

胶鞋技术讲座

第 3 讲 原材料(续 一)

赵光贤

(上海市胶鞋研究所 200051)

(接上期)

EVA 树脂在胶鞋中的应用具有不添加增塑剂即有良好的柔软性,不经硫化就有弹性体特征,其边角料可供重复使用,且易着色成鲜艳色彩等特点。EVA 树脂在胶鞋中主要用来制备微孔片材或直接用模型加工成完形发泡底。

(2)高苯乙烯树脂(HS)

HS 是丁二烯和苯乙烯的共聚物。高苯乙烯的溶解度参数为 8.5,与 NR 和 SR 都有较好的共混性,主要用来提高产品硬度、挺性和耐磨性,改善橡胶的加工性,使出型表面光滑,减小收缩。我国鞋业常用的进口高苯乙烯树脂 HS-860(日本端翁公司产品)的基本性能如表 6 所示。

表 6 进口高苯乙烯树脂 HS 860 的基本性能

项 目	指标
苯乙烯/丁二烯并用比	60/40
外观	白色颗粒
溶解度参数	8.5
密度/(Mg·m ⁻³)	1.0
塑化温度/℃	≥70
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	55~70

HS 在全胶鞋鞋面胶中用以提高橡胶挺性;在布面胶鞋中用来提高大底硬度和耐磨性;在合布浆中用来增加帮布挺性。HS 常在出口鞋中使用。

(3)PVC

因 PVC 密度大(1.40 Mg·m⁻³)、塑化温度高(>150℃),与主要胶种的相容性差,在传统胶鞋中不使用,仅在经过改性后作为注塑料或制造仿革底中使用。

(4)高压聚乙烯

高压聚乙烯的结晶度比中、低压聚乙烯低,软化点也相对较低(105~108℃),与橡胶的加工条件较为接近,可在经过改装的开炼机上加

工。

高压聚乙烯在胶鞋中的应用一是作为改性成分提高橡胶的硬度和挺性,其掺用比例控制在 30%以下;二是与 EVA 和 NR 三元共混,制造橡塑鞋类的内底。

(5)改性低分子聚乙烯

改性低分子聚乙烯是聚乙烯合成中聚合度较低、相对分子质量为 1 000~3 000 的副产物,其性能和高分子聚乙烯有相同之处(如非极性、柔顺),但也有不同的一面,即经过表观改性后,低分子聚乙烯可与各类橡胶(从极性到非极性)、各类表面性质不同(从亲水性到疏水性)的配合剂具有很好的相容性,达到良好的互分散。

另外,改性低分子聚乙烯由于相对分子质量小,一般在 50~60℃下就能与橡胶混为一体,而不会像其它树脂,必须在高温条件下才能与橡胶共混,也无需增添高温炼胶设备,大大简化了工艺。改性低分子聚乙烯对压延出型很有利,出片平整、光滑、花纹清晰、脱模容易、废边损失小,是一种良好的加工助剂。

在胶鞋生产中,改性低分子聚乙烯可替代生胶,替代量以不超过 10 份为宜,或作为加工助剂使用,用量以不超过 5 份为宜。

(6)无规立构聚丙烯(APP)

APP 是结晶度很低的非晶态聚丙烯,能有效地改善橡胶流动性,降低加工生热,促进配合剂在生胶中的分散,其作用和改性低分子聚乙烯大致相同。据使用单位介绍,APP 对克服 BR 脱辊倾向特别有效,还能明显减小挤出膨胀。理想的使用方式是与 NR 和 BR 组成三元并用体系,其中 NR 占 70%,BR 占 20%,APP 占 10%。

3 胶鞋用助剂

胶鞋用原材料除使用生胶、树脂外,还需加

入各类助剂,以提高物理性能、改进操作及降低成本。鞋用助剂应满足以下要求:①纯度高;②含水率 $\leq 1\%$,以防止结团及胶层起泡、脱层;③分散性良好,细度达到规定目数;④与橡胶有良好的浸润性;⑤无毒、安全、不易挥发;⑥货源充足。此外,还要满足无色泽污染、进入橡胶后不泛色、不喷霜、不污染帮布、相对密度小及有利于胶鞋的轻量化等胶鞋的专用要求。

3.1 胶鞋用助剂的发展趋势

鞋用化工助剂的发展应顺应制鞋技术的改进及助剂自身的技术进步,大致可归纳如下。

(1)复配

通过几种配合剂定比的复配,以混合物形式提供,发挥几种同类配合剂的协同效应。

(2)多功能化

通过引入不同基团,使配合剂的分子结构变化、改性(如补强、增粘、抗氧化等),从而达到一种助剂兼具多种功能。

(3)表面活化

对惰性表面的配合剂作活化处理,提高其反应活性。

(4)粒子细微化和造粒

粒子越细,在橡胶中的分散和补强效果越

好。经过造粒后的超细配合剂在加工中不易飞扬,且进入橡胶后仍能达到原有细度。

3.2 各类胶鞋用助剂

3.2.1 硫化剂

(1)硫黄

硫黄是胶鞋中应用范围最广、用量最大的传统品种,其用量在 NR 中不超过 2.5 份,在 SR 中不超过 2 份。因硫黄易结团,用前最好过筛,并提倡在热炼中添加。

(2)硫化剂 DCP

硫化剂 DCP 是过氧化物类硫化剂,所得硫化胶耐热老化性好,压缩永久变形小,多用于橡塑鞋的 EVA 微孔片材中,其用量为 EVA 用量的 1.25%。

3.2.2 硫化促进剂

传统(热硫化)胶鞋中常用的硫化促进剂品种有噻唑类的 M 和 DM,胍类的 D,次磺酰胺类的 CZ 以及秋兰姆类中的 TMTD,其中以噻唑类为主。噻唑类促进剂有较好的硫化平坦性,较全面的力学性能,适合胶鞋硫化周期跨度大、返回胶多的特点。

胶鞋常用促进剂的应用范围及用量如表 7 所示。

表 7 胶鞋常用硫化促进剂

品 名	类 别	化学名称	性能指标	应用状况
促进剂 M	噻唑	2-巯基苯并噻唑	临界温度 125 ℃ 相对密度 1.42 熔点 180.2~181.7 ℃	应用广泛,一般与促进剂 DM、D 或 TMTD 并用。作为主促进剂时用量为 0.5~1.5 份
促进剂 DM	噻唑	二硫化二苯并噻唑	临界温度 130 ℃ 相对密度 1.50 熔点 ≥ 155 ℃	常作为主促进剂使用,为弥补其硫化速度较慢可与促进剂 M、D 或 TMTD 等并用;抗焦烧性能好。作为主促进剂用量为 1~2 份
促进剂 D	胍	二苯胍	临界温度 141 ℃ 相对密度 1.13~1.19 熔点 ≥ 124 ℃ 加热减量 $\leq 0.2\%$ 灰分质量分数 ≤ 0.002	有污染,近年用量逐渐减小,被促进剂 M、TMTD 等替代,用量为 0.2~0.5 份
促进剂 CZ	次磺酰胺	N-环己基-2-苯并噻唑基次磺酰胺	熔点 ≥ 94 ℃ 相对密度 1.31~1.34	随着 SR 应用范围扩大及成型温度提高,有扩大应用之势,用量为 0.5~1.5 份
促进剂 TMTD	秋兰姆	二硫化四甲基秋兰姆	临界温度 100 ℃ 相对密度 1.29 熔点 136~145 ℃	临界温度低、易焦烧,只用作副促进剂。多用于模压底、海绵中底及乳胶浆等。模压底用量为 0.4 份,海绵底为 1.0 份,乳胶浆为 0.5~0.6 份

(未完待续)