

文章编号: 1005-8893(2001)04-0030-04

CR/SBS/MMA/BA 多元接枝共聚及 自交联型接枝产物的粘合性能^{*}

张东亮¹, 龚方红¹, 唐为丰²

(1. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 在复合交联剂 N-羟甲基丙烯酰胺 (NAM) 及丙烯酸 (AA) 存在下, 研究了氯丁橡胶 (CR) /SBS/甲基丙烯酸甲酯 (MMA) /丙烯酸丁酯 (BA) 多元共混接枝共聚及自交联型接枝产物的粘合性能, 并得到了合成无三苯自交联环保型鞋用胶的优化条件: SBS 用量为 20%~25%, AA 用量为 1.5%~2.0%, NAM 用量为 1.5%~2.0%, 复合引发剂用量为 1.5%, 在 45℃~50℃下, 反应 4 h。

关键词: CR; SBS; MMA; BA; 多元接枝共聚; 自交联; 粘接性能

中图分类号: TQ 433.43

文献标识码: A

苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (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、抗滑、耐磨、耐低温等优点, 而被大量用作制备热塑性橡胶 (TPR) 鞋底的材料。然而由于 SBS 是非极性材料, 采用极性强的氯丁胶和聚氨酯胶粘剂在 TPR 未经表面处理时很难对其进行粘合, 而采用溶剂型 SBS 胶对聚氯乙烯 (PVC) 人造革和聚氨酯 (PU) 合成革等鞋帮材料粘合效果也差, 这些粘合剂均难以满足制鞋工业的要求。国内外一些单位为解决 SBS 鞋底等非极性难粘材料与 PVC、PU 合成革的粘接问题, 相继开发了 SBS/MMA/BA^[1~3]、SBS/CR/MMA^[4] 和 SBS/CR/MMA/BMA^[5] 接枝胶, 对 SBS 鞋底的粘接强度有所提高, 但其粘接强度仍不够理想, 仍存在开胶现象, 另外这些胶液大多含有毒性大的甲苯溶剂, 存在污染环境, 危害健康, 容易着火的严重缺点。

我们选用不含“三苯” (苯, 甲苯, 二甲苯) 的溶剂, 采用复合引发剂, 并引入第二接枝基体 SBS 及复合交联剂 N-羟甲基丙烯酰胺 (NAM)

和丙烯酸 (AA), 进行 SBS/CR/MMA/BA/AA/NAM 多元共混接枝共聚, 以期研制出无需表面处理, 可直接用于 SBS 等非极性难粘鞋材与人造革之间的粘合, 成本较低的无三苯自交联环保型鞋用胶, 目前这方面的研究几乎不见报道。

1 实验

1.1 主要原材料

CR, LDJ-241, 长寿化工厂, A-90, 日本电化; SBS, YH-791, 岳阳石化总厂合成橡胶厂; MMA, BA, AA, 混合溶剂, 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, 抗氧剂 1010 等均为化学纯。

1.2 无三苯自交联鞋用胶的制备

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

^{*} 收稿日期: 2001-09-14

作者简介: 张东亮 (1965-), 男, 江苏常州人, 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; 2-本院高分子材料 01 届毕业生。

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、BA 和 AA 混合单体，于规定时间内滴完，再保温数小时。然后降温，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 转化率、接枝率、接枝效率计算

称取未加增粘剂的接枝胶液总重量，从中称取一定量的混合液，于 60℃下烘干，恒重测转化率。将恒重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 PMMA，PBA，PAA 等均聚物，恒重，测单体的混合接枝率与接枝效率。

转化率=聚合单体的重量/单体总重量×100%

接枝率=接枝单体的重量/骨架聚合物总重量×100%

接枝效率=接枝单体的重量/聚合单体的重量×100%

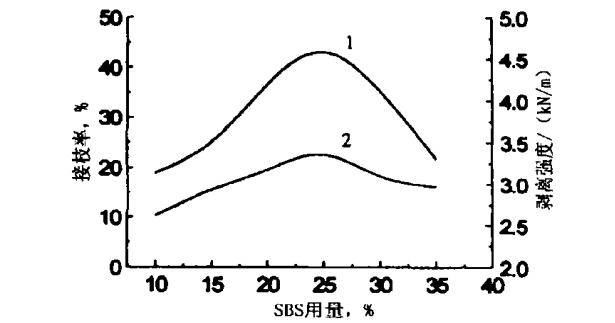
1.4 分析与性能测试

剥离强度参照 GB/T2791—1995 的方法测定，试样规格为 100 mm×25 mm，被粘材料为 PVC/SBS，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，在 XL—50A 型拉力机上测 T 型剥离强度；绝对粘度用 NDJ—1 型旋转粘度计在 25℃下测定；红外光谱（IR）分析，在岛津 IR—460 型红外光谱仪上进行分析表征。

2 结果与讨论

2.1 SBS 用量对接枝反应的影响

引入第二接枝基体 SBS，适当改变接枝 CR 胶极性，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，固定其它条件，考察 SBS 用量对接枝反应的影响（见图 1）。由图 1 可见：随着 SBS 用量的增加，剥离强度随之增加，当 SBS 用量为 CR 重量的 25% 时，接枝胶液的粘接强度及接枝率出现峰值，这时体系中存在 SBS 与 CR 共同的接枝物，能起到过渡相的作用，增加了两者的相容性和内聚力，进而提高了粘接强度，实验中发现 SBS 用量过多时，胶液分层，不能形成均一体系，导致粘接强度下降。因此，SBS 用量宜为 CR 质量的 20%~25%。



1—剥离强度；2—接枝率
图 1 SBS 的用量对接枝反应的影响

2.2 NAM 和 AA 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，宜进行适度交联，NAM 是常用的自交联剂，但单独用作交联剂时，反应温度较高，如加入质子型催化剂，可使交联温度下降，考虑 AA 既能提供质子，又可参与接枝共聚，使产品有内催化性能，同时 AA 的 COOH 还能与 NAM 的—CH₂OH 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）对胶液性能的影响结果列于表 1。

表 1 AA 与 NAM 用量对胶液性能的影响

功能单体用量		剥离强度/（kN·m ⁻¹ ）	转化率，%	粘度/mPa·s	使用工艺性	反应结果
NAM，%	AA，%					
0	0	4.6	53.2	1 800	优	反应 4 h 无凝胶
0.9	0.9	5.9	55.0	2 100	优	反应 4 h 无凝胶
1.5	1.5	7.1	57.1	2 400	优	反应 4 h 无凝胶
2.0	2.0	7.5	58.5	2 600	优	反应 4 h 无凝胶
2.5	2.5	7.9	59.6	3 200	良	反应 3 h 微量凝胶
5.0	5.0	8.1	60.2	3 900	中	凝胶较多
7.5	7.5	8.2	60.4	4 600	差	凝胶严重

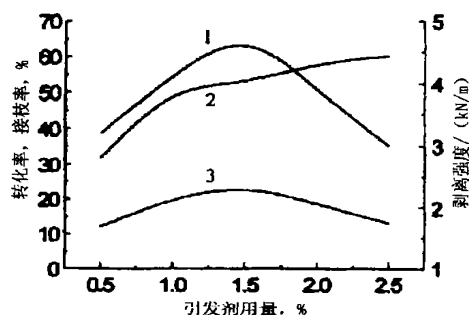
从表 1 可见: 随着 NAM 与 AA 用量的增加, 胶液剥离强度随之增加, 其用量越多, 则 CR 与 SBS 主链上引入的 $-COOH$ 及 $-NHCH_2OH$ 基团相对增多, 在涂胶时待溶剂挥发后, 发生内交联反应就越多, 内聚强度相应增大, 从而提高了粘接强度, 然而 NAM 与 AA 活性很高, 用量过多, 产物的粘度及凝胶量迅速增加, 使胶液使用工艺性下降, 且接枝反应难以控制, 极易引起爆聚。AA 用量宜为 1.5%~2%, NAM 用量为 1.5%~2% (以 SBS 和 CR 总重计)。

2.3 聚合温度的确定

聚合温度直接影响单体的转化率和接枝率, 从而影响胶液的粘接性能, 传统的鞋用胶采用含“三苯”的混合溶剂, 所形成的沸点较高, 可在较高温度下反应, 有利于 BPO 分解引发接枝共聚的进行。本研究使用不含“三苯”的溶剂, 合理调配混合溶剂的溶解度参数 δ 使其与 CR、SBS 的 δ 相近, 且氢键指数也与 CR 相近, 再考虑溶剂的挥发性和成本, 并经实验筛选确定无三苯混合溶剂, 因其沸点较低, 这使单一过氧化物引发剂的使用受到限制, 故以复合引发剂代替单一过氧化物, 实验确定在 45℃~50℃下进行接枝共聚时, 能取得较好的效果。

2.4 引发剂用量对接枝共聚反应的影响

图 2 为引发剂用量对接枝共聚的影响。由图 2



1—剥离强度; 2—转化率; 3—接枝率

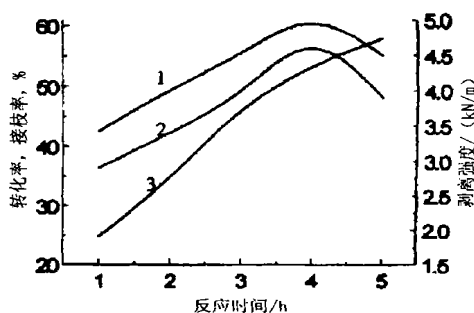
图 2 引发剂用量对接枝共聚的影响

可见: 随引发剂用量增加, 剥离强度、接枝率与转化率均增加, 但用量过多时, 产生过多的活性中心, 接枝支链长度变短, 单体自聚倾向严重, 转化率虽然增加, 接枝率与剥离强度反而下降。实验表明: 聚合温度在 45℃时, 引发剂用量为橡胶重的 1.5%, 则效果最佳, 且引发剂宜分批加入, 第一批以破坏橡胶中防老剂, 以便第二批加入后可迅速

引发接枝共聚, 缩短诱导期, 提高引发效率。

2.5 反应时间对接枝共聚反应的影响

图 3 为反应时间对接枝共聚反应的影响。图 3 可见: 随着反应时间的延长, 剥离强度、接枝效率与转化率均随之增加, 当增加至一定值后, 再延长反应时间, 剥离强度与接枝效率反呈下降趋势。这是因为反应后期体系粘度增大, CR 与 SBS 分子链伸展困难, 大分子活性链向 CR 与 SBS 的链转移受阻, 接枝反应几率下降。而对单体自由基或低分子自由基在体系中扩散运动的影响较小, 它们之间的相互碰撞频率增加, 生成均聚物的几率增大, 故接枝效率下降, 此外, 均聚物增多, 还会引起相容性及粘附性能下降, 从而影响粘接强度。故反应时间一般宜控制在 4 h 左右。

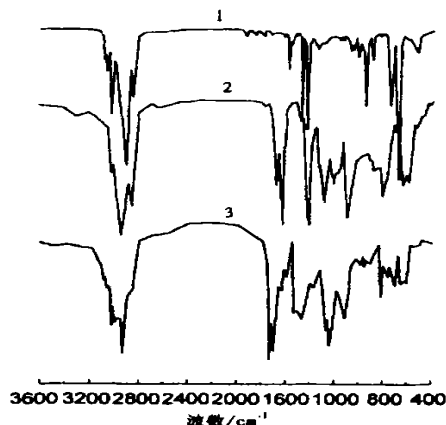


1—接枝效率; 2—剪切强度; 3—转化率

图 3 反应时间对接枝共聚反应的影响

2.6 红外光谱分析

经抽提除去均聚物后的接枝物进行红外光谱测定, 所得谱图与 CR、SBS 谱图 (图 4) 比较可见:



1—SBS; 2—CR; 3—CR/SBS 接枝共聚物

图 4 接枝共聚物及未接枝CR和SBS的红外谱图

在 1730 cm^{-1} 出现明显的酯羰基吸收峰, 在 1240 cm^{-1} 和 1268 cm^{-1} 处的一对双峰为 PMA 的

特征谱带, 940 cm^{-1} , 960 cm^{-1} 处有丁酯特征峰, 1700 cm^{-1} , 3500 cm^{-1} 处分别有丙烯酸的羰基和羧基吸收峰, 1540 cm^{-1} 处有 NAM 的酰胺 II 特征峰。而且 1640 cm^{-1} 、 910 cm^{-1} 处的 SBS 双键特征峰与 1508 cm^{-1} 、 $(880\sim 910)\text{ cm}^{-1}$ 处的 CR 双键特征峰都明显减弱, 进一步表明单体确实与 CR、SBS 发生了接枝共聚。

3 结 论

(1) 研究了 SBS/CR/MMA/BA/AA/NAM 多元共混接枝共聚, 制备了适用于非极性难粘鞋材, 综合性能优良的无三苯自交联环保型鞋用胶。制备该鞋用胶的优化反应条件为: SBS 用量为 CR 重量的 $20\%\sim 25\%$, AA 用量为 $1.5\%\sim 2.0\%$, NAM 用量为 $1.5\sim 2.0\%$, 引发剂用量为 1.5% (以 CR 和 SBS 总重计), 在温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 反应 4 h

左右。

(2) 引入第二接枝基体 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与皮革的粘接性能要明显优于 CR/MMA/BA 三元接枝胶和 CR/SBS/MMA/BA 四元接枝胶。

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] 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.
- [5] 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.

CR/SBS/MMA/BA Polybasic Graft Copolymerization and Adhesive Properties of Self—crosslinking Copolymer

ZHANG Dong—liang¹, GONG Fang—hong¹, TANG Wei—feng²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: The polybasic graft copolymerization of CR/SBS/ methyl methacrylate (MMA) /butyl acrylate (BA) and adhesive properties of self—crosslinking copolymer were studied in the presence of N—(hydroxymethyl) acrylamide (NAM) and acrylic acid (AA). The optimal conditions of the synthesis of this aromatic hydrocarbon—free and self—crosslinking adhesive were obtained: the amount of SBS $20\%\sim 25\%$, the amount of AA $1.5\%\sim 2.0\%$, the amount of NAM $1.5\%\sim 2.0\%$, the amount of composite initiator 1.5% , reaction temperature $45\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, reaction time 4 h .

Key words: CR; SBS; MMA; BA; polybasic graft copolymerization; self—crosslinking; adhesive property