

CR 胶粘剂改性的研究及进展

尹德荟 李炳海 杨 军 郭守学 许淑贞

(青岛化工学院 266042)

摘要 总结了近几年来 CR 胶粘剂配方改性和接枝改性方面的研究成果,概述了增粘剂、溶剂、偶联剂等对胶粘剂的粘合强度、耐热性、耐水性的影响,介绍了利用 CR 的二元、三元和四元接枝共聚物可解决的一些特殊材料的粘接问题,简要阐述了 CR 胶粘剂的发展方向。

关键词 CR 胶粘剂 接枝改性

在合成橡胶胶粘剂中,CR 胶粘剂约占 80%。CR 胶粘剂具有良好的耐臭氧、耐水、耐油、耐化学试剂和耐老化等性能,能粘接多种材料,如橡胶、皮革、织物、泡沫塑料(聚苯乙烯除外)、木材、人造革、陶瓷、混凝土、竹材、玻璃、塑料、金属等,广泛用于汽车、航空、制鞋、建筑、家具、电器、机械等各种行业,近年来,装潢装修和组合家具的用胶量急剧增大。但 CR 的缺点是贮存稳定性和耐寒性差,在生产、贮存和使用过程中,经常会出现分层、粘度变大、低温凝胶、贮存变色等现象。

目前,对 CR 胶粘剂的研究比较活跃。本文主要介绍了近年来 CR 胶粘剂配方改性和接枝改性方面的研究成果及进展。

1 CR 胶粘剂配方的研究

CR 胶粘剂由 CR、增粘剂(树脂)、溶剂、金属氧化物、防老剂、填充剂、改性剂等组成。

配方中 CR 是胶粘剂的主体成分。室温固化主要来自于 CR 的结晶性,结晶速度越快,初粘力越强;结晶度越高,粘合强度越大;结晶温度越高,耐热性越好。一般来说,粘接型 CR 配制的胶粘剂的粘合强度要比通用型 CR 配制的胶粘剂高 1 倍多,因此配制 CR 胶粘剂多选用结晶性高的 CR。为了降低成

本,延长粘性保持期,可在粘接型 CR 中并用 20~30 份的通用型 CR,合理配合后,可获得良好的综合性能。据文献^[1]报道,并用国产 21 型 CR 的效果比 120 型 CR 好。

配方中的金属氧化物有氧化镁和氧化锌,所用氧化镁一般为轻质氧化镁或活性氧化镁,其作用是吸收胶粘剂贮存中缓慢放出的氯化氢,防止炼胶时焦烧,另外它还是树脂的反应剂。氧化锌既是 CR 胶粘剂中氯化氢的吸收剂,也是 CR 的硫化剂,但因 CR 胶粘剂是室温固化,所以不会产生硫化作用。因此,有人主张减少或取消氧化锌。

1.1 增粘剂

为了改善胶粘剂的性能,一般都加入树脂作为增粘剂。可用作增粘剂的树脂主要有古马隆树脂、松香、萜烯树脂、松香改性酚醛树脂(210 树脂)、对叔丁基酚醛树脂(2402 树脂),它们与 CR 的相容性较好,混合后得到透明的胶液,可不同程度地改善 CR 胶粘剂的粘附性及粘合性。其中以 2402 树脂效果最佳。

CR 经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性后,形成以硅烷缩合为交联点的网络结构。加入增粘树脂后使其分散在交联网络之中,吸收外来应力及不同被粘材料产生的不同内应力,从而使粘性和粘合强度提高。通过透射电子显微镜研究表明,增粘树脂和主体橡胶能够形成很好的两相体系^[2]。

1.1.1 树脂的预反应

将树脂直接加入CR胶粘剂,改性效果很差,且极易产生分层,只有将树脂与氧化镁进行预反应后再加入,才会明显提高胶粘剂的耐热性、安全性、粘合强度和贮存稳定性^[1]。研究证实^[3],210树脂和萘烯树脂与氧化镁不起反应,只有2402树脂才能与氧化镁反应,形成高熔点的改性物——2402树脂与氧化镁的螯合物。由于螯合物的形成,使外应力在共混体系中均匀地传递,从而提高材料的拉伸强度。由拉伸试样断面形态分析,加入氧化镁的共混胶与不加入氧化镁的共混胶相比,前者韧性增大,该共混体系是脆-韧断裂^[4]。

树脂与氧化镁进行预反应制备螯合物,一般氧化镁的用量为10份(以100份树脂计),催化剂——水的用量为0.5~1份,在溶剂中进行反应,溶剂与树脂等量,温度为20~25℃,时间6~8h。水对树脂的预反应固然有催化作用,但是胶粘剂中引入水是很不利的,即使是少量的水也会增加分层。同时,水是极性分子,容易形成氢键,不易挥发,残留于胶层会形成弱界面,造成粘合强度降低。若以非水催化剂进行树脂与氧化镁的预反应,则有利于提高胶粘剂的性能,且胶粘剂的性能优于以水为催化剂的胶粘剂^[1]。

溶剂的性质对树脂与氧化镁预反应的效果影响很大:在极性溶剂中,反应速度慢且不完全,沉淀很多;在非极性溶剂中,反应速度快且完全,沉淀很少。

1.1.2 增粘剂的软化点对胶粘剂粘合强度的影响

各种增粘剂的软化点各不相同,同一种增粘剂的软化点也有不同。实验证明^[5]:软化点越高,粘合强度越高。提高增粘剂的软化点无论对胶粘剂的粘合强度还是对胶膜的耐热性都是有益的。

1.1.3 增粘剂用量对胶粘剂性能的影响

在CR胶粘剂中加入增粘剂,内聚力及

表观粘度均降低,临界表面张力增大,当其加入量达到某一值时可得到最大的粘合力。因为增粘剂的相对分子质量较胶粘剂低得多,所以增粘剂过少,胶液浸润性不好,起不到增粘作用;量过多,则破坏胶粘剂内聚力,使粘合强度降低。经实验证明,几种增粘剂在CR胶粘剂中最佳用量(以CR为100份计)分别为^[3]:古马隆树脂50份,松香75份,210树脂100份,萘烯树脂30份,2402树脂50~80份。在CR与叔丁基酚醛树脂的混合体系中,拉伸强度和扯断伸长率均随树脂用量的增大而增大。因为不同用量树脂分别与橡胶混合,树脂作为粉状填料只起到稀释作用,拉伸时混炼胶的橡胶相与树脂相产生应力集中,所以随着树脂量增多而拉伸强度下降。又因树脂的混入破坏了橡胶的弹性,使混炼胶扯断伸长率下降。而在该体系中添加氧化镁和氧化锌后,其屈服强度和拉伸强度增大^[4]。

1.1.4 混合增粘剂

为了兼顾CR胶粘剂的粘合强度和工艺性能,采用混合增粘剂可达到较好的效果。在制鞋工艺中,以萘烯树脂/2402树脂(配比为1/3)为最佳^[3]。

1.2 溶剂

CR易溶于甲苯、氯代烃和丁酮等溶剂,但不溶于脂肪烃、乙醇和丙酮。CR在醋酸乙酯等某些酯类溶剂中溶解度较小,采用混合溶剂可提高其溶解度。溶剂的选择和用量不仅影响胶粘剂的粘合强度,还与胶料的粘度、贮存稳定性、涂刷性、粘性保持期有密切的关系。一般采用甲苯作溶剂,但其存在毒性较大、挥发较慢的缺点。目前,国内外都积极研究开发低公害、低毒CR胶粘剂,研究较多的是混合溶剂和无苯溶剂。

1.2.1 混合溶剂

采用混合溶剂可以少用或不用苯、甲苯、二甲苯等有毒溶剂,使之成为低毒或无毒溶剂,而且混合溶剂还具有增强溶解能力、调节

干燥速度、降低粘度、防止低温凝胶、降低成本等优点。以甲苯、120[#]汽油、环己烷、醋酸乙酯、正己烷等溶剂配成的混合溶剂较实用,也有较好的综合性能。

对于混合溶剂,最主要的是判断它对 CR 的溶解能力。混合溶剂的溶解度参数和氢键指数可通过单一溶剂的溶解度参数和氢键指数利用下式计算得出:

$$\delta_M = \delta_1 \varphi_1 + \delta_2 \varphi_2 + \delta_3 \varphi_3 + \cdots + \delta_n \varphi_n$$

$$\gamma_M = \gamma_1 \varphi_1 + \gamma_2 \varphi_2 + \gamma_3 \varphi_3 + \cdots + \gamma_n \varphi_n$$

式中 δ_M ——混合溶剂的溶解度参数;
 γ_M ——混合溶剂的氢键指数;
 $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \cdots, \delta_n$ ——各溶剂的溶解度参数;
 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \cdots, \gamma_n$ ——各溶剂的氢键指数;
 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \cdots, \varphi_n$ ——各溶剂的体积分数。

从大量的计算和实验发现,当混合溶剂的 δ 与 γ 之和为 10.7 ~ 14.0 时均可溶解 CR, 小于 10.7 和大于 14.0 的溶剂则不能溶解 CR, 这说明溶解度参数与氢键指数加和法完全适用于判断单一溶剂或混合溶剂对 CR 的溶解性, 这是一种简单而可靠的新方法^[6]。实验认为^[7], 采用甲苯/醋酸乙酯/汽油(配比为 30/25/45)混合溶剂为宜, 该混合溶剂能很好地溶解 CR。

1.2.2 无苯溶剂

水基型 CR 胶粘剂以水代溶剂, 减少污染, 是目前研究的方向, 但技术难度大。早已有人^[8]研究用汽油、醋酸乙酯、丙酮组成的三元混合体系作为无苯溶剂, 当溶剂配比为 6/30/3, 树脂质量分数在 0.05 ~ 0.10 范围内, 可得到初始粘合强度和永久粘合强度都较高的 CR 胶粘剂。

1.3 硅烷偶联剂对胶粘剂耐水性的改进

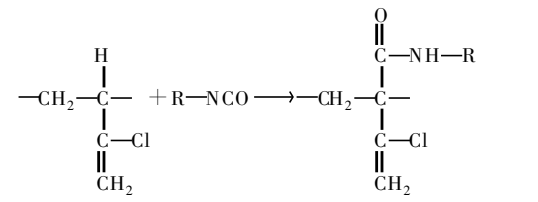
在 CR 胶粘剂中加入 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷, 可提高胶粘剂的耐水性。据最新文

献^[9]报道, 用硅烷偶联剂改性 CR, 可得出与一般 CR 胶粘剂完全不同的固化机理。 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷分子一端带有活泼的氨基 ($-\text{NH}_2$), 另一端是极易水解的硅氧烷基 [$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$]。氨基在反应过程中与 CR 分子链的氯原子形成铵盐, 而硅氧烷基则水解成极性较强的硅醇, 硅醇再进一步缩合, 将 CR 分子链交联形成网状结构。硅烷吸收环境中的水分而水解进一步缩合, 因此水是改性 CR 交联的加速剂, 同时也说明了硅烷偶联剂改进 CR 胶粘剂耐水性的原因^[10]。

硅烷偶联剂用量对所得改性物的性能及由其配制的胶粘剂的粘合强度都有直接影响: 用量过大, 随着反应的进行, 胶液的粘度增大(这是由于交联度升高所致), 内聚强度增大, 但粘合力下降, 与其它配合剂的相容性差; 硅烷偶联剂用量过小, 则反应程度小, 内聚强度提高不大, 甚至没有明显的变化, 以达不到改善胶粘剂耐水性及提高粘合强度的目的^[11]。

1.4 PU 胶粘剂与 CR 胶粘剂并用对耐热性的改进

聚氨酯分子中含有强极性的异氰酸基和氨基甲酸酯基, 并具有柔性分子链, 故 PU 胶粘剂具有较高的反应活性, 与多种材料有良好的粘合力, 有良好的抗弯、抗冲击等机械性能和耐溶剂性, 可以室温硫化, 提高耐热温度。对 CR 胶粘剂与 PU 胶粘剂并用体系的研究有着较重要的意义^[11]。纯 CR 胶粘剂通过金属氧化物进行硫化, 一般硫化速度很慢。因 PU 中含有异氰酸基 ($-\text{NCO}$) 基团, CR 在其丙烯基位置上有一活泼氢原子, 它与 PU 的活性基团反应:



CR与PU的胶粘剂所形成的胶粘剂层不仅具有弹性,而且能形成牢固的化学键。所加入PU胶粘剂的量稍有增加,交联程度大大提高,从而改善了胶粘剂交联后的耐热性能。

2 CR胶粘剂的接枝改性

由于CR结构中含有双键,因而选择一些适宜的单体与CR进行接枝改性,能解决普通型CR胶粘剂对一些特殊材料不能粘接的问题,有效地拓宽了CR的应用范围。

在制鞋业中PVC人造革、软质PVC塑料、PU合成革等材料中酯类增塑剂易迁移出来,而产生脱胶现象。为此,人们采用CR与酯类单体^[12-13]进行二元接枝共聚,或与酯类单体和带有活泼基团的第二单体进行三元接枝共聚^[14],特别是为了适应对苯乙烯-丁二烯的嵌段共聚物(SBS)热塑性弹性体底材的粘接,而采用的CR、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯的三元接枝共聚^[15]和CR、SBS、酯类和丙烯酸单体进行的四元接枝共聚^[16],解决了一些特殊鞋类材料的粘接问题。由于引入了极性的聚甲基丙烯酸酯(PMMA)支链,增大了胶液的内聚力,更重要的是PMMA具有能吸收PVC等材料内迁移出的酯类增塑剂的作用,因此接枝CR胶粘剂已基本解决了PVC和PU等鞋类材料的粘接问题。

2.1 CR与MMA的二元接枝共聚

CR-MMA接枝胶粘剂对PVC人造革等材料的粘合强度($7.5 \sim 10 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$)优于普通鞋用CR胶粘剂($2.5 \sim 3.5 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$)^[17],是制造以PVC人造革、PU合成革为鞋帮面的运动鞋、旅游鞋、橡塑凉鞋和皮鞋的较好的胶粘剂。但是它对硫化NR的粘合力较差,这有待于CR的三元接枝胶粘剂来解决。CR-MMA接枝胶对材料的粘接是扩散和吸附同时进行的结果,因为PMMA侧链和PVC等溶解度参数相近,并具有相同的表面

张力,所以二者易形成相容扩散层,接枝上的聚酯自由侧链能起到吸收增塑剂、促进胶液接触浸润的作用。分子间产生了范德华力和氢键力,并使分子作微布朗运动^[18]。

CR-MMA接枝胶粘剂的聚合过程属链自由基聚合,所用引发剂为过氧化二苯甲酰(BPO),终止剂为氢醌(HQ)。经实验得出较为合理的配方^[18,19]: CR 100;混合溶剂 400~800; MMA 50~100;引发剂 BPO 0.3~1.0;终止剂 HQ 0.5~1.2;增粘剂 50~120。

影响胶粘剂粘合性的主要因素有:

(1)MMA用量。MMA的用量是影响粘合强度的主要因素。MMA的用量过少,胶粘剂的粘合强度不高;用量过多,则因其均聚物增多,粘合强度反而下降。再者MMA的耗用量大,提高了产品的成本^[20]。

(2)CR质量分数。CR质量分数过大即高粘度时,MMA扩链困难,自聚倾向增大;CR质量分数过小即低粘度时,MMA的相对体积分数较小,接枝共聚的速度较慢。CR质量分数最好在0.11~0.12之间^[21]。

(3)引发剂用量。当其它条件一定时,引发剂用量增大,胶液粘度也增大,用量减小,反应速度缓慢,胶液粘度的增大也缓慢^[22]。

(4)反应温度。在反应时间及引发剂固定的条件下,温度升高,引发剂的分解速度加快,同时单体在胶液中的扩散速率也加快,这样有利于提高反应速度及聚合率,即胶液粘度随反应温度的升高而上升^[22]。反应温度一般在70~90℃范围内^[19]。

(5)反应时间。当引发剂质量分数较小时,随反应时间的延长,胶液粘度增加缓慢;而当引发剂质量分数较大时,胶液粘度随反应时间的延长有显著提高^[23]。反应时间一般为4~6h^[19]。

(6)接枝率与接枝效率。由文献[13]可知,粘合强度随接枝率的增大而线性提高。随接枝效率的增大,粘合强度逐渐增大,而当

接枝效率大于 70% 时, 胶液的粘合强度较好^[22]。

在使用 CR-MMA 接枝胶粘剂时, 可添加少量的多官能团异氰酸酯作为固化剂。通过异氰酸酯中的 $-NCO$ 基与橡胶中的活泼氢反应, 形成酰氨基, 内聚力增大, 从而提高粘合强度^[21]。固化剂用量过多或过少都会使粘合强度下降。因为固化剂质量分数过小时, 固化后的胶层中交联点密度小, 粘合强度低。反之, 当固化剂的质量分数过大时, 过剩的固化剂与水反应成脆性产物, 从而也降低了粘合强度^[23]。

与普通鞋用 CR 胶粘剂相比, CR-MMA 接枝胶粘剂的粘合强度较高, 但胶膜比较硬脆。为了改善其硬脆性, 可用其它丙烯酸酯单体替代 MMA, 或者与 MMA 并用。因为 PMMA 侧链的酯基中含有烷基, 其碳链越长, 柔软性越好, 脆性温度越低。但是, 烷基的碳链过长 (如碳原子数大于 9 时), 侧链的结晶性会限制整个分子链的流动, 反而使其柔软性下降, 脆性温度升高。通常可用甲基丙烯酸正丁酯或甲基丙烯酸异丁酯替代 MMA^[21]。

2.2 CR-MMA 和其它组分的三元接枝共聚

2.2.1 CR-MMA 和第二活性单体的接枝共聚

CR 分子链接枝上具有一定极性的 PMMA 支链或者与 MMA 均聚物共混后, 产物便同时具备了两者的某些优异性能。但由于 MMA 不具有能与异氰酸酯类 (含 $-NCO$ 基) 固化剂直接作用的基团, 影响了胶粘剂的固化。因此在 CR 和 MMA 双组分接枝共聚的基础上, 分别引入 α -甲基丙烯酸、丙烯酸、丙烯酸- β -羟丙酯和甲基丙烯酸- β -羟乙酯等能与 $-NCO$ 直接作用的第二活性单体, 可达到加速胶粘剂固化和提高粘合强度的目的^[3]。

固定第一单体 MMA 的加入量为 CR 质量的 60%, 改变第二活性单体的加入量, 对

CR 进行接枝共聚。经实验得出较为合理的配方如下^[3]: CR(A-90) 100; 混合溶剂 500 ~ 600; MMA 60; 引发剂 BPO 1.2; 第二活性单体 10 ~ 50; 终止剂 HQ 少量; 增粘剂 15 ~ 22; 防老剂 BHT (2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚) 少量。

经对胶粘剂的接枝率、T 型剥离粘合强度、热失重分析和耐温指数等理化性能进行表征, 并与 CR-MMA 接枝胶粘剂进行比较可知, 尽管两种胶液的接枝率相近, 但在晾干时间、粘合强度、固化速率及程度和耐热性等方面, 第二活性单体的加入都是有利的。这是因为带有活性基团的第二单体参加了固化剂的反应, 从而加速了固化并提高了粘合强度。该胶粘剂在具备了快干、快固化、使用时不需烘烤等特点的同时, 对 PU 和橡胶等材料, 只要表面处理得当, 不加固化剂也可得到足够的粘合强度, 且遇水不脱胶, 这是该胶粘剂又一很独特的优点。

2.2.2 CR-MMA-高氯聚合物(HCCP)的接枝共聚

对于 MMA 与 CR 的接枝共聚反应, 若在其中加入 PVC、氯化聚乙烯 (CPE)、氯化橡胶 (CLR)、氯化聚氯乙烯 (CPVC) 等高氯聚合物 (HCCP), 能加快反应速率, 提高接枝效率, 并可引起产物形态的变化, 使树脂相的分布比较均匀, 且树脂与橡胶能够较紧密地交织在一起。氯质量分数小于 0.65 的 HCCP 主要是由 $-CH_2-$ 和 $-CHCl-$ 基团所组成, 且与 $-CHCl-$ 相连的 $-CH_2-$ 上的 β -H 原子要比 $-CHCl-$ 上的 α -H 原子活泼。HCCP 的氯质量分数越低, β -H 原子越多, 越易形成大分子活性中心, 引发速率越快, 加快聚合速率的能力也就越强, 即加快反应速率的能力随 HCCP 中的 β -H 原子的增加而提高, 其顺序为: $PVC > CPE > CLR > CPVC$ 。与未加 HCCP 的接枝产物相比, HCCP 能将产物的拉伸强度从 14.9 MPa 提高到 18.9 ~ 26.4 MPa, 撕裂强度从 56.9 $kN \cdot m^{-1}$ 提高到

$76.2 \sim 96.3 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 粘合强度从 $1.7 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 提高到 $2.7 \sim 3.7 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ [24]。

另外, 以氯化乙烯-乙酸乙酯共聚物(CEVA)作为第三组分也能显著提高粘合性。CEVA 可提供大量的活泼氢, 活泼氢的位置既可成为链自由基引发端, 也可成为接枝共聚物胶液与多异氰酸酯的化学交联点, 以提高粘合强度。实验中发现, CEVA 用量少, 对 CR-MMA 接枝共聚的影响不明显; 反之则易发生爆聚, 产生凝胶。CEVA 用量以 $2 \sim 8$ 份(以 CR 为 100 份计)为宜[25]。

2.3 CR、其它橡胶与 MMA 的三元接枝共聚

2.3.1 CR、SBS 与 MMA 的三元接枝共聚

为了进一步提高 CR 接枝胶粘剂的适用性和粘合强度, 以 CR 和 SBS 为主体, 用 MMA 单体对其进行接枝改性[26], 或将 CR、SBS 分别与 MMA 接枝共聚后, 再共混组成胶粘剂[27]。在该类胶粘剂中, 由于 CR-PMMA 和 SBS-PMMA 的存在, 提高了 CR 和 SBS 的相容性, 使得相容性较差的 CR ($\delta_2 = 9.05$) 和 SBS ($\delta_2 = 8.50$) 能够在一定配比下成为一均相体系, 因此它已成为新型制鞋材料 PVC、PU、SBS 鞋底、BR 透明鞋底较理想的冷粘胶粘剂。

2.3.2 CR、NR 与 MMA 的三元接枝共聚[21]

以 CR 为基础的此种三元接枝胶, 特别适用于 PVC 人造革/PVC 人造革、PVC 人造革/硫化 NR 等材料之间的冷粘用胶粘剂。它可克服 CR-MMA 接枝胶对 PVC/NR 的粘合强度不足的缺点。在保持对 PVC/PVC 有足够粘合强度的前提下, 又可大大提高 PVC/NR 的粘合强度, 其强度可达 $6.9 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上[28]。

2.4 CR、SBS、MMA 和 AA 的四元接枝共聚

在 2.3.1 所述的 CR-SBS-MMA 胶粘剂中, 若加入一定量的活性单体丙烯酸酐(AA)进行四元接枝共聚, 可进一步提高粘合强度

和缩短晾干、固化时间。需注意的是, 反应中应严格控制 CR 和 SBS 的配比, 否则将出现分层, 影响接枝共聚反应和粘合强度[3]。经实验得出如下较为合理的配方[15]: CR 80; SBS 20; 混合溶剂 500 ~ 600; MMA 50 ~ 55; AA 10 ~ 40; 引发剂 BPO 0.9; 终止剂 HQ 少量; 增粘剂 15 ~ 25; 防老剂 BHT 少量。

由该配方生产的胶粘剂, 单体的接枝率为 $10\% \sim 12\%$ 。尽管 CR-SBS-MMA-AA 胶粘剂的接枝率较 CR-SBS-MMA 低, 但其残余物质质量分数和耐温指数却较后者高, 表明了由于第二活性单体 AA 的加入, 提高了胶粘剂的固化、交联程度和耐热性, 并且在晾干和固化时间等方面均表现出了该四元接枝胶粘剂所具有的优越性。

3 发展方向

溶剂是溶剂型 CR 胶粘剂的重要组成部分之一, CR 胶粘剂的粘度、初始粘合强度、永久粘合强度、干燥速度、粘性保持时间、毒性、稳定性、冻结性、渗透性及涂覆等都与溶剂密切相关, 再加上溶剂的毒性和环保问题, 因此溶剂选择仍有大量工作要做。为了减少溶剂对环境的污染, 应寻找低毒或无毒溶剂, CR 胶粘剂的最终目标是要转变为胶乳类胶粘剂[29]。CR 胶粘剂的接枝改性种类较多, 涉及的问题较复杂, 还有待于进一步研究。采取无溶剂的方法对 CR 进行接枝改性, 将是今后的重要发展方向。

参考文献

- 1 李子东, 王素英. 氯丁胶粘剂混合溶剂的选择. 化学与粘合, 1992(1): 240 ~ 242
- 2 王作嫻, 张 力. 硅烷偶联剂改性氯丁橡胶胶粘剂耐水性的研究. 中国胶粘剂, 1992, 1(3): 20 ~ 23
- 3 杨仕灿. 谈谈氯丁胶粘剂的生产和使用. 粘接, 1992, 13(2): 32 ~ 34
- 4 王翠珠, 林 强. 氯丁橡胶/叔丁基酚醛树脂共混的研究. 粘接, 1987, 8(4): 28 ~ 31

5 王 强. 增粘剂改性氯丁橡胶胶粘剂的探讨. 粘接, 1991, 12(3): 32~33

6 王素英, 李子东. 氯丁胶粘剂混合溶剂选择的新方法. 粘接, 1991, 12(3): 25~27

7 戴李宗, 潘容华. 氯丁橡胶接枝改性胶粘剂. 化工进展, 1993(4): 38~42

8 陈海龙. 无苯溶剂型氯丁胶粘剂的试制. 胶粘剂, 1989(1): 16~18

9 芦田道夫. ゴムと金属との接着. 日本ゴム協会志, 1984, 57(8): 501~508

10 王作嫻, 张 力, 王致禄, 等. J-93 硅烷偶联剂改性氯丁橡胶胶粘剂. 化学与粘合, 1991(4): 203~206

11 王翠珠, 付 蓉. 氯丁胶粘剂与聚氨酯胶粘剂体系的研究. 粘接, 1991, 12(4): 20~21

12 潘容华, 邹友思, 黄俊辉. 氯丁橡胶和甲基丙烯酸甲酯的自由基型接枝共聚. 厦门大学学报(自然科学版), 1984, 23(1): 75~81

13 戴李宗, 潘容华, 李 秉. BPO-DMA 引发氯丁单体接枝共聚的研究. 厦门大学学报(自然科学版), 1990 29(2): 184~187

14 戴李宗, 邹友思, 潘容华. CR/MMA-AA 接枝胶粘剂的研究. 粘合剂, 1990(3): 8~10

15 戴李宗, 潘容华. 相态结构对接枝氯丁胶粘剂性能的影响. 厦门大学学报(自然科学版), 1988, 27(4): 473~475

16 戴李宗, 潘容华, 蒋诚健. CR-SBS/MMA-AA 接枝胶粘剂的研制. 粘接, 1991, 12(1): 1~4

17 张国声, 姜祖纯, 谢亦蕴. 鞋用聚氯乙烯人造革胶粘剂的研制. 橡胶工业, 1982, 29(12): 14~16

18 程干矩. CR/MMA-接枝型氯丁胶粘剂的研制. 粘接, 1986, 7(2): 8~11

19 魏兆钦. 接枝型氯丁胶粘剂的研究. 粘合剂, 1988(1): 13~14

20 黄永炎. 氯丁橡胶与甲基丙烯酸甲酯接枝聚合胶粘剂的研制. 特种橡胶制品, 1997, 18(3): 11~13

21 何道纲. 鞋用接枝胶粘剂的开发近况. 化学与粘合, 1991(4): 238, 242~245

22 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

23 刘 峰, 翁武军. 固化条件对 CR/MMA 接枝胶剥离强度的影响. 中国胶粘剂, 1995, 4(1): 32~34

24 何金良, 宋文华, 朱 江. 高氯聚合物对 MMA 与 CR 接枝共聚的影响. 合成橡胶工业, 1991, 14(4): 283~286

25 马兴法, 吴崇光. CR-MMA-CEVA 接枝共聚物的制备及其粘合性. 合成橡胶工业, 1994, 17(4): 233

26 何道纲. PVC 人造革用的新型胶粘剂. 粘合剂, 1989(1): 18, 36~37

27 王利亚. 一种新型 SBS 鞋底用粘合剂的合成及性能. 粘合剂, 1988(4): 29~31, 42

28 高小钢. CR/NR/MMA 体系胶粘剂研制成功. 橡胶工业, 1987, 34(3): 55~56

29 陈中华, 李建宗. 国内氯丁橡胶胶粘剂接枝改性进展. 高分子材料, 1992(3): 35~36, 43

收稿日期 1998-05-03

橡塑机械国产化取得新进展

我国大型橡塑机械国产化又取得重要进展。大连橡胶塑料机械厂自行设计并研制成功的 XM-370×(6~60)密炼机及 XJYS-430×700 双螺杆压片挤出机通过技术鉴定。

XM-370×(6~60)密炼机及 XJYS-430×700 双螺杆压片挤出机(370 密炼机的下辅机)是大连橡胶塑料机械厂承担的国家“八五”期间子午线轮胎关键设备消化吸收项目, 结构复杂, 技术难度和制造难度都很大。XM-370×(6~60)密炼机各项性能、质量指标均达到或超过 GB 9707—88 标准的规定, XJYS-430×700 双螺杆压片挤出机各项性

能、质量指标均达到或超过 Q-DXS.J02.04.30—1998 标准的规定。经中美荣达橡胶制品有限公司的实际使用验证, 两机各项技术性能可满足生产工艺要求, 能实现自动化、连续化生产, 其中 XM-370×(6~60)密炼机具有生产效率高、炼胶质量好、传动平稳和噪声低等突出优点, XJYS-430×700 双螺杆压片挤出机具有产量大、吃料快、冷却效果好和自动化程度高等突出优点。上述两产品主要性能指标达到 90 年代中期国际同类设备先进水平, 可以替代同类进口产品, 经济效益和社会效益显著。

(摘自《中国化工报》, 1998-07-02)