

鞋用胶粘剂介绍

赵光贤

(上海市化学化工学会 200020)

王余珠 虞翔

(上海天利树脂有限公司 201807)

摘要 介绍上海天利树脂有限公司鞋用胶粘剂的品种、性能及应用情况。

关键词 胶鞋, 胶粘剂, 处理剂, 固化剂

广义地说, 鞋用胶粘剂包括胶粘剂本身与之配套的处理剂和固化剂。要实现大生产, 达到良好的粘合效果, 这三者缺一不可。

上海天利树脂有限公司成立于 1993 年, 配备有生产胶粘剂的各种设备, 包括合成、制浆、罐装和检测等整套装置, 并不断从国外引进软件技术和关键原料。该公司从鞋业多品种的实际出发, 实现了鞋用胶粘剂的系列化。现生产的胶粘剂分聚氨酯(PU)胶粘剂、氯丁橡胶(CR)和接枝氯丁橡胶[在 CR 或 CR/热塑性 SBS 树脂并用体系上接枝聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 表示为 CR/PMMA 或 CR/SBS/PMMA]胶粘剂三大系列, 共 14 个品种(每个系列根据其粘度、色泽、初粘性和成膜速度的不同, 分成若干品种, 其中, PU 系列有 3 种, CR 系列有 4 种, CR/PMMA 或 CR/SBS/PMMA 系列有 7 个品种); 处理剂有 7 个品种; 固化剂有 3 个品种; 及整理剂有 2 个品种。

1 鞋用胶粘剂的选用

鞋用胶粘剂按其用途, 可分为热硫化胶粘剂和冷粘胶粘剂。前者有乳胶浆和溶剂胶浆两类, 多为鞋厂自制; 后者以商品形式提供。上海天利树脂有限公司专门生产冷粘胶粘剂及与之配套的处理剂和固化剂。

1.1 胶粘剂的选用匹配性

鞋用胶粘剂和其它胶粘剂一样, 有较强

的选择匹配要求。其匹配性主要有两个方面。

(1) 胶粘剂与被粘材料匹配

胶粘剂与被粘材料的匹配是建立在异种材料极性相近、相容性良好及表面亲合基础上的。常用鞋料的胶粘剂选择可参考表 1。

表 1 鞋用材料与胶粘剂的选用参考

鞋用材料	胶粘剂
天然皮革、橡胶、织物	CR 胶粘剂
PU 革, PU 底	PU 胶粘剂
PVC 革	CR/PMMA 二元接枝胶粘剂
SBS 树脂底	CR/SBS/PMMA 三元接枝 胶粘剂, PU 胶粘剂
EVA 微孔底材	CR/PMMA 二元接枝胶粘剂

(2) 胶粘剂与处理剂匹配

除了棉布、皮革、纸板等材料可用 CR 胶粘剂直接粘合外, 大部分鞋用材料之间的粘合还得使用处理剂。处理剂涂刷在被粘表面后形成底涂层, 在被粘部件与胶粘剂之间起到中介过渡作用。因此, 处理剂必须和被粘部件有良好的亲合性, 有时还直接参与粘合化学反应, 增进粘合力。

处理剂分不含固体物和含固体物两类。前者作用比较单纯, 用来清洗被粘物表面的油脂、增塑剂; 后者则作为过渡层与被粘材料及胶粘剂起化学反应。

处理剂品种繁多, 对被粘材料与胶粘剂有很强的选择性(一种处理剂往往只对一种

被粘材料有效),选用时可向胶粘剂提供单位咨询,以免误用而无效。

1.2 胶粘剂的性能要求

对鞋用胶粘剂的使用和加工性能要求如下:

(1) 粘合界面具有良好的柔性和韧性,并有耐水、耐候和耐油等特性。

(2) 对被粘材料迁移出来的增塑剂有一定抗御能力。

(3) 不变色、不泛黄。

(4) 贮存稳定性好。

(5) 有良好的施工性能,即易涂刷、不曳丝、不挂胶、初粘力高、快干和粘性保持期长。

(6) 毒性小。

2 上海天利树脂有限公司产品介绍

2.1 胶粘剂

2.1.1 PU 胶粘剂

PU 胶粘剂具有初粘性高、不变黄、快干及适用面广等特点,是今后鞋用胶粘剂的发展方向,也是该公司的主要产品。

该公司的 PU 胶粘剂采用美国 Morton 公司的聚酯型 PU 为原料,以甲乙酮和丙酮作溶剂,质量稳定,粘合强度高于 $50\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该系列胶粘剂的品种见表 2。

表 2 上海天利树脂有限公司鞋用 PU 胶粘剂品种一览表

编号	外观	粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$	粘合对象	特征
TL-1011	无色、透明粘液	1.8 ± 0.2	PVC 革, PU 革 SBS 底等	能有效防止增塑剂迁移, 初粘力高, 适用面广
TL-1012	无色、透明粘液	1.4 ± 0.2	PU 革、PVC 革、PU 底, 硬质 PVC 底	操作性好, 初粘力高, 消耗低
TL-1013	无色、半透明粘液	1.6 ± 0.2	PU 革、PVC 革、PU 底, 硬质 PVC 底	初粘力高, 粘性保持时间长, 操作性好
TL-1014	乳白色液体	2.4 ± 0.2	橡胶, EVA 底, 天然皮革, PVC 等	抗变黄, 粘性强, 适用于白色、浅色运动鞋

注: 固化条件: 第一涂 $50-60^\circ\text{C} \times 5\text{min}$, 第二涂 $70-80^\circ\text{C} \times 3\text{min}$ 。

2.1.2 CR 胶粘剂

CR 胶粘剂是传统的鞋用胶粘剂, 其粘合对象广, 粘性较好, 粘合强度高于 $48\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该系列胶粘剂的品种见表 3。

表 3 上海天利树脂有限公司鞋用 CR 胶粘剂品种一览表

编号	外观	粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$	特性
TL-1031	淡黄色粘液	3.0 ± 0.5	初粘力高, 粘性保持时间长, 操作性好
TL-1032	黄褐色粘液	5.0 ± 0.5	耐热, 耐弯曲, 粘性保持时间长, 操作性好
TL-1033	乳白色粘液	2.5 ± 0.5	抗变黄, 适用于白色鞋类

注: 粘合对象: 金属, 橡胶, 木材, 麻布, 层压板, EVA 底板; 固化条件: 第一涂 室温 $\times (15-20)\text{min}$; 第二涂 $60^\circ\text{C} \times (6-10)\text{min}$ 。

2.1.3 CR/PMMA 或 CR/SBS/PMMA 胶粘剂

在 CR 或 CR/SBS 主链上接上 PMMA 支链而成的 CR/PMMA 或 CR/SBS/PMMA 接枝胶粘剂与 CR 胶粘剂相比, 具有以下优点:

(1) 由于引入 PMMA 支链而加强了分子极性, 胶粘剂对含油脂较多的制鞋材料如 PVC 革、牛皮、羊皮、PU 革等具有很强的粘性, (粘合强度高达 $46\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

(2) PMMA 的甲酯基能与 PVC 中的酯类增塑剂进行酯交换, 生成能溶于橡胶等聚合物的高级聚酯, 从而降低增塑剂的喷出。

(3) 适用于 PVC、改性 PVC、EVA 底、PU、尼龙及 SBS 底等鞋用材料。

该公司生产的 CR/PMMA 或 CR/SBS/

表4 上海天利树脂有限公司鞋用CR/PMMA 或 CR/SBS/PMMA 胶粘剂一览表

编号	外观	粘度, Pa·s	粘合对象	特 性
TL-1021	白色粘稠液体	2.3±0.3	橡胶, EVA, PVC, 尼龙布, 天然皮革	初粘力和终粘力高, 抗变黄, 适用于白色鞋类
TL-1022	淡黄色透明液体	2.3±0.3	橡胶, 天然皮革, SBS 底, PU	初粘力和终粘力高, 抗变黄, 适用于白色鞋类
TL-1023	淡黄色透明液体	2.8±0.3	橡胶, 天然皮革	初粘力高, 耐热, 耐水, 不曳丝
TL-1024	淡黄色透明液体	2.8±0.3	橡胶, 人造革, 天然皮革, 尼龙布	色浅, 抗变黄
TL-1025	白色粘稠液体	2.6±0.2	橡胶, 人造革, 天然皮革, 尼龙布	适用于白色鞋类
TL-1026	淡黄色透明液体	2.8±0.3	橡胶, 人造丝, 天然皮革, 尼龙布	抗变黄, 稳定性好, 操作性好
TL-1027	淡黄色透明液体	1.0±0.2	人造革, ABS	快干, 无需加热

注: TL-1021—1026 固化条件: 第一涂 室温×(10—20)min, 第二涂 55℃×(5—7)min; TL-1027 固化条件: 室温×(3—4)min。

表5 上海天利树脂有限公司鞋用处理剂一览表

编号	外观	粘合对象	干燥条件	特点
TL-10R	浅黄色透明液体	橡胶	60℃×2—5min	—
TL-10E	乳白色液体	EVA 微孔底材	60℃×2—3min	—
TL-10PA	无色透明液体	PVC, PU, 橡胶	室温×2—3min	去油污, 增进粘性
TL-10P	微黄色液体	PVC, PU	室温×3—5min	防止增塑剂迁移
TL-10T	微黄色液体	SBS, 橡胶	60℃×4—5min	—
TL-10RB	A 组分无色透明液体, B 组分白色粉末	SBS, 橡胶	65℃×3—5min	双组分
TL-10L	浅黄色透明液体	天然皮革	60℃×3—5min	—

注: TL-D10PA, TL-10RB 处理剂匹配 PU 胶粘剂, TL-10P 匹配 CR/PMMA 或 CR/SBS/PMMA 胶粘剂。

PMMA 胶粘剂品种见表4。

2.2 处理剂

上海天利树脂有限公司生产7个品种的处理剂, 能完全满足常用鞋料的处理需要。处理剂专用性强, 使用时应注意这一点。

2.3 固化剂

上海天利树脂有限公司的固化剂有3个品种, 均为德国拜耳公司的原装品。该固化剂都是带多个(3—4个)异氰酸根活性基团的化合物与有机溶剂组成的溶液, 在加热或室温下能有效交联。该固化剂是与该公司的三个系列胶粘剂配套使用的, 都具有色浅、不变色、不污染的优点, 其品种见表6。

表6 上海天利树脂有限公司鞋用固化剂一览表

编号	外观	应用范围
KX	淡黄色透明液体	PC 胶粘剂
RFE	淡色透明液体	RC/PMMA 或 RC/SBS/PMMA 胶粘剂
RC	无色透明液体	PU 胶粘剂

注: 固化剂添加量一般为胶粘剂的3%—5%。

3 胶粘剂的使用要点

使用上海天利树脂有限公司的胶粘剂应注意以下几点:

- (1) 不同胶粘剂要和特定处理剂匹配。
- (2) 被粘材料涂处理剂后必须充分干燥才能涂胶粘剂。
- (3) 涂处理剂应做到无漏涂处。
- (4) 表面多孔的被粘材料应选用固体含量较高的胶粘剂。
- (5) 涂胶粘剂时应力求均匀, 避免厚薄不一或缺胶, 第一层胶粘剂干后才能涂第二层胶粘剂。

(6) 固化剂的添加量一般是胶粘剂用量的3%—5%, 遇到雨天或湿度较高时, 应酌量增加。添加固化剂后的胶粘剂要在4h内用完。

(7) 被粘材料贴合必须在粘性保持时间内完成, 贴合压力应高于 $4.9 \times 10^5 \text{ Pa}$, 保压时间应在7s以上。

(下转第554页)

后用 400mm×400mm 小平板硫化机模压连续硫化定型,再以硫化罐二次硫化。

由于小平板硫化机没有锅头冷却设施,为使产品整体光滑平整,对硫化接头部位的冷却问题只有在模具上加以考虑。模具设计为长条形,其长度要超出平板长度 150—200mm,并在长出部分的上模之上和下模之下,分别焊接上蛇形金属管,在硫化时通入冷却水,使模具突出部位的前端(即远离热板的一端)100mm 左右的温度不超过 100℃,这样就可以很好地解决硫化接头部位问题。芯模的定位采用挤出半成品胶料定位,芯模要比模腔长 100mm 左右。

为了实现连续硫化,保证硫化接头良好、芯模定位准确,我们专门设计了挤出口型,将胶料挤出成型后再装模硫化。挤出的半成品圆管部分,需用剪刀剪开一条缝隙,以便抽出模芯。为了解决人工剪缝增大工人劳动强度的问题,我们在挤出口型的芯型前端加上一个小螺钉,将一根细钢丝的一端压住,拉紧后将另一头固定在外挤出机头的外部,使细钢丝也成为挤出口型的一部分,如图 2 所示。

试验证明,采用这种方法挤出的半成品,其圆管部分缝隙开口良好,不需再用剪刀剪开,大大降低了工人的劳动强度。由于硫化时整根半成品不能剪断,且芯模的定位要靠成型后的半成品胶料来完成,因此挤出半成品的长度要略长于成品长度。圆管部分壁厚要均匀,其厚度偏差不得超过 0.3mm。半成品单位长度的重量要控制在成品单位长度重量的 1.05—1.15 倍,否则,装胶量过大,合模加

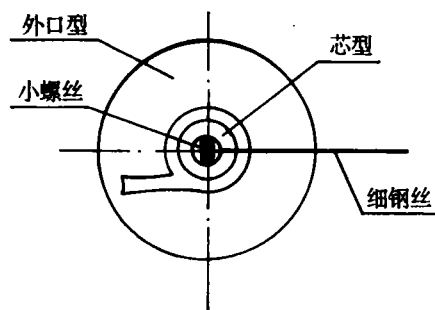


图 2 挤出圆管切缝装置

压时挤出的胶料过多,会使半成品变形,造成硫化接头不好,且芯模定位不准,偏差过大。

硫化时,将上模固定在上热板上,下模固定在下热板上,以便于操作(下机台时,模具可以自动打开)。由于胶料中的氯丁橡胶和氯化聚乙烯在加热硫化过程中产生的 HCl 对模具有腐蚀作用,影响产品外观质量,因此硫化时必须使用脱模剂,一般以用汽油稀释的硅油较好。为了避免产品硫化接头处易产生压痕,装芯模时,要使其前端(即硫化后的一端)长出模腔 60—100mm,而且模腔两端的拐角部位要加工成圆弧形;芯模前端的圆角要小些,而后端的圆角要大些。

二次硫化时,要将产品盘好,并排放托在托盘上,不能相互挤压,以免造成变形。

4 结语

采用以上工艺生产的“P”型阻燃密封条,各项性能均达到指标要求,而且经用户使用证明,完全起到了密封、隔爆的作用。

收稿日期 1993-11-25

(上接第549页)

(8)涂刷完毕后,各种用具要用溶剂清洗(CR/PMMA 或 CR/SBS/PMMA 胶粘剂用甲苯清洗,PU 胶粘剂用甲乙酮清洗)。

4 结语

胶粘剂的选用和性能是鞋生产的关键性

技术问题。上海天利树脂有限公司的胶粘剂及与之配套的处理剂和固化剂,无论从品种还是性能上都能满足常用鞋料的需要,可广泛地推广使用。

收稿日期 1994-06-16