

无三苯 CR/SBS/MMA/BA 自交联鞋用胶粘剂的研制

张东亮, 唐为丰, 杨 怀

(江苏石油化工学院 化工系, 江苏 常州 213016)

摘要: 采用复合引发剂, 以 N-羟甲基丙烯酰胺(NAM)及丙烯酸(AA)为功能单体, 与 CR、苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)进行多元共混接枝共聚, 再配以混合型增粘树脂, 研制出不含苯、甲苯和二甲苯(简称三苯)自交联环保型鞋用胶粘剂。探讨了 SBS 用量、MMA/BA 配比、功能单体 NAM 及 AA 用量对胶粘剂粘合性能的影响。结果表明, CR/SBS/MMA/BA/AA/NAM 自交联型接枝胶粘剂对非极性鞋材的粘合性能明显优于 CR/MMA/BA 三元接枝胶和 CR/SBS/MMA/BA 四元接枝胶。

关键词: CR; 苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物; N-羟甲基丙烯酰胺; 丙烯酸丁酯; 自交联; 鞋用胶粘剂

中图分类号: TQ433. 43; TS943. 714 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2002)06-0333-04

随着制鞋工业的发展, 制鞋材料(鞋底与鞋帮)日趋多样化, 不仅有天然材料, 而且越来越多地使用合成材料。苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)是一种优良的热塑性弹性体, 因其具有质轻、弹性好、强度高、透气、防滑、耐磨、耐低温等优点, 大量用于热塑性橡胶(TPR)鞋底。SBS 是非极性材料, 用 CR 和 PU 胶粘剂很难对未经表面处理的 TPR 进行粘合, 溶剂型 SBS 胶对 PVC 和 PU 合成革等鞋帮材料粘合效果也较差, 这些粘合剂均难以满足制鞋工业的要求。国内外一些企业为解决 SBS 鞋底等非极性难粘材料与 PVC 和 PU 合成革的粘合问题, 相继开发了 SBS/甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸丁酯(BA)^[1~4]、SBS/CR/MMA^[5]和 SBS/CR/MMA/甲基丙烯酸丁酯(BMA)^[6]接枝胶粘剂, 这种接枝胶粘剂虽然可使 SBS 鞋底的粘合强度有所提高, 但仍不够理想, 存在开胶现象。此外, 这些胶液大多含甲苯溶剂, 易造成严重的环境污染。

本课题引入第二接枝母体 SBS, 适当改变接枝 CR 极性, 使之对非极性被粘材料具有良好的浸润、渗透和扩散能力, 以提高粘合界面层的强

度, 另外再加入功能单体丙烯酸(AA)及自交联剂 N-羟甲基丙烯酰胺(NAM), 采用复合引发剂在不含苯、甲苯和二甲苯(简称三苯)的溶剂中进行 SBS/CR/MMA/BA/AA/NAM 多元共混接枝共聚, 研制出无需表面处理直接用于 SBS 等非极性难粘鞋材与人造革之间粘合且成本较低的无三苯自交联环保型鞋用胶粘剂, 这方面研究工作目前尚未见文献报道。

1 实验

1.1 原材料

CR, 牌号 LDJ-241, 四川省长寿化工厂产品; 牌号 A-90, 日本电气化学株式会社产品。SBS, 牌号 YH-791, 岳阳石化总厂合成橡胶厂产品。MMA、BA、AA、混合溶剂和增粘树脂均为工业级, 其中单体经减压蒸馏除阻聚剂。NAM、过氧化二苯甲酰(BPO)等复合引发剂, 对苯二酚、抗氧化剂 1010 等均为化学纯。

1.2 无三苯自交联鞋用胶粘剂的制备

在带有滴液漏斗、回流冷凝器、搅拌器和温度计的四口烧瓶中, 加入一定量的 CR、SBS 和无三苯混合溶剂, 升温搅拌使之完全溶解后, 加入 NAM 及 BPO, 用氮气保护升温至预定温度下, 滴加溶有还原剂的 MMA 和 BA 等混合单体, 于规

作者简介: 张东亮(1965-)男, 江苏常州人, 江苏石油化工学院讲师, 硕士, 主要从事高分子材料合成工艺及化学改性等方面的教学与科研工作。

定时间内滴完,保温数小时后降温,加入终止剂及适量混合增粘树脂和抗氧剂 1010,分散均匀,于 30℃左右出料,即得到浅黄色半透明粘稠液体。

1.3 产物分离与聚合转化率、接枝率的计算

先称量未加增粘剂的接枝胶液总质量,从中称取一定量的混合液,于 60℃下烘干,恒质测转化率。将恒质的混合产物用丙酮抽提 48 h,再用甲醇-正丁醇混合溶剂抽提 48 h,以完全萃取聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯酸丁酯(PBA)和聚丙烯酸(PAA)等均聚物,恒质,测 MMA, BA 及 AA 等单体的混合接枝率。

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\text{聚合单体的质量}}{\text{单体总质量}} \times 100$$

$$\text{接枝率}(\%) = \frac{\text{接枝单体的质量}}{\text{骨架聚合物总质量}} \times 100$$

1.4 性能测试

(1) 粘合强度的测定。被粘材料为 PVC/SBS,试样规格为 100 mm × 25 mm, PVC 革面先用丙酮处理,均匀涂胶 2 次,晾置片刻后对合涂胶面并压实,在固定温度下放置 48 h,参照 GB/T 2791-1995 在 XL-50A 型拉力机上测 T 型剥离粘合强度。

(2) 绝对粘度采用 NDJ-1 型旋转粘度计在 25℃下测定。

(3) 红外光谱(IR)分析。经抽提得到的接枝物用适量甲苯溶解,倒在干净的玻璃上,制得薄膜试样,在岛津 IR-460 型红外光谱仪上进行分析。

2 结果与讨论

2.1 溶剂的选择

采用低毒混合溶剂代替含三苯溶剂,制备污染小的环保型鞋用胶。混合溶剂的选用原则首先是降低毒性,且对 CR 和 SBS 有良好的溶解能力,又不影响接枝反应;其次考虑贮存稳定性好、挥发速度适中以及成本低等因素。根据高分子热力学理论,溶解度参数 δ 相近的溶剂对高分子的溶解性好。CR 的 δ 值为 9.05, SBS 为 8.5。工业上大多采用混合溶剂,混合溶剂的溶解度参数可按式计算:

$$\delta_h = \psi_1 \delta_1 + \psi_2 \delta_2 + \psi_3 \delta_3$$

式中 δ_h ——混合溶剂溶解度参数;

δ_1, δ_2 和 δ_3 ——溶剂 1, 2 和 3 的溶解度参数;

ψ_1, ψ_2 和 ψ_3 ——溶剂 1, 2 和 3 的体积分数。

试验用非芳香烃有机溶剂性能参数见表 1。

表 1 常用非芳香烃溶剂的性能参数

项 目	环己烷	乙酸乙酯	丙酮	丁酮	120 [#] 汽油
沸点/℃	80.7	77.1	56.2	79.6	80~120
溶解度参数 δ	8.2	9.1	9.8	9.3	7.4

综合考虑溶剂的溶解性、毒性、挥发速度、胶液稳定性、工艺性能、成本以及来源等因素,经多次试验筛选,确定采用 120[#]汽油、乙酸乙酯和丁酮的混合比为 3:1:1 的三元混合溶剂。

2.2 SBS 用量对接枝率和粘合强度的影响

在 CR 接枝反应中引入 SBS 作为第二接枝母体,考察 SBS 用量对接枝反应的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可见,随 SBS 用量的增大,粘合强度随之增大, SBS 用量为 25 份时,接枝胶液的粘合强度及接枝率出现峰值,此时体系中存在 SBS 与 CR 共同的接枝物,起到过渡相的作用,增大了两者的相容性和内聚力,进而提高了粘合强度;随 SBS 用量继续增大,胶液分层,不能形成均一体系,从而导致粘合强度下降。因此,第二接枝母体 SBS 用量以 20~25 份为宜。

2.3 接枝单体 MMA/BA 质量比对接枝反应的影响

接枝共聚反应中 MMA/BA 的质量比直接影响胶粘剂的性能,图 2 所示为 MMA/BA 不同的质量比对接枝反应的影响。

从图 2 可以看出,随 MMA/BA 质量比的增

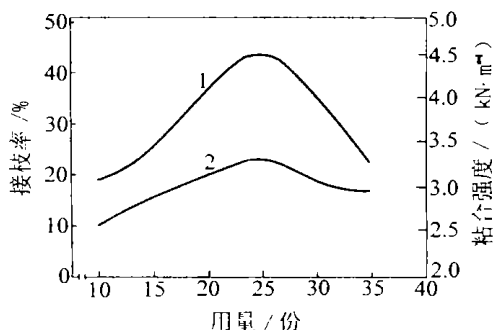


图 1 SBS 的用量对接枝反应的影响

1—粘合强度;2—接枝率

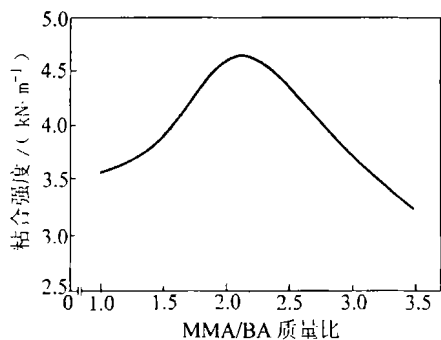


图 2 单体 MMA/BA 质量比对粘合强度的影响

大,接枝胶粘剂的粘合强度增大,在 MMA/BA 质量比为 2 1 时,粘合强度达到峰值,继续增大两者比例,粘合强度反而下降。这是因为 PBA 支链属于柔软链段,有利于被粘物表面的吸附与浸润,BA 单独接枝时,尽管粘附性能大,但内聚力差,胶膜软,粘合强度不理想。引入极性 PMMA 刚性支链,可在接枝物中起到提高内聚强度的作用,增加了胶膜的刚性与强度。然而,过多引入 PMMA 支链,则 BA 含量相对减小,起不到良好的内增塑作用,胶膜变硬、变脆,柔韧性和粘性降低,进而导致粘合强度下降。结果表明,当 MMA/BA 质量比为 2:1 时,内聚强度与柔韧性达到最佳平衡,粘合强度出现极大值。

2.4 功能单体 AA 和 NAM 用量对胶液性能的影响

为进一步提高 CR/SBS/MMA/BA 的内聚力及耐热性,应进行适度交联。NAM 是常用自交联剂,单独用作交联剂时反应温度较高,加入质子型催化剂可使交联温度下降。AA 既能提供质子,又可参与接枝反应,使产品有内催化功能,同时 AA 的 -COOH 基团还能与 NAM 的 -CH₂OH 基团发生交联反应,故选用 NAM 和 AA 构成复合交联体系,NAM 与 AA 用量(两者按 1:1 加料)对胶液性能的影响如表 2 所示。

采用表 2 所用功能单体用量,反应结果为:当 AA 和 NAM 总用量为 0,1.8,3 和 4 份时,反应 4 h 无凝胶;用量为 5 份时,反应 3 h 出现微量凝胶;用量为 10 份时,凝胶较多;用量为 15 份时,凝胶严重。

由表 2 可以看出,随着 NAM 与 AA 用量的增大,胶液粘合强度随之提高,其用量越大,则

表 2 AA 与 NAM 用量对胶液性能的影响

项 目	AA 和 NAM 用量/份						
	0	1.8	3	4	5	10	15
转化率/%	53.2	55.0	57.1	58.5	59.6	60.2	60.4
粘度/(mPa·s)	1 800	2 100	2 400	2 600	3 200	3 900	4 600
粘合强度/ (kN·m ⁻¹)	4.6	5.9	7.1	7.5	7.9	8.1	8.2
工艺性能	优	优	优	优	良	中	差

CR 与 SBS 主链上引入的 -COOH 及 -NHCH₂OH 基团相对增多,涂胶溶剂挥发后发生内交联反应就越多,内聚强度相应增大,从而提高了粘合强度。然而 NAM 与 AA 用量过大,产物的粘度及凝胶量迅速增大,使胶液使用工艺性能下降,且接枝反应难以控制,易引起爆聚。综合考虑胶液的粘合强度、生产工艺和使用条件,AA 和 NAM 适宜用量为 3~4 份。

2.5 增粘树脂对胶液的影响

制鞋工业中鞋帮与鞋底间的粘合是曲面与平面的粘合,两者粘合时的反弹作用易引起开胶,故鞋用胶必须有良好的初始粘合强度。CR 中引入 SBS 并经 BA 接枝改性后,初始粘合强度和粘合强度均明显提高;为进一步提高初粘力,必须加入适量的增粘树脂,以提高初粘力,内聚力及粘合强度。增粘树脂的选用原则为:与 CR 和 SBS 的相容性好,耐老化性能好,软化点较高,同时也应考虑树脂的价格因素。可选的增粘树脂有松香及其酯类、萜烯树脂、松香改性酚醛树脂及对叔丁基酚醛树脂等,用量应兼顾粘合性能和柔软性;用量太小起不到增粘作用,过大则会因增粘树脂的脆性而降低粘合强度。试验表明,增粘树脂用量以 50~70 为宜。

2.6 红外光谱分析

对接枝混合物经抽提后的接枝物进行红外光谱测定(见图 3),所得谱图与 CR 和 SBS 谱图比较,结果表明,在 1 730 cm⁻¹ 出现明显的酯羰基吸收峰,在 1 240 和 1 268 cm⁻¹ 处的一对双峰为 PMMA 的特征谱带,940 和 960 cm⁻¹ 处有丁酯特征峰,1 700 和 3 500 cm⁻¹ 处分别有丙烯酸的羰基和羧基吸收峰,1 540 cm⁻¹ 处有 NAM 的酰胺 II 特征峰,而且 1 640 和 910 cm⁻¹ 处的 SBS 双键特征峰与 1 508 和 880~910 cm⁻¹ 处的 CR 双键特征峰

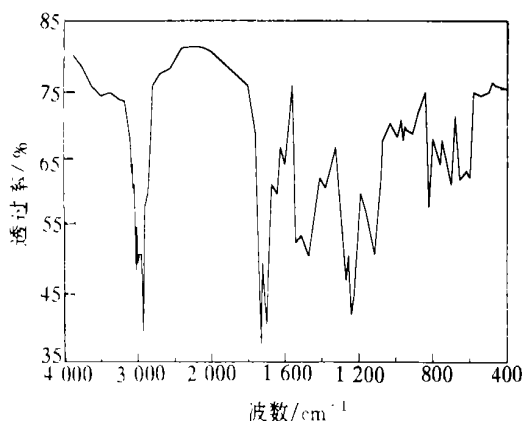


图3 接枝共聚物的红外光谱图

都明显减弱,这进一步表明 MMA 和 BA 单体确实与 CR、SBS 发生了接枝共聚。

3 结论

(1)添加功能单体 AA 及自交联剂 NAM,与 CR、SBS、MMA、BA 进行 SBS/CR/MMA/BA/AA/NAM 多元共混接枝共聚,可制备适用于非极性难粘鞋材,且无需表面处理即可直接粘合的无三苯自交联环保型鞋用胶粘剂。

(2)制备自交联鞋用胶粘剂的优化配方为:

120#汽油、乙酸乙酯和丁酮混合比为 3:1:1, SBS 用量为 20~25 份, MMA/BA 质量比为 2:1, AA 用量、NAM 用量及高性能混合增粘树脂的用量分别为 1.5~2.0, 1.5~2.0 和 50~70 份。

(3)引入第二接枝母体 SBS,功能单体 AA 及自交联剂 NAM,所得到的 CR/SBS/MMA/BA/AA/NAM 自交联型接枝胶对非极性鞋材的粘合性能明显优于 CR/MMA/BA 三元接枝胶粘剂和 CR/SBS/MMA/BA 四元接枝胶粘剂。

参考文献:

- [1] 张长德, 鲍浪. SBS 的鞋底用胶[J]. 粘接, 1995, 16(2): 20-21.
- [2] 张东亮, 李锦春, 罗士平, 等. SBS 四元接枝共聚及其产物粘合性能的研究[J]. 化学与粘合, 2000(1): 17-19.
- [3] Dillman S H. Maleated SEBS copolymers enhance polar compatibility[J]. Adhesives Age, 1989(24): 24-29.
- [4] 王利亚, 万惠杰, 容如宾. MMA、BA 与 SBS 的接枝共聚及产物的粘接行为[J]. 合成橡胶工业, 1993, 16(4): 202-204.
- [5] 戴李宗, 潘容华, 蒋诚健. CR-SBS/MMA-AA 接枝胶粘剂的研制[J]. 粘接, 1991, 12(1): 1-4.
- [6] 张天秀, 王锦, 徐桂云. CR/SBS/CEVA-g-MMA/n-BMA 胶粘剂的研制[J]. 橡胶工业, 1998, 45(7): 413-415.

收稿日期: 2001-12-31

Preparation of aromatic hydrocarbon-free and self-crosslinking CR/SBS/MMA/BA adhesive for shoes

ZHANG Dong-liang, TANG Wei-feng, YANG Huai

(Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: A polybasic graft copolymerization of acrylic acid (AA) and N-(hydroxymethyl) acrylamide (NAM) as functional monomers with methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA) on CR and SBS was carried out in an aromatic hydrocarbon-free solvent by using composite initiator. An aromatic hydrocarbon-free solvent and self-crosslinking adhesive for shoes was prepared with the above copolymer by adding a tackifying resin. The influence of the addition levels of SBS, NAM and AA, and the MMA/BA ratio on the adhesive properties was investigated. The results showed that the properties of the above said adhesive bonded to non-polar shoe materials were much better than those of both CR/MMA/BA terbasic graft copolymer adhesive and CR/SBS/MMA/BA tetrabasic graft copolymer adhesive.

Keywords: CR; SBS; MMA; BA; self-crosslinking; adhesive for shoes