

EPDM-g-MMA-BA 接枝聚合物胶粘剂的研制

滕雅娣^{1,2}, 张宝砚¹, 费康红³

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004; 2. 沈阳化工学院, 辽宁 沈阳 110142; 3. 沈阳橡胶研究设计院, 辽宁 沈阳 110021)

摘要:介绍 EPDM-g-MMA(甲基丙烯酸甲酯)-BA(丙烯酸丁酯)接枝聚合物胶粘剂的研制。确定制备 EPDM-g-MMA-BA 接枝聚合物的配方为 EPDM 100, MMA 50, BA 30, 过氧化二苯甲酰(BPO) 0.5, 甲苯 1 250; 接枝反应温度 80 ℃, 反应时间约 4 h; 每 100 份接枝产物加入助剂 3.5 份。用该配方和工艺制得的胶粘剂粘接 EPR 胶片效果理想。

关键词: EPDM; MMA; BA; 接枝聚合; 胶粘剂

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ333.4 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2004)09-0552-03

EPR 具有许多优良的性能, 其抗氧化性能优于 NBR 千倍, 耐臭氧老化性能比通用橡胶高百倍, 适用温度范围广, 电性能优异, 耐水性优良, 回弹性、柔顺性好, 易加工^[1]。然而, 由于 EPR 分子链中不含有极性基团, 使得 EPR 自身或与其它橡胶、塑料、纤维、金属、水泥和木材之间的粘接性能较差, 这就大大限制了 EPR 在各方面的应用^[2]。

本工作以未硫化的 EPDM 为主体材料, 以极性有机多官能团化合物为接枝单体^[3], 以有机过氧化物为引发剂, 在 EPDM 主链上进行接枝反应, 得到 EPDM-g-MMA(甲基丙烯酸甲酯)-BA(丙烯酸丁酯)接枝聚合物, 并配制成胶粘剂。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号 EPT3070, 吉林化学工业公司有机合成厂产品; 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA), 工业级, 抚顺有机玻璃厂产品; 过氧化二苯甲酰(BPO), 化学纯, 沈阳化学试剂厂产品; 甲苯, 分析纯, 沈阳试剂五厂产品。

1.2 试样制备

(1) 接枝聚合物的合成

将用甲苯溶解的 EPDM 溶液装入三口瓶中, 电动搅拌并加热至设定温度, 加入 BPO, 待其全部溶解后, 加入 MMA 和 BA, 反应约 4 h, 得到

EPDM-g-MMA-BA 接枝聚合物。

(2) 胶粘剂的配制

在所得 EPDM-g-MMA-BA 接枝聚合物中加入各种助剂^[4], 搅拌均匀配制成胶粘剂。

(3) 粘合试样的制备

将标准 EPR 硫化胶片用砂布打磨后, 用刷子涂胶, 胶层厚度为 0.05~0.15 mm, 放置 3~5 min 后, 将涂胶部位对粘, 并保证无气泡且不可错动, 然后用辊子碾压粘合部位, 使其充分接触^[5], 在 80 ℃下固化。

1.3 性能测试

试样的粘合强度采用德国产 FNGW 型拉力试验机按照 GB/T 7760—1987 测定。

2 结果与讨论

通过 L₉(3³) 正交试验^[6]考察投料比、接枝温度以及助剂用量对试样粘合强度的影响, 试验安排及结果见表 1 和 2。

从表 2 可以看出, 对试样粘合强度影响最大的是接枝反应的投料比, 其次为接枝反应温度, 助剂用量对粘合强度影响最小。本工作主要研究投料比和反应温度对胶粘剂性能的影响, 分别通过粘合试样的粘合强度与各因素关系图确定配方及工艺。

2.1 EPDM/MMA 配比

MMA 用量是影响胶粘剂粘合效果的主要因

作者简介:滕雅娣(1965-), 女, 山东掖县人, 沈阳化工学院副教授, 在职博士研究生, 主要从事材料物理与化学方面的研究工作。

表 1 因子和水平			
水平	因子		
	A	B	C
1	100 : 30 : 50 : 0.3 : 600	60	3
2	100 : 40 : 40 : 0.5 : 900	80	3.5
3	100 : 50 : 30 : 0.7 : 1 250	100	4

注:A—投料比,顺序为 EPDM : MMA : BA : BPO : 甲苯;
B—接枝反应温度,℃;C—每 100 份接枝产物加入助剂的量。

表 2 L ₉ (3 ³) 正交试验方案及结果				
序号	A	B	C	粘合强度/(kN·m ⁻¹)
1	1	1	1	5.47
2	1	2	2	5.50
3	1	3	3	5.51
4	2	1	2	5.49
5	2	2	3	5.54
6	2	3	1	5.56
7	3	1	3	5.54
8	3	2	1	5.58
9	3	3	2	5.60
直观分析				
K ₁	16.48	16.50	16.61	
K ₂	16.59	16.62	16.59	
K ₃	16.72	16.67	16.59	
k ₁	5.49	5.50	5.54	
k ₂	5.53	5.54	5.53	
k ₃	5.57	5.56	5.53	
R	0.08	0.06	0.01	

注:K—各因素的水平之和;k—各水平的平均值。
素,EPDM/MMA 对比对试样粘合强度的影响见图 1。

从图1可以看出,随MMA用量的增大,试样

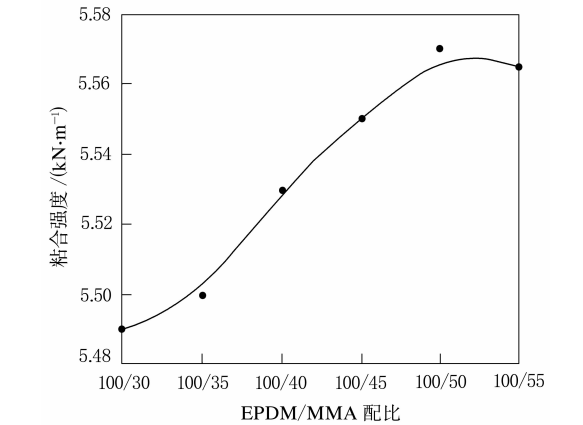


图 1 EPDM/MMA 对比对粘合强度的影响
基本配方:BA 30,BPO 0.5,甲苯 1 250;
反应温度为 80 ℃。

的粘合强度先增大后减小,配比为 100/50 时试样的粘合强度最大,因此选择 EPDM/MMA 的配比为 100/50。

2.2 MMA/BA 配比

MMA/BA 对比对试样粘合强度的影响见图 2。

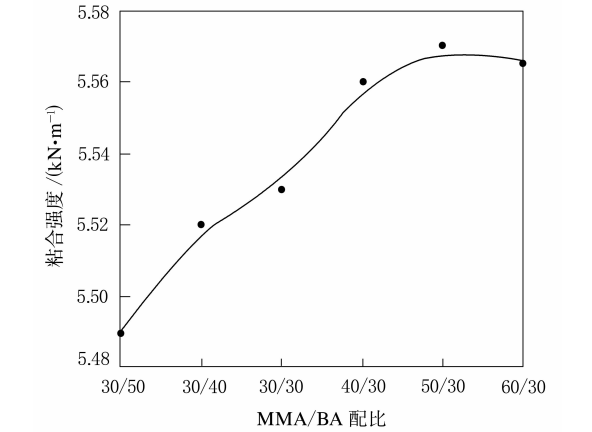


图 2 MMA/BA 对比对粘合强度的影响
基本配方:EPDM 100,BPO 0.5,甲苯 600;
反应温度为 80 ℃。

从图 2 可以看出,随 MMA/BA 配比的增大,试样的粘合强度先增大后减小,配比为 50/30 时试样的粘合强度最大,因此选择 MMA/BA 的配比为 50/30。

2.3 EPDM/甲苯配比

EPDM 可以溶于甲苯、苯、丙酮和汽油等有机溶剂,本着降低成本的原则,本工作选用甲苯作溶剂。溶液中 EPDM 的含量对接枝反应影响较大,EPDM 含量过大时,MMA 扩链困难,自聚倾向较大,接枝效率低;EPDM 含量过小时,MMA 和 BA 的相对质量分数也过小,接枝反应的速度较慢,接枝效率也较低。EPDM/甲苯对比对试样粘合强度的影响见图 3。

从图 3 可以看出,随甲苯用量的增大,粘接试样的粘合强度先增大后减小,配比为 100/1 250 时试样的粘合强度最大,因此选择 EPDM/甲苯的配比为 100/1 100~100/1 250。

2.4 接枝反应温度

接枝反应过程中,需要一定的温度来使引发剂 BPO 中的 O—O 断裂,形成自由基。温度越高,引发剂分解速度越快,越有利于提高反应速度和转化

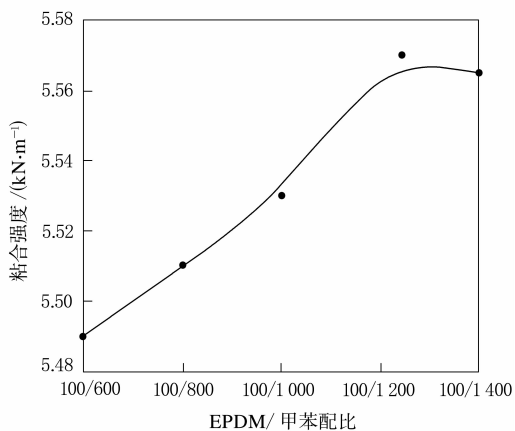


图3 EPDM/甲苯比对粘合强度的影响

基本配方:MMA 50,BA 30,BPO 0.5;

反应温度为80℃。

率。接枝反应温度对试样粘合强度的影响见图4。

从图4可以看出,随反应温度的上升,粘接试

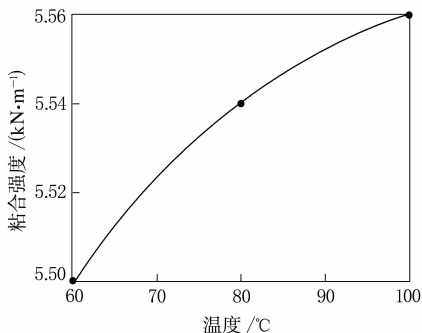


图4 反应温度对粘合强度的影响

基本配方:EPDM 100,MMA 40,BA 40,

BPO 0.5,甲苯 900。

样的粘合强度增大,但温度超过80℃以后增大程度趋缓。由于在100℃下水浴沸腾,反应控制比较困难,因此选择反应温度为80℃左右。

通过对各原材料配比和反应温度的选择,确定制备EPDM-g-MMA-BA接枝聚合物的配方为EPDM 100,MMA 50,BA 30,BPO 0.5,甲苯

1250;接枝反应温度为80℃左右,反应时间约4h;每100份接枝产物加入助剂3.5份。使用该配方及工艺制得的胶粘剂粘接的EPR硫化胶试样的粘合强度达到5.60 kN·m⁻¹。

3 结语

采用本方法制备EPDM-g-MMA-BA接枝聚合物胶粘剂工艺简单,成本低廉,制得的胶粘剂可用于EPR硫化胶的粘接,粘接效果理想。

参考文献:

- [1] 张威. 乙丙橡胶的开发与应用[J]. 特种橡胶制品,1993,14(3):18-24.
- [2] 娄诚玉. 乙丙橡胶的粘合剂体系(一)[J]. 北京化工,1989,19(4):27-34.
- [3] 尹德芸,李炳海. CR胶粘剂改性的研究及进展[J]. 橡胶工业,1998,45(10):623-629.
- [4] 陈根度. 胶粘剂应用手册[M]. 北京:电子工业出版社,1994. 40-42.
- [5] 王孟钟,黄应昌. 胶粘剂应用手册[M]. 北京:化学工业出版社,1999. 60-66.
- [6] 关颖量,施大德. 试验设计方法入门[M]. 北京:冶金工业出版社,1985. 10-11.

收稿日期:2004-03-05

技术创新为吉化氯磺化聚乙烯改造项目提供有力支持

中图分类号:TQ333.92 文献标识码:D

中国石油吉林石化分公司研究院针对今年吉林石化分公司“八大投产”项目之一的3000 t·a⁻¹氯磺化聚乙烯改造项目,全力组织科技人员进行技术攻关,创新工艺路线,为该项目装置建设提供有力的技术支持。

吉林石化分公司现有的氯磺化聚乙烯装置采用吉林石化分公司研究院20世纪60年代开发的技术,于1969年建成投产。现有装置自动化程度低,工艺简陋,操作环境恶劣,四氯化碳排放超标。

吉林石化分公司研究院针对这一课题,迅速成立了“降低氯磺化聚乙烯溶剂消耗”项目组,对现有生产工艺进行彻底排查,对不合理的工艺流程和工艺参数进行深入细致的剖析,提出了干法脱溶剂的技术路线。实践证明,采用这一工艺可明显缩短工艺流程,显著降低四氯化碳消耗量。技术改进后可使四氯化碳消耗量由每吨氯磺化聚乙烯355 kg下降到60 kg。目前,3000 t·a⁻¹氯磺化聚乙烯工艺设计软件包已经提前完成,为2004年9月30日装置的顺利投产奠定了坚实的基础。

(中国石油吉林石化分公司研究院

张晓君 宋立新供稿)