

·应用技术研究·

# 氯丁橡胶和 MMA 接枝共聚胶粘剂的研制

马小丽,杨性坤\*

(信阳师范学院 化学化工学院,河南 信阳 464000)

**摘要:**研制了氯丁橡胶(CR)与甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝共聚胶粘剂,探讨了聚合反应温度、引发剂用量、单体 MMA 用量及加入方式、有无氮气保护和 CR 溶剂比对单体接枝率和接枝共聚产物性能的影响,确定了适宜反应条件和配方组成。

**关键词:**氯丁胶粘剂;MMA;接枝共聚;接枝率

**中图分类号:** TQ433.434 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0972(2005)04-0446-03

氯丁橡胶自 20 世纪 30 年代由美国 DuPont 公司研制成功后,首先在制鞋行业中得到应用。随着制鞋工业的发展,鞋用胶粘剂也相应发展较快,且品种繁多,但其中用量最大的仍是接枝氯丁胶粘剂<sup>[1]</sup>,主要原因是接枝胶粘剂价廉、粘接力强且保持时间长、活化温度低,既适应于自动化大生产,又适于手工作业。因此,人们在氯丁胶的接枝改性方面进行了大量研究工作,取得了可喜进展<sup>[2-5]</sup>,解决了制鞋中 PVC 材料、PU 材料等合成材料难以粘接的难题。然而,在氯丁胶的接枝改性中,对单体转化率和接枝率的影响因素及接枝率对产物性能的影响方面的研究报道并不多见,本文拟对接枝率的影响因素及接枝率对产物性能的影响进行探讨,以期确定最佳反应条件和配方组成。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和原料

**主要仪器:**WS2-133-75 恒温水浴锅(江苏省医疗器械厂);JJ-1 电动搅拌器(中外合资深圳天南海北有限公司);NXB-2L 型旋转粘度计(成都仪器厂);102 恒温干燥箱(山东潍坊医药集团股份有限公司医疗器械厂);W SM-20K 数字式材料试验机(长春非金属材料试验机厂);日本岛津红外光谱仪;玻璃仪器和索氏提取器等。

**主要原料:**甲苯(上海试剂一厂);CP 级;乙酸乙酯(上海华彭实业有限公司);分析纯;氯丁橡胶(日本电化):A-90,工业品;甲基丙烯酸甲酯(上海试剂一厂):CP 级;异丙醇(HG3-1167-781 金星化工厂);分析纯;过氧化苯甲酰(BPO)(湖北大学化工厂);分析纯;蒽烯树脂:工业品,市售。

### 1.2 实验原理<sup>[3]</sup>

氯丁橡胶(CR)的主要成分是聚氯代丁二烯,主链上含有不饱和双键,在自由基作用下,接枝物 MMA 变为单体自由基(游离基),通过链转移反应与 CR 接枝共聚,形成复杂

的接枝共聚混合物,导致胶粘剂结构的不对称性和极性增强,从而对 PVC、PU 等材料具有较好的粘接性。

### 1.3 实验过程

将混合溶剂投入四口烧瓶中,加入定量的 CR,浸泡一段时间使其完全溶解,在电动搅拌下,加热升温至一定温度,滴加溶有引发剂(BPO)的 MMA 溶液,反应 3.5~4.0 h 后降温出料。改变各种聚合反应条件,制备出多份接枝聚合氯丁胶液,备用。

### 1.4 性能分析

**固含量:**按 GB/T 2793-1995 标准规定测试;

**粘度:**按 GB/T 2794-1995 标准用旋转粘度计测定胶液的粘度;

**剥离强度:**参照 GB 7126-86 标准,用 W SM-20K 数字式试验机测试(夹角 180°);

**单体接枝率的测定:**将胶液的烘干样置于索氏提取器中,用异丙醇回流提取 8~10 h,烘干,按下式计算:

单体接枝率 = (已接枝单体质量 / CR 质量) × 100%

**聚合物表征:**经抽提后的聚合物采用日本岛津 430 红外光谱仪,溴化钾盐涂膜法进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 接枝聚合物结构分析

接枝聚合物的红外光谱图如图 1 所示,在 1731 cm<sup>-1</sup> 处出现明显的酯羰基吸收峰,在 1242 cm<sup>-1</sup> 和 1268 cm<sup>-1</sup> 处的一对双峰为 PMMA 的特征谱带,在 958~1007 cm<sup>-1</sup> 处 CR 的双键吸收峰明显减弱,这些都表明 CR 与 MMA 发生了接枝共聚。

### 2.2 反应温度的影响

反应温度对胶液的粘度、剥离强度及 MMA 的接枝率的影响见图 2。可见接枝共聚物溶液的粘度、剥离强度、

收稿日期:2005-01-18; 修订日期:2005-06-12

基金项目:河南省科技攻关资助项目(981090221)

作者简介:马小丽(1978-),女,河南唐河人,硕士研究生,主要从事高分子材料研究工作。\*:通讯联系人。

MMA与CR的接枝率等均随反应温度的升高而增加;当温度超过85后,单体接枝率和胶液的粘接力均随温度升高而降低.这是因为温度升高,引发剂的分解速率及自由基的形成速度加快,自由基的浓度及活度相应增加,因而加快了反应速度<sup>[4]</sup>.但若反应温度太高,单体自由基发生均聚反应几率增加,低分子聚合物浓度增大,接枝率减小,溶液粘度上升太高,故剥离强度迅速下降,严重时会使共聚反应失控<sup>[5]</sup>.因此,适宜反应温度以85左右为宜.从图2还可以看出,胶液的粘接强度与MMA在CR上的接枝率的大小基本一致,说明接枝率是影响接枝氯丁胶粘剂粘接性能的重要因素.

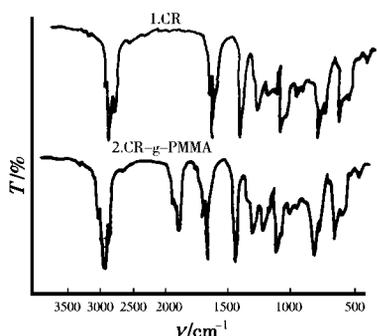


图1 CR-g-PMMA的红外光谱图

Fig 1 The IR spectra of CR-g-PMMA

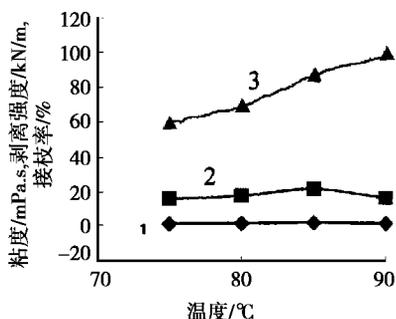


图2 聚合温度与胶液性质的关系

Fig 2 The relationship of reaction temperature and properties of product

1. 剥离强度; 2. 单体接枝率; 3. 粘度

### 2.3 引发剂用量的影响

在反应温度、聚合时间一定的情况下,改变引发剂的用量,发现聚合物胶液的剥离强度和单体的接枝率均随BPO用量的增加而增加,但当BPO用量超过CR质量的1.0%时,它们反而随BPO用量的增加而减少;而胶液的粘度随BPO用量的增大而急剧升高.这是因为随着BPO用量的增大,接枝聚合活性点增多,反应机会增加,使得单体接枝率增大;若BPO用量过大,会使诱导分解加剧,单体聚合度降低,支链长度变短,低分子量的均聚物增多,致使单体的接枝率和胶液的剥离强度均下降,从而影响产物的粘合作用.BPO的用量应控制在CR质量的1.0%左右为宜.

### 2.4 氮气保护的影响

氧的存在对接枝共聚反应有较大影响.实验发现,在空气氛围和用惰性气体(N<sub>2</sub>)部分置换空气及全部置换空气三种状态下,保持其他条件不变,所得胶液的粘度、剥离强度和单体转化率及接枝率均依次提高(见图3).图中纵坐标分别代表三种反应氛围,横坐标各条形长度自下而上分别代表每种操作条件下单体的转化率、接枝率和胶液粘度值.可见,采用第三种方式即氮气完全置换空气条件对接枝聚合有利.这是因为在氧气存在时(大气条件下),易使聚合物主链(CR)氧化断裂,自由基失活,结果反应不彻底,粘度降低,粘接力差;在无氧(一直通N<sub>2</sub>)的情况下,主链(CR)不易断裂,活性自由基浓度高,接枝聚合反应较彻底,单体的接枝率大,胶液的剥离强度高.因此,应在N<sub>2</sub>气保护下进行聚合反应.

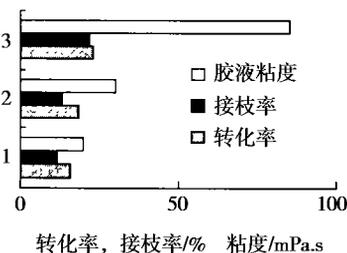


图3 氮气保护对接枝聚合反应的影响

Fig 3 The influence of N<sub>2</sub> concentration to product

1. 空气氛围; 2. 氮气部分置换空气; 3. 氮气氛围

### 2.5 CR/MMA 配比对接液性能的影响

接枝聚合物CR-g-PMMA的主链上既有极性基团又有非极性基团,因而对极性与非极性材料都有较强的粘接力,另外聚合物中的酯基能有效地吸收皮革中迁移出来的酯类增塑剂而长久保持较高的粘接力<sup>[6]</sup>.因此,MMA在CR上的接枝率对产物性能有较大影响.实验表明,在接枝聚合反应中,MMA与CR的质量比对单体接枝率和胶液的性能有很大影响(见表1).当MMA用量较少即MMA/CR比值较小时,单体接枝率低,胶液粘接力小,随着MMA用量的增大,单体接枝率增加,胶液粘接力提高;但当MMA用量过多时,接枝共聚反应速度较慢,接枝率反而降低,胶液被稀释,粘度减小,粘接力下降,可能是由于MMA中的阻聚剂等使自由基失活而造成.若自由基不失活,也会因MMA/CR比值太大均聚反应机会增加,而使得塑料相增加,胶液的脆性变大,粘接强度下降.综合考虑产品的价格与性能等因素,MMA的投料量以CR的60%左右为宜.

表1 CR/MMA的配比对胶液性能的影响

Tab 1 The relationship of the mass ratio of CR/MMA and properties of product

MMA/CR	胶液粘度 /mPa · s	单体接枝率 /%	剥离强度 /kN · m <sup>-1</sup>
47/100	57	20.12	1.9
94/100	43	21.3	2.1
141/100	26	12.45	1.7
188/100	22	9.97	1.6

## 2.6 BPO 和 MMA 加入方式的影响

本实验所用原料均未作去除防老剂和阻聚剂的预处理. 一般说来原料中的阻聚剂、防老剂以及空气中的氧对自由基引发的聚合反应会起阻聚或缓聚作用, 为了破坏 CR 中的防老剂, 消耗系统中的氧和阻聚剂, 使接枝聚合反应能顺利进行, 实验中采取了不同的加料方式, 以考察加料方式对接枝聚合反应的影响 (实验结果见图 4). 图中纵坐标分别代表 4 种加料方式, 横坐标各条形长度自下而上分别代表每种加料方式下的胶液粘度、单体接枝率和 180 剥离强度值. 可见, 采用第四种方式即分批慢慢地滴加溶有 BPO 的 MMA 溶液的加料方式, 所得胶液的接枝率和粘接性能最优.

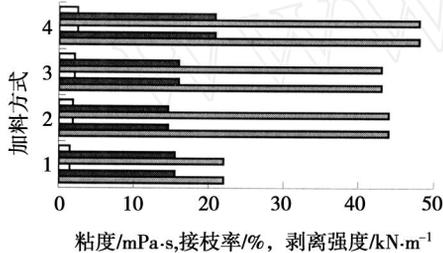


图 4 BPO 和 MMA 添加方式对胶液性能的影响

Fig 4 The relationship of three addition methods about BPO and MMA vs properties of product

1. 一次性加入溶有 BPO 的 MMA 溶液; 2. 一次性加入 BPO, 慢慢滴加 MMA; 3. 缓慢地滴加溶有 BPO 的 MMA 溶液; 4. 分批缓慢地滴加溶有 BPO 的 MMA 溶液

## 2.7 氯丁胶 (CR) 浓度对聚合反应的影响

改变氯丁胶浓度即溶液初始粘度考察其对聚合反应的影响, 实验结果见表 2.

### 参考文献:

- [1] 戴李宗, 周善康. 高性能鞋用胶粘剂研究技术进展 [J]. 精细与专用化学品, 1999, (19): 23-24.
- [2] 邓启明. 鞋用胶粘剂的性能与进展 [J]. 中国胶粘剂, 1995, 4(1): 4-8.
- [3] 杨性坤. 低毒多元接枝氯丁胶的研制 [J]. 化学与粘合, 2000, (3): 119-121.
- [4] 杨性坤. 强力多元接枝氯丁胶的研制 [J]. 信阳师范学院学报 (自然科学版), 1999, 12(3): 330-333.
- [5] 朱 军. 氯丁橡胶和 MMA 的接枝共聚研究 [J]. 粘接, 2002, 23(3): 27-30.
- [6] 戴李宗, 周善康. 不含“三苯”高性能鞋用胶粘剂的研制 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(5): 117-120.
- [7] 马万勇, 张天秀, 赵彦升. 四元接枝氯丁胶粘剂的合成及应用 [J]. 中国皮革, 1999, 28(9): 8-9.

## Synthesis on Graft Copolymerization Adhesive of Neoprene and MMA

MA Xiao-li YANG Xing-kun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

**Abstract:** The bonding performance of adhesives in binary graft modification synthesized by neoprene (CR) and methyl methacrylate (MMA), and the effect on the properties of the graft neoprene adhesive about the copolymerization reaction temperature, the concentration of initiator and MMA, the influx mode of MMA and nitrogen and the concentration of the initial CR were studied. The optimum reaction condition and formulation were acquired.

**Key words:** neoprene adhesive; MMA; graft copolymerization

责任编辑: 张建设

可以看出, 当 CR 在溶液中浓度过低时, 单体 MMA 接枝在 CR 大分子链上的机会较少, 容易产生副反应, 即 MMA 均聚为 PMMA 机会增多, 造成单体接枝率低, 剥离强度小; 反之, CR 浓度升高, 意味着氯丁二烯含量高, 容易促成接枝反应, 单体接枝率增大, 剥离强度上升, 但 CR 浓度过高时, 溶液体系粘度增高, MMA 的运动受阻, 与 CR 接枝机会减少, 自聚反应速度加快, 使其粘度不易控制, 甚至出现爆聚现象, 粘接力下降. 实验表明, 接枝反应前 CR 浓度以 13% 左右为宜.

表 2 CR 浓度对胶液性能的影响

Tab 2 The relationship of the concentration of CR and properties of product

CR 浓度 / %	胶液粘度 / mPa·s	单体接枝率 / %	剥离强度 / kN·m <sup>-1</sup>
10.3	43	16.00	1.8
11.7	230	19.43	2.0
13.0	552	21.50	2.2
14.7	828	20.28	1.9

## 3 结论

MMA 接枝氯丁胶的最佳工艺条件是: 接枝反应温度 85 左右, BPO 加入量为 CR 质量的 1.0%, CR 与 MMA 质量比 1.05 ~ 0.9, CR 浓度为 13% 左右, 分批滴加溶有 BPO 的 MMA 溶液, 在氮气保护条件下反应. 以此工艺制成的接枝氯丁胶单体接枝率大于 21%, 胶液粘度适中, 对多种天然、合成材料均有较高的粘接力, 可满足制鞋业要求. 接枝胶粘剂的粘接强度与单体在 CR 上的接枝率大小相对应.