

环氧化天然橡胶多元接枝胶粘剂 粘合性能的研究

宋刚玉 黄有发
(华南理工大学 广州 510641)

环氧化天然橡胶(ENR)是在 NR 主分子链的双键中引入环氧基团的新型改性聚合物。它除保留了 NR 的多种优异性能外, 还具有一些特殊性能, 因此有着广阔的应用前景^[1]。由于它含有反应性基团, 当用作胶粘剂时, 其粘合强度高, 耐水性能好, 甚至优于 CR。但由于受本身结构的限制, 未经接枝改性的胶粘剂初粘性差^[2], 因而不适合用于实际生产中。

在我国, NR 资源丰富, ENR 也已正式投产, 其价格约为进口 CR 的 3/5。因此, 开发应用 ENR 具有显著的经济效益和社会效益。本课题是在保留 NR 优良粘合性能的基础上, 引入初粘性好的 CR, 开发出新型 CR-ENR 性能互补的四元接枝体系^[3~5]。这里主要对该胶粘剂的粘合性能进行探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

ENR 多元接枝胶粘剂, 自制; PU 革、牛皮、硫化橡胶底和发泡橡胶底, 广州皮鞋厂提供。

1.2 主要仪器

SLL-100A 型拉力试验机, 拉伸速度为 $(100 \pm 10) \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 广州材料试验机厂产品。

1.3 试样的制备

将布基软质 PVC 人造革、PU 革、牛皮、橡塑底、硫化橡胶底、发泡橡胶底和苯乙烯-丁二烯共聚物(SBS)底均裁成长 15 cm、宽 2.5 cm 的试样。其中橡塑底、硫化橡胶底、发泡橡胶底和牛皮用 3# 砂布打毛、刷净; PVC

人造革、PU 革用丙酮擦试干净; SBS 底不用处理。

1.4 粘合强度的测定

为了进行对比, 我们做了两组试验。在一组胶粘剂中加入其质量 5%~7% 的三异氰酸酯, 而另一组则不加三异氰酸酯。胶液中是否加入 2402 树脂, 取决于被粘接材料的性质。将胶液分别涂刷于试样上, 共涂两遍, 每次涂刷后在烘箱中于 $(70 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 下烘 5~7 min, 然后将被粘物互相胶接, 用手辊滚压 3~5 次后放置待测。

2 结果与讨论

ENR 多元接枝胶粘剂由于存在环氧基团与氯原子的相互作用, 即使不加入三异氰酸酯也能获得较高的粘合强度, 见表 1。

由表 1 可以看出, ENR 多元接枝胶粘剂的通用性好, 不论对极性基材还是对非极性基材都有较强的粘合力, 特别是对 SBS 等热

表 1 未加三异氰酸酯的胶粘剂对不同基材粘合强度的影响 $\text{N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$

被粘接材料	停放时间	
	20 min	48 h
PVC 革/ PVC 革	35.3	72.1
PU 革/ PU 革	37.0	85.3(基材破坏)
PVC 革/ SBS 底	47.2	185.5(基材破坏)
PVC 革/ 橡塑底	33.7	75.2
PVC 革/ 硫化橡胶底	34.6	75.4
PVC 革/ 发泡橡胶底	33.4	73.5
牛皮/ 橡塑底	34.2	78.8
橡塑革/ 橡塑革	29.0	68.9

塑性弹性体, 不需进行表面处理, 不需加固化

剂便可达到很高的粘合强度。

当在该胶粘剂中加入三异氰酸酯时,在羟基的作用下,环氧基开环与-NCO反应,从而使粘合强度、耐热性和耐水性都有所提高,见表2。

表2 加入三异氰酸酯的胶粘剂对不同基材粘合强度的影响 $N^{\circ}(25\text{ mm})^{-1}$

被粘材料	停放时间			
	20 min	48 h	5 d	3个月
PVC 革/PVC 革	36.8	85.2	128	—
PU 革/PU 革	37.2	86.0(基 材破坏)	—	—
PVC 革/橡塑底	35.5	84.7	—	155(基材断)

该胶粘剂的贮存稳定性好,存放1年后胶液仍很均匀,未见分层现象;粘度基本不变,经测试粘合性能也无变化。

该胶粘剂的另一特点是可粘时间较长。对于CR/甲基丙烯酸甲酯(MMA)二元接枝胶粘剂而言,由于CR的强结晶性,可粘时间要严格把握,若晾置时间稍长,便会使粘合强度大大降低。而该胶粘剂的晾置时间即使延长

10~15 min,也不会影响粘合强度。

3 结论

(1)以ENR-CR为主体的四元接枝胶粘剂色浅、通用性好、粘合强度高、可粘时间长。

(2)ENR多元接枝胶粘剂的耐水性和耐热性都优于CR/MMA二元接枝胶粘剂。

(3)ENR多元接枝胶粘剂的原料成本低于CR/MMA二元接枝胶粘剂,而粘合性能却明显优于二元接枝胶粘剂,是一种新型鞋用冷胶粘剂,也可用于其它材料的冷粘接。

参考文献

- 1 李学岱,杨清芝,张殿荣. 环氧化天然橡胶的基本性能. 弹性体, 1992, 2(2): 45~53
- 2 陈美林,活明,兰峻. 环氧化天然橡胶应用于鞋用胶粘剂的研究. 弹性体, 1993, 3(4): 35~36
- 3 胡颖园,叶家灿,罗岭东,等. 鞋用接枝胶粘剂的现状与展望. 中国胶粘剂, 1996, 5(2): 14~15
- 4 张在新. 鞋用氯丁橡胶胶粘剂. 中国胶粘剂, 1996, 5(3): 29~36
- 5 张泗文. CR性能及加工技术研究进展. 橡胶工业, 1996, 43(9): 563

收稿日期 1997-09-16

卡博特开发新工艺技术

美国《橡胶和塑料新闻》1997年7月7日6页报道:

卡博特公司已开发出一种新的分散技术,它能使炭黑及其它补强材料与弹性体连续混炼,分散效果优于常规混炼方法。

据卡博特的技术副主管 Charles Gray 称,这一工艺技术生产的混炼胶仅有约10%的组分不能良好分散。这项技术的关键是使炭黑粒子表面改性,使其具有更好的水溶性。卡博特称,炭黑和水形成悬浮液,能够促进所谓的炭黑和橡胶的乳相混合。

卡博特还称,乳相混合能够更好地控制分散度和相对分子质量,从而达到更高的分散水平。

该公司称,由于乳相混合能够缩短混炼周期和加工设备占用时间,减少用于保健、安全、环境和维修的费用,这种混合方法能够降低载重轮胎制造商的炼胶成本。

卡博特说,这种新工艺能提高轮胎性能。乳相混合打开了应用多种形态更复杂炭黑的大门,从而使得轮胎生产厂能试生产多种用户定制的胶料。

卡博特早期所做的试验表明,新工艺提高了载重轮胎的载荷和使用寿命,减少了汽车维修时间。公司在马来西亚的波得申建立了一个试验工厂,装备“卡博特弹性体复合材料”分散工艺设备,并在那儿建立了一家工业化规模工厂,定于1998年年中投产。

(黄家明译 涂学忠校)