

胶鞋技术讲座

第 7 讲 橡塑鞋工艺

赵光贤
(上海市胶鞋研究所 上海 200051)

中图分类号: TS943. 714 文献标识码: E 文章编号: 1000-890X(2000)06-0373-05

橡塑鞋是胶鞋的新品种, 其制帮和部件冲切等工艺与传统胶鞋工艺相同, 且具有不需经过硫化的特点; 成型工艺除冷粘外, 还增加了注塑、浇注及搪塑等新工艺, 而前 3 种工艺已在我国有应用实践。

1 冷粘工艺

冷粘工艺包括底、帮的制造及将各部件组装成整鞋。将两种材料或部件粘成一体称为粘合, 而在不加热条件下通过胶浆粘接则称为冷

粘, 其粘合对象为帮和底。胶粘剂渗入被粘体内扎根被称为“投锚”, 投锚可视为物理固定, 而与此同时胶浆又与被粘物表面产生化学反应, 形成化学键。因此, 冷粘是综合了物理和化学两方面的工艺过程。

1. 1 工艺流程

冷粘工艺流程如图 1 所示。

1. 2 粘合材料

冷粘工艺中使用的粘合材料有胶粘剂、固化剂及表面处理剂。

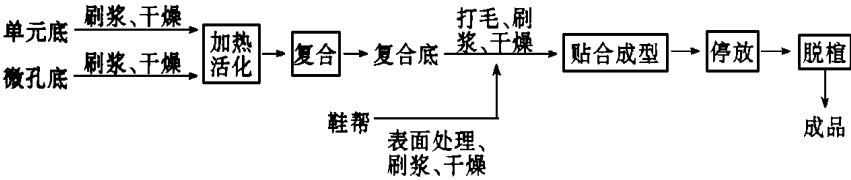


图 1 冷粘工艺流程

1. 2. 1 胶粘剂

胶粘剂俗称胶浆, 在被粘物(底-底或帮-底)中充当粘合中介层。胶粘剂按化学成分分为 CR 和 PU 系两大类。

理想的胶粘剂应对被粘物有良好的浸润性, 以及较高的内聚力以形成牢固的粘接, 满足粘合力的要求, 并具有在粘合界面形成柔性和刚性兼具的粘合、耐水、耐油、耐候等特性; 对从底材中迁移的酯类增塑剂有一定的耐抗力, 达到不变色、不污染、贮存稳定、易涂展、初粘力高、快干、无毒或低毒及较长的粘性保持期等性能要求。

(1)CR 胶粘剂

CR 胶粘剂是胶粘剂的传统品种, 适用范围广, 其粘度为 3~5 Pa·s。CR 分子结构中有电负性较强的氯原子, 可提供粘合所需的极性, 在异氰酸酯类固化剂的参与下, CR 胶粘剂在室温下即可完成粘合。

CR 胶粘剂的主体材料应选用粘接型 CR, 如进口 A-90、AC、AD 及国产 LDJ-240 等牌号, 这些品种具有结晶快、固化快的特性。CR 胶粘剂配方中除粘接型 CR 外, 其它组分有交联剂、促进剂、防老剂和增粘树脂等, 常用溶剂为甲苯。CR 胶粘剂的典型配方如下:

粘接型 CR 100; 氧化锌 5; 氧化镁 4; 防老剂 2; 促进剂 NA-22 1; 白炭黑 15; 增

粘树脂 40; 甲苯 500。

制浆过程为: 混炼时先加入氧化锌、氧化镁及白炭黑等难分散成分, 混炼后切成条块, 用甲苯溶于打浆机中, 然后再添加其它组分, 搅拌成浆。

(2)CR/ 甲基丙烯酸甲酯(MMA)接枝胶粘剂

CR/MMA 接枝胶粘剂是 CR 与 MMA 的接枝共聚胶粘剂, 其外观呈透明淡黄色, 粘度为 2~3 Pa·s。CR/MMA 接枝胶粘剂的适用范围比 CR 胶粘剂广, 除用于橡胶、皮革外, 还可用于 PVC 和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)。若引入第三组分 SBS (苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物), 所得 CR/MMA/SBS 三元接枝胶粘剂还可用于 SBS 底的粘合。由于 CR/MMA 分子结构中有 PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯) 支链的存在, 能与 PVC 中的酯类增塑剂进行酯交换, 生成能溶于橡胶的高级聚酯, 抑制增塑剂迁移到粘合界面。

CR/MMA 接枝胶粘剂是在过氧化苯甲酰(BPO)的引发下, 与 MMA 单体在 70~80℃下加入甲苯、环己酮后接枝共聚而得, 在反应结束前加入终止剂氢醌。CR/MMA 接枝胶粘剂的典型配方如下:

CRA-90 100; MMA 100; BPO 0.3~0.5 (CR+MMA 为 100); 甲苯 500; 环己酮 100; 氢醌 适量。

CR/MMA 接枝共聚反应的最佳条件与反应结果如表 1 所示。

反应温度和时间与 MMA 聚合率的关系如图 2 和 3 所示。由图 2 和 3 可见, 反应温度为 0~95℃时, MMA 聚合率随反应温度的上升而提高, 尔后逐渐下降; 反应时间为 0~6 h 时, MMA 聚合率随时间的延长而迅速增大, 反应

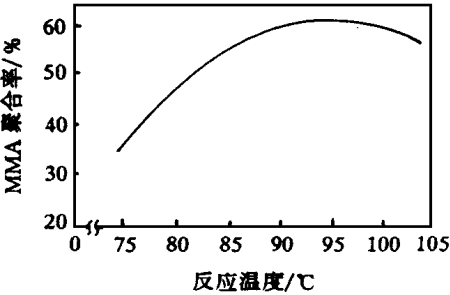


图 2 反应温度与 MMA 聚合率的关系

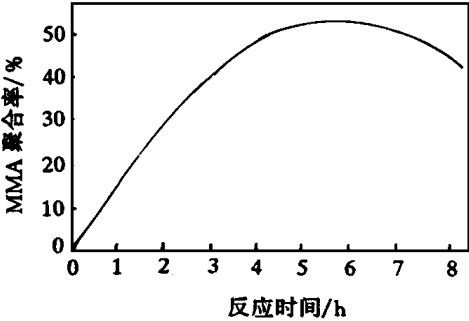


图 3 反应时间与 MMA 聚合率的关系
时间 6 h 之后又迅速下降。

(3)PU 胶粘剂

PU 胶粘剂的粘合力大、固化快、不泛黄, 外观为无色透明液体, 固化条件为 (60~65)℃×(4~5) min。PU 胶粘剂适用于橡胶、皮革、EVA、PVC、合成革和 SBS, 囊括了目前所有的鞋材。但其粘合效果尚取决于表面处理剂的选择是否匹配。

PU 胶粘剂一般为双组分, 甲组分为基料, 是经扩链的端羟基线型分子; 乙组分为异氰酸酯类, 如亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)及二异氰酸甲苯酯(TDI)。

1.2.2 固化剂

固化剂的作用是使胶粘剂大分子链进行交联, 最终成为有一定内聚力、耐热的粘合层。鞋用固化剂为带有 3~4 个异氰酸酯基团化合物的溶液, 溶剂为含氯烃(二氯乙烷)物质, 在室温下即能有效交联。固化剂用量为胶浆用量的 5%~7%。常用固化剂有 JQ-1 (三苯基甲烷三异氰酸酯)等品种。

表 1 CR/ MMA 接枝共聚反应的最佳条件与结果		
项 目	最宜值	反应结果
BPO 用量/ 份		
(CR 为 100 份)	0.9	聚合率 55%
聚合时间/ h	6	聚合率 55%
树脂用量/ 份	20~50	粘度 4 Pa·s
反应温度/ ℃	80~90	聚合率 60%

注: BPO 分 2 次投加。

1.2.3 表面处理剂

表面处理剂简称处理剂,是在涂胶粘剂前于被粘物表面涂刷的有助于胶粘剂与被粘物体接触的中介层。常用表面处理剂分含固体物及不含固体物两类,后者是被粘物的良好溶剂,一般为混合溶剂,能有效地清洗被粘物表面,去除油脂;而前者除具有不含固体物处理剂的特点外,还兼具增强反应活性、防止增塑剂迁移的作用,作为过渡层可与胶粘剂及被粘材料形成化学键。处理剂的选择性很强,应根据被粘材料的不同种类而选用。含固体物的处理剂有含氯聚合物及合成树脂,供应商暂不公开其化学组成。

1.3 冷粘工艺中的有关概念

冷粘工艺中常出现粘度、固体物含量、胶浆活性期、初始粘力、终粘力和粘性保持时间等概念。

(1)粘度。粘度是指胶浆流动时的内部阻力,以 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 为单位。粘度高表示胶浆的流动性差。在选用胶浆时,粘度是首要考虑因素,多孔材料应选择粘度较高的胶浆,以防止透胶。

(2)固体物含量。固体物含量指胶浆中固形物所占的质量分数。

(3)胶浆活性期。胶浆加入固化剂后,粘度增大到无法施工的过程称为胶浆活性期。活性期短意味着固化速度快,但会使操作困难。胶浆活性期取决于胶浆的主体材料,也取决于固化剂的种类、添加量以及温度、湿度等环境因素,胶浆活性期一般控制在3~4 h为宜。

(4)初始粘力。初始粘力指胶浆干燥后加压贴合时的粘合强度,初始粘力的大小取决于主体材料的结晶速率及投锚效应的强弱。初始粘力可反映胶浆的操作性能,若初始粘力高,贴合成型便可很快转入下道工序。

(5)终粘力。终粘力指粘合一段时间(一般为24 h)后所达到的粘合强度,此时粘合力已趋稳定,可用来反映鞋的使用寿命,终粘力是衡量冷粘鞋质量的关键指标。

(6)粘性保持时间。粘性保持时间是指胶膜保持粘性的时间,贴合成型应在这段时间内完成。CR胶浆的粘性保持时间比PU胶浆长。

1.4 鞋底和帮的制造

冷粘鞋的鞋底分外底和内底。外底多为模压单元底,也可以是注塑单元底或浇注单元底;内底多采用微孔底,以取其轻盈、缓冲性好等优点。

冷粘鞋鞋帮的制造除帮材品种多样化外,与布面胶鞋的制帮无太大差异。

1.4.1 单元外底

单元外底为采用不同制造工艺,可与鞋帮装配的外底,单元外底又分透明底和色底。相对而言,单元外底具有独立存在的价值,而不同于传统胶鞋中的成型底,完全依附于其它部件。单元外底的取材和加工有较大的选择余地,材料可以是纯胶、橡/塑、热塑性橡胶(TPR)或浇注型PU,制造方法可采用模压、注塑或浇注工艺中的任何一种。

(1)透明底。透明底因配套性强,在运动鞋、休闲鞋中被广泛应用。其主体材料选用透明度高的SR,如SBR1502、溶聚丁苯橡胶(SS-BR)和BR等。透明底配方中白炭黑用量较大,所用配合剂均选用抑光指数与橡胶接近的材料,如白炭黑、浅色机油和碳酸锌等。透明底的典型配方和物理性能如下:

SBR1502 70; BR 30; 白炭黑 50; 二甘醇 4; 碳酸锌 4; 促进剂DM 1.6; 促进剂M 1; 促进剂TMTD 0.4; 浅色操作油(如白油) 36; 硫黄 2; 色母胶 适量。

硫化条件为 $145\text{ }^{\circ}\text{C}\times 7\text{ min}$ 。胶料的物理性能为:拉伸强度 12 MPa; 扯断伸长率 510%; 阿克隆磨耗量 0.5 cm^3 。

(2)色底。与冷粘鞋配套的模压色底的色泽包括白色、浅色、黑色及多色镶拼。色底配方中掺用少量树脂可取得较好的综合效果。白色运动鞋鞋底典型配方与物理性能如下:

NR 65; BR 20; PE 15; 硫黄 2; 硫化剂DCP 0.3; 促进剂DM 0.7; 促进剂CZ 0.5; 促进剂H 0.3; 变压器油 10; 氧化锌 5; 硬脂酸 1.5; 防老剂MB 0.5; 白炭黑 60; 二甘醇 4; 钛白粉 10; 石蜡 0.2。

胶料的物理性能为:拉伸强度 12.5 MPa; 扯断伸长率 550%; 邵尔A型硬度 70

度;扯断永久变形 58%;密度 1.17 $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;阿克隆磨耗量 1.146 cm^3 。

如在配方中添加 PE 则可提高胶料挺性、花纹清晰度及光泽感,但胶料的扯断永久变形较大。

1.4.2 微孔内底

微孔内底普遍采用橡塑(以塑料为主)材料,在平板硫化机中一次完成发泡-交联,制得厚板片后剖切成不同厚度,再以刀模冲切到所需大小与形状的内底。

(1) 配方设计

微孔内底的优点是轻盈、密度小($\leq 0.2 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$),缓冲性及保暖效果良好。由于其采用塑料作主体材料,有一定刚性,故外形轮廓易于保持。

微孔内底配方中通常以橡胶、PE 及 EVA 并用为基础,EVA 为主组分。加入橡胶的目的是拓宽胶料性能、提高弹性。弹性体组分以 10%~20%为宜,过大则收缩变形大,孔壁易破;交联体系则以硫化剂 DCP 为主,亦可添加少量(0.3~0.4份)硫黄;由于白炭黑和陶土等酸性填充剂会加速 DCP 分解而削弱交联反应,因此,填充剂宜选碳酸钙等碱性品种,用量为 20~70份;发泡体系宜选择变形小、不吸水的品种,可采取发泡剂 AC/H(并用比 2:1)并用的方式,即以发泡剂 AC 用量为 2~4份、发泡剂 H 用量为 1~2份所获得性能最理想,在弹性、硬度及发泡倍率等方面达到平衡,添加氧化锌、硬脂酸和尿素等发泡助剂可有效降低发泡剂的分解温度,降幅依添加量而定,如使用发泡剂 AC 的 EVA 微孔料,随着氧化锌用量的增大,发泡剂分解温度逐渐降低,当氧化锌用量分别为 0,0.1,0.2,0.3,0.4 和 0.5 份时,分解温度为 195,163,161,159,158 和 155 $^{\circ}\text{C}$ 。

另外,添加一定数量的微孔边角料有助于降低成本,对操作性能或胶料物理性能均无影响,但用量以不超过 60份为宜。

(2) 加工工艺

孔内底的加工工艺原则是让树脂和橡胶混合。橡胶先与发泡剂、交联剂以外的配合剂混成母胶,再与塑化好的树脂混合,然后加发泡

剂、交联剂,经出片、冷却后进入发泡-交联、冷却及启模工序。

①塑炼、混炼。鉴于在常温下橡塑材料的粘度相差悬殊,二者无法混匀,故在高于熔融温度下对树脂塑化是必不可少的,EVA 的塑化温度为 95~105 $^{\circ}\text{C}$ 。加母胶时的辊距可控制在 3~4 mm,加入母胶后薄通、打三角包 3~4次,加发泡剂、交联剂后再薄通、打三角包。

②发泡-交联。发泡-交联是在加热条件下同步进行的。从理论上讲,为达到理想的交联状态,必须让交联剂充分分解,这个周期应相当于硫化剂 DCP 半衰期的 6~7倍。在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下发泡-交联时间可取 15~20 min。

发泡-交联通常在四层的同步升降平板硫化机中进行,蒸汽压力保持在 0.45~0.65 MPa,相当于 155~165 $^{\circ}\text{C}$,压力 12~14 MPa。装料时模腔四侧应各留出一定空隙,以利于排气,模腔四壁可涂隔离剂,以方便脱模。

1.5 冷粘成型

冷粘成型即在室温下通过各帮底部件的装配、加压贴合、固化定型而成。冷粘成型包括表面处理、底复合和帮底成型。

(1) 表面处理

表面处理是冷粘工艺中的重要环节,起着保证粘合牢固的作用。表面处理的目的是去除被粘物表面的隔离物,如不利于贴合的氧化膜层及迁移到表面的物质(如增塑剂),同时扩大粘介面,强化投锚效应,提高胶粘剂的浸润力,使被粘物表面保持清洁、新鲜与粗糙。表面处理又分物理处理、机械处理和化学处理。

①物理处理。物理处理是用溶剂清洗被粘物表面,除去所粘附的油污、杂质和喷出物,确保被粘物表面清洁,但又不影响表面活性和粗糙度。

②机械处理。机械处理俗称“打毛”,即用砂布、砂轮或采用喷砂方法对被粘物表面进行打磨。

③化学处理。有些被粘材料不宜使用物理或机械处理的需采用化学处理。化学处理是在被粘物表面涂刷特定的处理液或在处理液中浸渍,使被粘物表面在处理后的这段时间内保持

活性。如SBS单元底,若采用机械打毛,会因表面升温破坏结构,而必须改用化学处理。较为典型的应用示例是SBS底用次氯酸钠溶液处理。

(2)底复合

冷粘鞋一般采用复合底,由EVA微孔内底埋藏于外底框壁之内,并刷浆粘合成一体。底的复合是帮底复合的前提,在复合过程中要完成表面处理、干燥、贴合和停放等步骤。复合时要控制好以下条件。

①干燥温度。使用CR胶浆时干燥温度控制在 $45\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$,而PU胶浆的结晶性强,温度达到 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才解除结晶。

②干燥时间。干燥时间应与干燥温度匹配,以10 min左右为宜,刷二道浆的干燥时间可略短。干燥时间的控制很重要,时间太短不利于溶剂挥发,过长则会削弱浸润能力。干燥过程也是胶粘剂解晶、激活的过程。

③压力。加压可使胶粘剂渗透到被粘物的纵深,但以不损害材质为前提,压力一般为 $0.4\sim 0.6\text{ MPa}$ 。

④保压时间。保压时间控制在 $10\sim 20\text{ s}$ 为宜。

⑤停放。粘合的形成需有一个过程,以允许胶粘剂重新结晶。停放时间一般应不少于8 h(采用冷冻停放的例外)。

⑥车间温度和湿度。冷粘流水线处于半敞开条件下,因此很大程度上受车间小气候的影响,冬季要采取保温措施,使温度不低于 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$;湿度的控制更为重要,湿度太大会导致异氰酸酯类固化剂水解,理想的相对湿度应小于70%。

(3)帮底成型

帮底成型一般在装有干燥箱的流水线上进行,干燥装置全长 $15\sim 30\text{ m}$,这种设备虽非全封闭,但烘道内的温度可满足溶剂干燥和胶浆分子解晶活化之需。帮底成型应按以下步骤进行。

①鞋帮检验。同一双鞋的色泽、缝线密度

要一致,不允许有跳针、漏针,鞋舌、鞋跟不允许歪斜。

②扳帮。以采用机械扳帮为宜,经前帮机、中帮机及后帮机三步完成,其中前帮部分的操作最重要。扳帮压力可控制在 $0\sim 5\text{ MPa}$;皮帮采取两次定型,鞋帮扳好后用钉子固定,送入烘箱以 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热定型 $1\sim 2\text{ h}$,刷浆干燥后再作第二次定型,以保证鞋帮挺刮、平服;尼龙帮只需一次定型,条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times(30\sim 40)\text{ min}$ 。

③修帮。修帮是修去帮脚打褶、重叠及隆起的部分。

④组装成型。在流水线上进行组装成型,温度和传动速度可调。

⑤刷浆。一般刷2道浆,刷浆时宜来回拉,直到均匀,避免胶量不足造成缺胶及涂布不均现象。

⑥干燥。每道浆涂刷之后都要经过干燥,干燥温度可控制在 $40\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。干燥的作用一是加速溶剂挥发,二是解除胶粘剂分子结晶。干燥程度要适当,干燥过度会使表面自粘性过早丧失,造成“开胶”、“弹低”;干燥不足则产生拉丝现象,见图4。

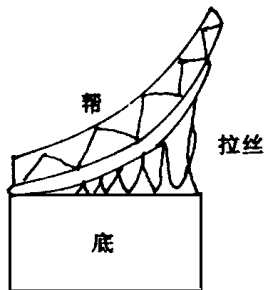


图4 干燥不足出现的拉丝现象

⑦停放。冷粘鞋成型后室温下停放8 h才能脱楦。为了加速鞋楦的周转及提高生产效率,可在流水线尾部加装冷冻定型装置,用氟利昂致冷,使箱内温度保持在 $-5\sim +10\text{ }^{\circ}\text{C}$,这样可大幅度缩短停放期。

⑧脱楦及后处理。脱楦及后处理包括去除胶浆残迹及边部修整。

(未完待续)