胶鞋技术讲座

第3讲 原材料

赵光贤

(上海市胶鞋研究所 200051)

胶鞋是多部件复合制品,除了使用橡胶、助剂和织物外,还使用金属、塑料等辅助材料作为装饰件,涉及的材料品种很多。随着新工艺的出现及材料科学的发展,许多新材料也相应地加入到鞋用行列。

1 橡胶

橡胶是胶鞋胶制部件的主体材料,各部件因功能不同,含胶率为5%~70%。橡胶可使各胶制部件具有高弹性、小变形、低延伸、抗疲劳、抗屈挠、耐磨蚀等性能。橡胶还有良好的密封作用,使胶鞋防水、防漏,但也使鞋腔的热量、汗水、异味难以散发,是造成“闷、潮、臭”的主要原因。

胶鞋中应用的胶种以通用型NR、SBR和BR为主,也少量使用CR和NBR,其中CR用于制作胶浆,NBR则用于耐油鞋(靴)。此外,胶鞋还大量使用再生胶、胶粉等以废胶为基础的再生材料。

1.1 NR

我国胶鞋制造中广泛应用NR,用量约占胶鞋总耗胶量的70%。不同等级的NR在我国胶鞋中均有应用,其中低号胶、乳清胶用于制作要求较低的鞋部件(如中底、后跟等);白绉胶则多用于制作高档白色、浅色鞋。但近年逐渐被色浅、透明度高的合成橡胶(如非污染型乳聚丁苯橡胶及溶聚丁苯橡胶)所替代。

NR有很理想的加工性能,但也并非完美无缺。大部分NR(恒粘度和低粘度标准胶除外)都要经过塑炼,且硫化时易过硫。

1.2 SR

我国胶鞋生产中SR使用比例普遍低于国外。国产布面胶鞋的SR平均使用率为20%~30%,胶面胶鞋为0%~20%,而国外分别为70%~100%和30%~40%。存在这种明显差

距的主要原因是:

(1)历史因素。我国在20年代初就开始胶鞋的开发,但当时SR尚在萌芽阶段,因此奠定了我国胶鞋制造主要以NR为主的格局。

(2)经济因素。解放初,SR依赖进口,其价格有较长一段时间高于NR,从成本考虑,NR用量较大。但近年国产SR已形成规模,价差已不复存在,这个因素也就不起作用了。

(3)工艺因素。胶鞋制造工艺以粘贴为主,加工的顺利与否很大程度上取决于粘合的难易程度和尺寸稳定性,且尺寸稳定性是决定部件间的匹配与外形美观的重要因素。

(4)原材料配套因素。由于分子结构上的差异,SR在某些方面不如NR,但可以通过配方调整来解决,这就涉及到某些助剂的配套问题。因有些助剂尚未国产化或虽有供应,但价格过高,阻碍了SR的扩大应用。

(5)认识因素。往往看到了SR的加工性不如NR的一面,却忽视了它有利的一面。例如,SR的生胶粘度稳定且易控制、无需单独塑炼,从而简化了工序,又节省能耗。有些特种合成橡胶具备NR所没有的特性,满足了特种胶鞋(如耐油丁腈胶鞋)之需。

扩大SR使用比例是今后胶鞋生产的发展趋势,这对于节省外汇、减少因种植NR而占用农田都是有利的。以下是几种SR在胶鞋中的应情况。

1.2.1 IR

IR的化学结构和NR相同,具有与NR相同的优点,杂质少、透明度高、相对分子质量小且分布合理,无需塑炼而有良好的流动性和粘着性,非常适合胶鞋成型操作的需要,特别适合作无浆围条的背衬。

1.2.2 乳聚丁苯橡胶(E-SBR)

我国胶鞋业所用的E-SBR居各种合成橡

胶的首位。E-SBR 的生胶粘度适中, 无需单独塑炼, 且与 NR 有较好的共混性能。缺点是自粘性差、收缩变形大, 成型尺寸也难控制, 给手工成型带来一定困难, 但可通过与 NR 并用或添加增粘剂的方法解决。

1.2.3 溶聚丁苯橡胶(S-SBR)

由于合成工艺不同, S-SBR 的透明度、弹性均较好, 收缩变形也小于 E-SBR, 适合贴合成型及制造透明或浅色部件。燕山石化公司生产的 S-SBR2305 的各项性能均不逊于进口同类产品 and 国产 E-SBR(见表 1)。

表 1 燕山 S-SBR2305 与国产 E-SBR1502 及日本 S-SBR2003 的性能对比

项 目	胶 种		
	燕山 S-SBR2305	日本 Tufdene 2003	国产 E-SBR1502
硫化时间(145 °C)/min	50	50	50
邵尔 A 型硬度/度	72	76	68
拉伸强度/MPa	24.0	18.4	20.2
300%定伸应力/MPa	17.7	13.6	15.5
扯断伸长率/%	380	430	374
扯断永久变形/%	10	9	4
密度/(Mg·m ⁻³)	1.15	1.15	1.14

S-SBR 具有门尼粘度适当、不经塑炼、抗焦烧性能好、可与其它胶种以任意比例共混及弹性与抗屈挠性能优越等优点。

1.2.4 BR

BR 在我国胶鞋中的应用历史较长, 也较成熟, 所具有的无色透明、耐磨的特点都适合于制作胶鞋, 多用于鞋大底。但也存在加工性能差、易脱辊、粘性差的缺点, 一般要通过并用和调整配方解决。

1.2.5 充油 1,2-聚丁二烯

充油 1,2-聚丁二烯是高结构 1,2-聚丁二烯经充油而成。主要参数为: 1,2-结构质量分数 0.79; 反式-1,4-结构质量分数 0.21; 充油 30%~40%; 生胶门尼粘度 117。充油 1,2-聚丁二烯的最大特点是抗湿滑、低生热及优良的抗热老化性能, 可满足鞋用要求, 充油后进一步改善了加工性能。该胶可与 BR/NR 并用胶进一步共混, 获得混入快、包辊好、易薄通及表面光滑等最佳效果。

1.2.6 中乙烯基聚丁二烯(MVBR)

MVBR 是燕山石化公司 80 年代开发的胶

种, 其顺式-1,4-结构的质量分数介于低顺式聚丁二烯和 BR 之间。MVBR 突出的优点是抗湿滑性好, 但由于其相对分子质量分布较窄, 加工性能较差。

1.2.7 CR

CR 仅在胶浆中使用。因 CR 有强极性, 适宜与天然皮革、合成纤维(如尼龙)帮材或橡胶/塑底等粘合。使用品种以粘接型 CR 最为理想, 粘接型 CR 普遍具有结晶快、干燥快及自身强度高优点, 最适宜在室温条件下粘结。可供选择的品种有国产 LDJ 240 型 CR、进口 AD 型和 AC 型 CR(美国杜邦公司产品)及 A-90 型 CR(日本电化公司产品)。表 2 为日本电化公司 3 种粘接型 CR 的性状。

表 2 日本产粘接型 CR 的性状

牌 号	结晶速率	门尼粘度	用途
DENKA A-90	快	48±4	室温快速固化胶粘剂
DENKA A-91	快	48±4	塑料鞋粘接剂
DENKA A-100	快	57±4	高强度粘接剂

注: 门尼粘度为 ML(1+4)100 °C。

1.2.8 NBR

NBR 主要用于耐油、耐溶剂类胶鞋(靴), 以中、低丙烯腈质量分数的品种为主。

1.3 橡胶再生材料

橡胶再生材料一般指废旧橡胶的回收、再生物。使用再生材料既可降低成本、改善加工工艺, 又具有变废为宝的积极意义。然而, 此类材料的橡胶烃质量分数小、杂质多, 不适于在性能要求高的胶鞋中使用, 也不适用于浅色部件, 一般只用于非关键性黑色部件, 如海绵中底。

(1)再生胶

按废旧橡胶的来源分为胎面再生胶、鞋类再生胶、胶乳再生胶及杂件再生胶等; 按制造方法则有油法、水油法之分。胶鞋中常用的油法鞋类再生胶的性能如表 3 所示。

胶乳再生胶是以胶乳浸渍下脚料或废旧胶乳制品为原料, 用油法制得。胶乳中的橡胶烃质量分数大, 故所得的再生胶也是色浅、杂质少, 物理性能好, 与普通鞋类再生胶相比, 具有较大的优势(见表 4)。

据实际生产应用, 胶乳再生胶以 3:1 的比例替代 NR 时, 胶料的拉伸强度和扯断永久变

表 3 油法鞋类再生胶的性能指标

项 目	一 级	二 级	说 明
水分质量分数	≤ 0.010	≤ 0.012	
150 °C 加热减量 / %	≤ 2.5	≤ 3.0	来源于软化剂或其它挥发物
灰分质量分数	≤ 0.32	≤ 0.38	来源于无机填料
丙酮抽提物质质量分数	≤ 0.14	≤ 0.14	来源于促进剂、防老剂及其它有机配合剂
纤维质量分数	≤ 0.008	≤ 0.015	未剥除的织物残余
塑性值	0.40~0.55	0.4~0.55	
拉伸强度 / MPa	≥ 8.0	≥ 7.0	
扯断伸长率 / %	≥ 350	≥ 320	

注：一、二级品外观为黑色或其它深色，色泽均一，无明显颗粒，规格整齐的块状。

表 4 胶乳再生胶与普通鞋类再生胶的性能对比

项 目	胶乳再生胶	鞋类再生胶
水分质量分数 × 10 ²	0.24	1.3
灰分质量分数 × 10 ²	4.6	32
拉伸强度 / MPa	12.2	5.5
扯断伸长率 / %	650	350
塑性值	0.52	0.40

形均下降 10%，磨损量、扯断伸长率、硬度等不变。此外，成型效果也有所改善，花纹清晰，成型大底的冲切坡茬变薄，方便贴合成型。

(2) 胶粉

近年来，胶粉的应用受到瞩目，以胶粉取代再生胶很可能是今后的发展趋势。再生胶制造能耗大、污染严重，另外因再生脱硫需采用高温，对橡胶烃的损害也较大。而胶粉的制作不经过高温，为物理机械过程。故以胶粉加入到橡胶中，对胶料性能的影响小于再生胶。

胶粉今后的发展方向是粒子细微化和表面活性化，以改进其在橡胶基质中的分散与结合，改善加工性能和尺寸稳定性。

胶粉的细度（指平均细度）若能达到 60 目以上，则适用于胶鞋的成型底和模压，但用于胶面鞋的鞋面仍有隐粒可见，不能满足外观要求。因此，目前胶粉的应用仍局限于黑色胶鞋的某些部件，特别模压大底。胶粉能提高胶鞋的动态性能（如抗屈挠性），其补强效果经过超细活化处理后介于炭黑和普通填充剂之间。

(3) 热塑性弹性体

热塑性弹性体的出现已有近 40 年历史，在胶鞋制品中主要用于生产注塑鞋。热塑性弹性

体的种类很多，但适用于胶鞋且已成熟应用的仅有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)一种。鞋用 SBS 的供应形式有以下 3 种。

① 纯 SBS 基料。为透明粒状物，分线形和星形两种结构，前者在加工时流动性好，适于注塑用。

② 充油 SBS。亦称“母料”，是基料和环烷油的混合物，为乳白色粒料。

③ 混合粒料。为 SBS 与油、填充剂、防老剂等的混合物，可供鞋厂直接加入注塑机使用。

对胶鞋来说，SBS 具有耐寒、高弹性等优点，但也存在光照后易变色、老化及在剧烈运动和受热下使用时各项性能骤然转劣的缺点。因此，混合粒料只宜作生活鞋用。

SBS 另一应用领域是作为胶面胶鞋的彩色亮油的主体材料。

2 树脂

胶鞋中也使用一部分热塑性树脂，使用范围不广。一是作为主组分与橡胶共混；二是作为改性剂或加工助剂使用。常用品种如下。

(1) EVA 树脂

EVA 树脂是乙烯-醋酸乙烯酯(VA)的共聚物，用高压法生产的 EVA 树脂适宜在胶鞋中使用，其 VA 质量分数为 0.05~0.20，相对分子质量为 20 000~500 000。日本三井公司生产的 EVA FLEX 树脂的主要性能见表 5。

表 5 日本产 EVA FLEX 树脂的性能

项 目	指 标
VA 质量分数	0.08~0.33
熔体指数/[g [°] (10 min) ⁻¹]	1.7~3.0
拉伸强度 / MPa	8~18
扯断伸长率 / %	600

VA 质量分数和熔体指数是反映和控制 EVA 树脂性能的主要参数。随着 VA 质量分数的减小，材料的刚性和结晶性上升，弹性下降；VA 质量分数增大，抗屈挠性得以改善。故 VA 质量分数以 0.15~0.20 为最宜。熔体指数主要反映 EVA 树脂在高温下的加工性能，随着熔体指数的增大，充模性和屈挠性得到改善，但强伸性能变差。故熔体指数以 1.5~3 g[°](10 min)⁻¹ 为最宜。

(未完待续)