

皮帮热硫化胶鞋的研制

黄志杰 翁晨瑜 韩 阳

(浙江正益企业集团公司 325028)

摘要 以真皮作鞋帮面,透明橡胶作大底,三合底作中底,橡胶作围条,采用热硫化扳帮无露浆围条成型工艺研制皮帮热硫化胶鞋,讨论了胶粘剂、处理剂、干燥条件、固化剂用量、压合条件、硫化条件等因素对粘合强度的影响。列出了胶鞋各部件的配方及炼胶、出型、制鞋、制浆、成型和硫化工艺流程。

关键词 皮帮热硫化胶鞋,无露浆围条成型,处理剂

皮帮热硫化胶鞋是新出现的一个鞋类品种,它融胶鞋的合适轻便和皮鞋的透气耐穿于一身,是当今世界上深受欢迎的鞋类新品种,具有广阔的市场,出口前景十分看好。

此鞋帮面采用真皮,大底一般用透明橡胶底,中底是三合底,围条用橡胶围条,采用热硫化扳帮无露浆围条成型工艺成型,是目前热硫化胶鞋中最高档的品种。

我公司从1993年下半年开始研制皮帮热硫化胶鞋,1994年投产,现已批量生产,产品出口美国。本文介绍皮帮热硫化胶鞋的研制情况。

1 实验

1.1 配方设计

为了保证帮面牛皮纤维在硫化条件下不受损,采用低温硫化工艺,故橡胶部件配方采用高促进剂硫化体系。各部件胶料的配方如下:

(1)透明底。NR 52, SBR 48, 碳酸锌 7.5, 硫黄 2.3, 促进剂 4.4, 防老剂 1.5, 硬脂酸 2, 白机油 10, 二甘醇 5, 白炭黑 59, 着色剂 0.05。

(2)白围条。NR 70, SBR 30, 氧化锌 5.5, 硫黄 2.3, 促进剂 3.5, 防老剂 1.5, 硬脂酸 2, 石蜡 1, RX-80 树脂 2, 白炭黑 25, 二甘醇 2.5, 钛白粉 30, 填料 87, 群青 1。

(3)主跟皮。NR 60, SBR 20, 高苯乙稀树脂 20, 氧化锌 5, 硫黄 3.5, 促进剂 3.3, 防老剂 1.8, 硬脂酸 3.5, 白油膏 0.9, 白炭黑 55, 二甘醇 5, 水杨酸 0.2, 填料 160。

胶粘剂使用情况如下:鞋边浆采用氯丁胶浆,围条浆采用接枝型氯丁胶浆,大底浆采用氯丁胶浆与透明天然胶浆混合浆,皮面处理剂采用PU处理剂,大底边缘处理剂采用橡胶处理剂。

1.2 工艺设计

因橡胶部件配方采用高促进剂硫化体系,胶料易焦烧,所以炼胶和出型时,必须十分注意预防焦烧。

1.2.1 炼胶工艺

(1)大底和白围条。NR 塑炼→SBR 合炼→加细料→加中料→加大料→翻炼→捣胶→出片→加硫→翻炼→打三角包→出片。

(2)主跟皮。高苯乙烯树脂+SBR 高温塑炼后与塑炼后的NR合炼→加细料→加中料→加大料→加硫→翻炼→打三角包→出片。

(3)胶浆用CR胶料。CR在1mm辊距下薄通20次→放大辊距→加树脂→加防老剂→加氧化镁→加白炭黑→加氧化锌→翻炼→打三角包→出片。

1.2.2 出型工艺

(1)透明底。热炼→出型→冷却收缩→裁

断→堆放→冲切→存放。要求花纹清晰,无气泡、冷纹,边缘整齐,不收缩。

(2)围条。热炼→成型→冷却→裁断→堆放→分条。要求花纹清晰,无气泡、冷纹,宽度一致,边缘整齐,不弯曲生角。

(3)主跟皮。热炼→出片→冲切贴合。

1.2.3 制帮工艺

选皮→裁断→帮片检验→批皮→做帮→缝帮→检验。

1.2.4 制浆工艺

将CR胶片剪切成细小条后称重,按混炼胶:溶剂=1:3的重量比,将混炼胶和溶剂放入打浆桶中,连续搅拌12h,搅拌至10h时翻浆一次,翻浆量为30%。为了降低甲苯毒性,并使溶剂成本降低,溶剂采用混合溶剂。

1.2.5 成型工艺

钉中底→中底、鞋帮刷绷帮浆→烘干→绷前帮→绷中帮→绷后帮→打帮衬→鞋边起毛→垫心刷汽油浆→贴垫心→大底刷大底浆→鞋帮刷处理剂→刷鞋边浆→烘干→贴大底→大底边刷橡胶处理剂→围条刷围条浆→干燥→贴围条→压合→整理→检验→挂鞋。

成型实行流水线操作,采用机器绷帮。围条贴合采用无露浆工艺。该工艺与一般成型工艺的不同之处在于帮面贴围条处不刷浆,只刷处理剂,围条贴合面刷围条浆,然后贴合成型。

1.2.6 硫化工艺

采用低温硫化工艺。硫化温度为 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$,内压为0.35—0.40MPa,进罐温度为 $(90\pm 2)^{\circ}\text{C}$,升温时间为20s(升至 110°C),保温时间为40s[温度为 $(110\pm 2)^{\circ}\text{C}$]。

2 结果与讨论

在解决了配方和工艺问题之后,皮帮热硫化胶鞋最关键的技术问题是实行无露浆工艺后胶部件(围条大底)同皮帮面的粘合问题。影响粘合的因素较多,主要有粘合剂的品

种、处理剂的类型、固化剂的品种及用量、干燥条件、压合条件、围条大底配合等。

2.1 胶粘剂的品种对粘强度的影响

皮帮热硫化胶鞋的帮面采用的是白色PU二榔皮。由于PU二榔皮是极性物,它与橡胶的粘合必须采用极性胶粘剂,故我们选择CR胶粘剂。PU二榔皮表面是PU膜,考虑到采用无露浆工艺时围条贴合处的PU膜不能打磨,为防止增塑剂迁移,围条浆选择接枝型CR胶粘剂。鞋边浆用于帮脚与大底的粘合,考虑成本因素,选择自制的CR胶浆。用于透明橡胶底与鞋边浆粘合的大底浆则采用CR与NR透明浆混合的双组分胶浆。实验表明,胶粘剂品种选择不当将严重影响粘合效果。

鞋边浆采用CR胶浆时,鞋边刷浆粘合的部位必须起毛,去掉PU膜,否则二层皮与透明底的粘合强度很低(仅为 $1.3\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$,而起毛后的粘合强度为 $3.7\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)。

2.2 表面处理对粘强度的影响

处理剂对粘合效果影响很大。处理剂主要有三个方面的作用,一是清洁、脱油脂,增进湿润效果;二是改变材质表面组织;三是防止增塑剂迁移。为了提高粘合强度,应根据帮面材质选用适当的处理剂。实验表明,刷PU处理剂时围条与帮面的粘合强度为 $4.2\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$,而不刷处理剂时仅为 $1.1\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

另外,处理剂选择错误或处理不当,胶粘剂也无法发挥其粘合效果。对于PU移膜革,宜选用PU处理剂;已刷围条浆的围条同透明底粘合成型时,透明底的粘合界面宜用橡胶处理剂作表面处理;已起毛的二层皮宜选用真皮处理剂,不可混淆。该处理的部位要处理完全,不可遗漏。

2.3 干燥条件对粘强度的影响

刷处理剂和胶粘剂后,必须经过适度的干燥才能获得良好的粘合效果。

刷处理剂后,须自然晾干至稍有处理剂痕迹时再上胶,不能太湿,否则处理剂被胶粘

剂再溶解的机会增大,从而导致处理效果降低。但晾干时间也不宜太过,否则会重新吸收空气中灰尘、水分、油脂或其它污染物,影响粘合效果。

上胶后,一般采用自然干燥,干燥程度要严格掌握,以似干而有明显粘手感为准,不能太湿或太干。太湿,会造成初始粘合强度差,易移位,并残留部分溶剂,使结晶固化慢,硫化时易产生气泡,胶层呈海绵状;太干,则胶层流动性、渗透性和湿润力差,粘合强度低。

为了增加粘性,围条胶浆一般要加热,使胶粘剂热活化。但加热温度不能太高,否则活化过度,初始粘合强度也低,而且会使增塑剂迁移严重。一般加热温度以 60—80℃ 为宜。

2.4 固化剂用量对粘合强度的影响

固化剂的作用主要是使胶粘剂分子形成交联,提高胶粘剂内聚力与耐热性,加固剂剂有助于提高粘合强度。其用量一般为胶粘剂用量的 3%—5%,在湿度较大的场合,应酌量增加。

实验表明,围条浆中不加固化剂时,热硫化后围条与帮面的粘合强度可达要求($4.0\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$),但加固化剂后,粘合强度提高(达 $4.5\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)。

2.5 压合条件对粘合强度的影响

压合压力和稳压时间对粘合强度的影响也较大。粘合强度随压合压力增大和稳压时间延长而提高。压力不足、时间太短,不利于胶层流动和渗透,造成接触面贴合不完全和接触面减少。但考虑围条变形和生产效率,稳压时间不能过长,我们规定压合压力为

0.4—1.5MPa,稳压时间为 3—5s。

2.6 围条和透明底配方对粘合强度的影响

围条和透明底配方中掺用 SR 和白炭黑等材料后能提高胶料挺性,使花纹清晰,但如果硬度过大,则会使粘合强度降低,脱胶现象增加。

2.7 胶浆层厚度对粘合强度的影响

在一定厚度范围内,粘合强度与胶浆层厚度成正比,超过此范围,则反而下降。据报道,对于不起毛的 PU 二层皮,胶浆层厚度以 0.1—0.2mm 为宜,所以围条浆应刷一次浆,鞋边浆应刷二次浆,实验结果证明其效果理想。

2.8 硫化条件对粘合强度的影响

胶层中若留有一定数量的溶剂,则当硫化温度升高时,便汽化为气体,如果硫化时没有足够的内压,就会产生气泡,使胶层呈海绵状,严重影响粘合力。实验证明:当内压低于 0.35MPa 时,有此情况发生;当内压提高至 0.4MPa 左右时,此现象基本消失。

3 结语

皮帮热硫化胶鞋具有皮鞋工艺和热硫化胶鞋工艺的双重特点,属高档胶鞋品种。研制此鞋的关键技术是配方工艺设计和皮帮无露浆围条热硫化贴合。正确选择胶粘剂和处理剂、适当的干燥条件、适量的固化剂、足够的压合压力和时间,是确保胶部件与皮帮成功贴合的重要因素。

收稿日期 1996-03-15

郑州第二橡胶厂防水卷材赢得市场

改革开放的深入带来了建筑行业的蓬勃发展,郑州第二橡胶厂不失时机地组织科技人员瞄准建筑防水材料急需更新换代这一市场需求,与化工部北京橡胶工业研究设计院合作开发出新型防水建筑材料。现已开发的防水卷材有 1.0, 1.2 和 1.5mm 等多种规格,

系采用 EPDM、IIR 和氯化聚乙烯等高分子弹性体制造,该厂同时还生产了粘接材料如粘合剂、嵌缝胶、密封胶、胶粘带等。

该厂生产的防水卷材已在郑州地区广泛使用,在北京地区也推广应用,已引起越来越多的建筑单位的兴趣。

(本刊讯)