品开发获得授权且有效的专利有20件。2010年初至今,已申报“一种反应挤出生产苯乙烯类嵌段共聚物的方法”等17项专利。

据统计,该事业部在锂系聚合物领域申请专利39项,上报中国石油化工集团公司专有技术30项,SBS,SEBS和SIS生产技术被列为中国石化专有核心技术。目前在建的年产6万t特种锂系聚合物项目拟实施“一种含共轭二烯烃聚合物

的选择氢化方法”“一种降低线型苯乙烯类热塑性弹性体永久变形的的方法”“一种苯乙烯类热塑性弹性体的制备方法”“一种丁苯锂系阴离子聚合物的生产方法”等13件专利技术,彰显巴陵石化新建SIS和SEBS装置的技术实力,推动巴陵石化锂系聚合物向特种化、高端化、专业化发展。依托专利技术强大的支持,该事业部产品由单一的顺丁橡胶发展到目前的SBS,SEBS和SIS等五大系列40多个牌号,产能扩大30倍。

2012年,该事业部的“含共轭二烯烃的苯乙烯类嵌段聚合物的选择氢化方法”专利申报湖南省专利奖。采用该专利生产的SEBS既保持了SBS在热塑性弹性方面的优势,在耐候性能、耐紫外线性能与耐臭氧老化性能等方面又明显优于SBS。事业部年产2万t SEBS装置建成投产以来,利用该选择氢化专利技术已生产并销售了2万多t产品,实现了产品升级换代,并新增出口额2亿多元。

钱伯章