胶鞋技术讲座
第 7 讲 橡塑鞋工艺(续完)

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)07-0434-05

(接上期)

2 注塑工艺

注塑工艺是制造注塑鞋所采用的方法, 具有工艺流程短、操作简单、自动化程度高的特点。注塑工艺按品种可分为全塑工艺(帮、底均注塑)、半塑工艺(以皮革或织物做帮)及注塑单元底工艺。

注塑工艺包括制帮、造粒及注射成型。但对于中、小型鞋厂来说, 注塑工艺仅指注射成型, 其制帮和造粒工艺均可委托外加工。

2. 1 工艺流程

注塑鞋工艺流程如图 1 所示。

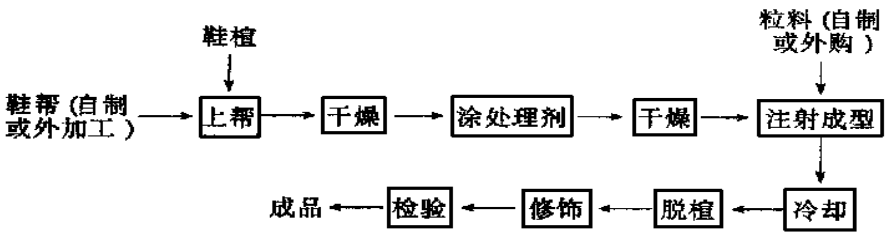

图 1 注塑鞋工艺流程

2. 2 造粒

造粒是在热塑性弹性体中添加各种配合剂, 经混合、造粒而得粒料的过程。此类粒料可由鞋厂自己组织生产, 也可外购成品。粒料分为 3 个等级。

(1)纯料。不加任何配合组分的透明颗粒。

(2)母料。纯料和软化剂的混合物, 为乳白色粒料。

(3)混料。除软化剂外, 还加有填充剂、防老剂等配合剂。这种半成品可直接注塑。

大型工厂可以自添设备, 从原料开始, 自行设计配方, 进行塑化和造粒加工, 制得粒料。

2. 2. 1 配方设计

在注塑鞋配方设计中, 无论以苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SBS)或 PVC 为基料, 都需加入其它组分以满足加工要求, 改善胶料性能及降低成本。对于不同基料, 配合要点不尽相同。

(1)SBS 注塑料配方

与传统橡胶不同, SBS 注塑料中不含硫化体系, 其配方组分有:

①改性树脂。改性树脂常用品种有聚苯乙烯(PS)和乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)。PS 可提高胶料硬度、耐磨性及流动性, 用量为 10~30 份; EVA 则有助于提高胶料的老化性能。

②软化剂。软化剂用来调节胶料的硬度, 提高流动性, 且价格低廉。SBS 对油品的选择性强, 以非极性、透明度高而不污染的环烷油较为理想, 常用量为 20~30 份。

③防护体系。防护体系以污染小、可明显提高抗紫外线辐射的品种为宜。

④填充剂。填充剂应选择价格低、污染小的品种, 如轻质碳酸钙和陶土, 用量为 20~80

份。

⑤发泡剂。SBS 发孔底的常用发泡剂品种为发泡剂 AC。SBS 加工中要经塑化、造粒、注射成型等高温阶段,故所选用的发泡剂需有较高的分解温度,以防止在前工序提前分解。因 SBS 发孔大底的密度为 0.7 ~ 0.8 $Mg \cdot m^{-3}$,故发泡剂用量应控制在较低水平,用量为 0.5 ~ 1 份。

微孔底配方示例如下:

SBS　100; PS　20; 碳酸钙　30; 环烷油 50; 白炭黑　10; 硬脂酸　0.5; 发泡剂 AC 0.8; 防老剂　2.0。

(2)改性 PVC 注塑料配方

①PVC 树脂。PVC 树脂应选择 K 值为 68 ~72 的悬浮聚合 PVC,配方中树脂质量分数为 0.40 ~0.45。

②改性剂。改性剂起固定增塑剂的作用,以长期保持 PVC 弹性体状态。改性剂的品种有 Elvaloy 741(乙烯-醋酸乙烯和一氧化碳的三元共聚物,杜邦公司产品)和 Chemigum P-83(部分交联的粉末 NBR,固特异公司产品),用量为 15 ~35 份。由于改性剂可起增塑作用,故每份 Elvaloy 741 可替代 0.5 份增塑剂。

③增塑剂。增塑剂一般采用增塑剂 DBP 或 DOP,也可并用部分氧化石蜡,用量为 60 份。

④填充剂。填充剂在 PVC 中难分散,较少使用。

⑤热稳定剂。PVC 的加工温度高于其降解温度,故一定要添加热稳定剂。热稳定剂常用品种为硬脂酸的镉或钡盐,也可用环氧大豆油。

⑥发泡剂。因操作温度较高,一般采用发泡剂 AC,但有易泛黄的缺点。也可用 4,4′-氧双(苯磺酰肼)(OBSH)或柠檬酸和碳酸轻钠的复合物(BIH)。

注塑单元底的配方示例如下:

PVC(悬浮聚合)　100; 增塑剂 DOP　80; 改性剂 Elvaloy 741　15; 硬脂酸镉　2; 硬脂酸钡　1; 硬脂酸锌　0.5; 白艳华　10; 透明黄(着色剂)　0.02。

2.2.2　塑化与造粒

可借助于开放式炼胶机、密炼机或双螺杆挤出机进行塑化,其中密炼机可直接投料,而采用其它设备塑化则需选经捏合机预混,再塑化造粒,见图 2。

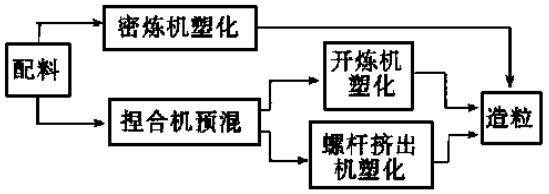

图 2　塑化与造粒

(1)捏合(预混)

捏合即在低于树脂熔融温度下进行初混,达到宏观均匀的过程。捏合通常在塑料捏合机中进行,其工艺过程如下:

①加料。把除改性剂以外的各组分投入捏合机中,搅拌升温到要求温度(SBS 料为 80 ℃,改性 PVC 料为 110 ℃),以促进填充剂被物料吸收。

②保温捏合。在要求温度下搅拌到各配合剂均匀混合为止。

③冷却加改性剂。此步骤仅对改性 PVC 料而言,SBS 料则无需改性。

④塑化。在低于树脂熔融温度和较大的机械剪切力下进一步混合,可以是间歇的(用开炼机或密炼机),也可以是连续的(用螺杆挤出机)。塑化所起的作用是排除料内的水分和挥发分,以及加大致密度。由于塑化伴随着剧烈的机械剪切,会导致不同程度的物料降解,故必须掌握好塑化温度和时间。

双螺杆挤出机是现有塑化手段中效果最好的,因为物料既受到螺杆间的剪切,又受到螺杆/机筒内壁间的剪切。

(2)造粒

根据塑化方法不同,造粒分以下 3 种。

①与开炼机配套的造粒。升温后逐步加入已捏合的物料,翻炼均匀后薄通 3 次,然后将辊距调至 4 ~ 5 mm 出片,再用旋转刀切粒。

②与密炼机配套的造粒。在 160 ~ 170 ℃下塑化 2 min,再卸到开炼机上出片、造粒。

③与双螺杆挤出机配套的造粒。为连续生

产,先将机筒各段加热,其中:加料段 130 ℃,压缩段 130 ℃,均化段 145 ℃,机头 110 ℃,然后喂料、挤出胶条,用切粒机造粒。

2.3 注射成型

以热塑性弹性体粒料为原料,以柱塞/螺杆注塑机为加工设备,用注塑方法成型鞋的工艺称为注射成型。颗粒料经塑化后注射到模腔中,或单独形成单元底,或与鞋帮结合而得注塑鞋。

2.3.1 注塑设备

鞋用注塑机具有螺杆/柱塞结构,由螺杆担负塑化粒料,柱塞则提供注射压力,将熔融物料注入模腔。螺杆可作周向旋转,也可往复进退,熔融料注满模腔后,螺杆便自动后退。

(1)设备结构

注塑机的构造依要求而定,按外形分为立式和卧式(鞋用以卧式为主);按工位数分为单、双及多工位;按产品分为全塑、半塑和单元底。

(2)设备参数

①螺杆长径比(L/D)。L/D 一般取(12~15):1,以确保物料在机筒内有足够的滞留时间、塑化时间和致密度。

②压缩比。压缩比是螺杆加料段容积与均化段容积之比,比值越大,则压实效果越好,一般比值为 2:1。

③最大注射容量。最大注射容量是螺杆一次行程所射出的物料量(以 g 计),此参数反映设备的加工能力,鞋用机的最大注射容量一般为 100~200 g。

④注射时间。注射时间是指从开始注射到注满模腔所需时间。

2.3.2 模具

注塑成型所用模具应考虑物料的性能参数(如熔融指数)、色数(单色、双色或多色)、帮底结合部位尺寸、浇口位置、流道安排、冷却水进出口位置及材料的收缩率(SBS ≤1%,改性 PVC 2%~3%)。模具材质有钢、铝合金、锌基铝及电解镍等。铝合金导热良好、质轻、使用寿命较长,较为适用。

2.3.3 鞋楦

鞋楦分机带楦和周转楦两种。前者供带翻楦装置的注塑机专用,楦体分整块及多块两种结构;后者脱楦和上楦方便,但加工量大。楦材一般采用铝合金,楦的尺寸精度很重要,以确保楦-模的配合精度(配合公差范围为 0.05~0.15 mm)。

2.3.4 成型工序

物料通过注塑机后,以熔融态进入模腔,填满楦-模间隙,实现帮底一体化,工艺过程由上帮、加热干燥、涂刷处理剂、注射和冷却定型组成。

(1)上帮

上帮分抽线法和套帮法两种。抽线法上帮是在鞋帮边缘用包线机预先埋入化纤细绳,上帮后抽紧,把绳端塞入鞋楦定位孔;套帮法上帮与传统胶鞋套帮相似,鞋帮要预缝中底,套帮后帮体绷紧楦面,用小锤敲平。

(2)加热干燥

加热干燥的作用是除去帮的残余水分,并起到热定型作用,消除内应力,使鞋帮更加服楦,同时缩小帮与物料的温差,促进胶浆的渗透与投锚效应,加强帮底结合牢度。加热干燥可在机外的烘箱内进行,加热温度为 60~110 ℃,时间为 5~15 min,也可在多工位机的翻楦机上进行。

(3)涂刷处理剂

帮底属同种材料(如 PVC 底与 PVC 革帮)时可用溶剂涂擦处理,适用溶剂有环己酮、四氢呋喃、甲乙酮和醋酸乙酯等;帮底为异种材料(如 SBS 底与皮革)时则可涂刷聚氨酯(PU)处理剂。处理剂的粘度应适当,粘度过小成膜困难,过大则不便于涂刷。

(4)注射

注射是借助于注射压力把已塑化物料经喷嘴、流道进入模腔,注满后螺杆后退,注射过程结束。

(5)冷却定型

冷却定型指注射完毕后,物料在模腔内边降温、边定型。

2.3.5 注塑条件

(1)机筒温度

机筒温度应根据不同材料分别控制,PVC

和 SBS 料的机筒温度控制在 160 ~ 180 ℃; EVA 料控制在 120 ~ 160 ℃。机筒温度过低会影响帮底结合, 过高则促使物料降解。

(2)模温

模温应低于物料的玻璃化温度, 以允许在模腔内定型, 模温一般为 50 ℃。

(3)楦温

楦温较低为宜, 以利于冷却定型, 可控制在 40 ~ 50 ℃。为加速冷却, 可在楦内通冷却水。

(4)注射压力

注射压力取决于物料品种、浇口尺寸及产品壁的厚度, 注射压力通常为 30 ~ 60 MPa。

(5)螺杆背压

螺杆背压是塑化时对物料的止退压力, 起到降低水分及挥发分含量的作用, 使物料更加致密, 塑化效果更好, 防止缺料、痕纹及气泡出现。

(6)操作周期

操作周期指从上帮到脱楦的时间, 操作周期控制在 3 min 左右。

3　浇注工艺

以液态 PU 弹性体为原料, 以浇注成型方法生产鞋的工艺称为浇注工艺。用来生产单元底或整鞋的 PU 材料密度小、强度高、耐磨, 在工艺上还具有可在常压下浇注和固化、能耗小、对模具的加工要求较低(相对注塑而言)等优点。

3.1　反应原理及材料

浇注是从低相对分子质量聚合物经扩链逐步生成高聚物的过程。原料分为 A 和 B 两个组分, A 组分为多元醇与扩链剂、发泡剂及其它助剂组成(也称为固化剂), B 组分为预聚体。两组分按一定比例混合均匀, 浇注入模, 在模内固化而得成品, 整个反应制造过程如图 3 所示。

(1)多元醇

多元醇作为两个组分的主体基本原料, 分聚酯和聚醚两大类。聚酯多元醇通常由二元醇与二元酸缩聚而得, 相对分子质量为 800 ~ 3 000, 聚酯二元醇耐热、耐油、耐磨、强力高, 但耐寒性较差, 容易水解, 适于做鞋底; 聚醚型多元醇的强伸性能较差, 多用于鞋用海绵。

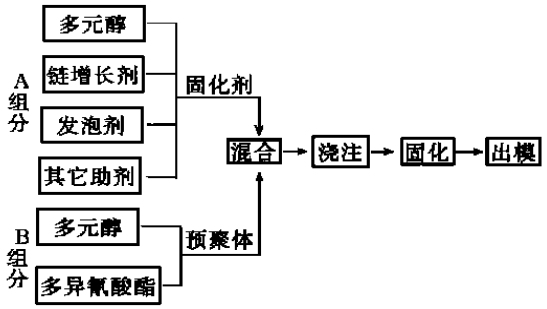

图 3　PU 浇注工艺

(2)多异氰酸酯

多异氰酸酯与低相对分子质量多元醇作用而生成预聚体, 常用品种有亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)、二异氰酸甲苯酯(TDI)和六亚甲基二异氰酸酯(HMDI), HMDI 因分子结构中不含苯基而稳定性好, 不泛黄。

(3)扩链剂

扩链剂也称链增长剂, 一般是含活泼氢的二元胺或二元醇。当它们与预聚体(B 组分)反应时, 分子向两端扩张延伸, 相对分子质量从 2 000增大到5 000左右。扩链剂的常用品种有为二元胺 MOCA (4, 4′-亚甲基双邻氯苯胺)和 1, 4-丁二醇。

(4)催化剂

催化剂的作用是加速固化, 常用品种为金属有机化合物中的二月桂酸二丁基锡及叔胺类, 如三乙烯二胺。

(5)发泡剂

发泡剂的常用品种是水。水与多异氰酸酯反应生成二氧化碳, 具有易控制且发泡均匀的优点。

(6)表面活性剂

表面活性剂可降低液料的表面张力, 促进混合, 使发泡更加均匀。

(7)稳定剂

因 PU 易老化、泛黄、水解, 因此需加入耐热、抗光及抗水解稳定剂。热稳定剂通常为防老剂 4010 和 2246 等, 而光稳定剂为二苯甲酮, 抗水解稳定剂为碳化亚胺。

3.2　工艺过程

浇注工艺以液态 PU 为原料, 故无论最终成品是单元底或整鞋, 起始步骤均是 A 和 B 组

分的制备。

3.2.1 A 组分制备

A 组分即固化剂，通常是多元醇、扩链剂、催化剂、表面活性剂、发泡剂、着色剂及其它组分的混合物，采用间歇法制备。首先将多元醇在混合釜中加热至 40～50 ℃，开动搅拌器，再加入其它组分，使料温保持在 40～50 ℃，均匀混合 20～30 min 后输入贮罐中，并以 40 ℃保温。

3.2.2 B 组分制备

B 组分制备是低相对分子质量多元醇与多异氰酸酯的预聚物，所用设备为带销式搅拌器的反应釜，搅拌速度为 100 $r \cdot min^{-1}$。先将多元醇与异氰酸酯分别加热除水，降温到 40 ℃以下，通氮气抽真空，连续加入异氰酸酯，再将温度升至 80～100 ℃，保温数小时。反应完毕后温度降至 40 ℃，将预聚物输入贮罐。

3.2.3 浇注成型

浇注成型用于单元底的生产，工艺流程如图 4 所示。

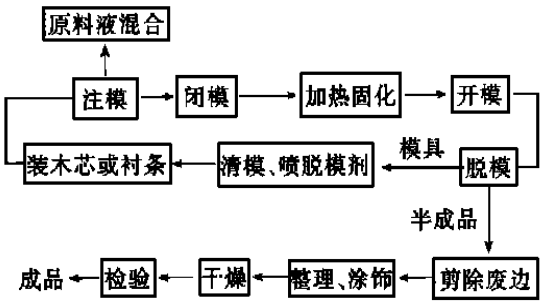

图 4 单元底生产流程图

(1)两组分混合

由计量泵将 A 和 B 组分在混合机头中高速混合，工艺条件为：A 和 B 原液温度为 40～50 ℃；贮罐内压力为 0.117 MPa；循环加热水水温为 40～50 ℃；混合机头转速为 3 000～13 000 $r \cdot min^{-1}$。

单元底浇注成型生产线流程图如图 5 所示。

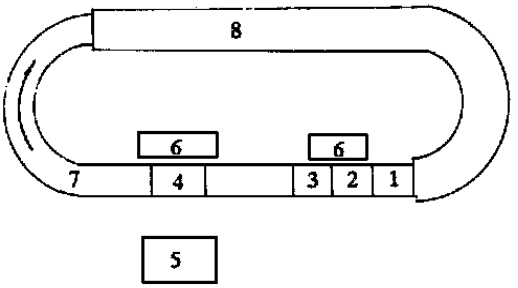

图 5 单元底浇注生产线流程图

1—脱膜处；2—模具清洁；3—喷涂脱模剂；4—浇注段；5—浇注机；6—通风装置；7—链式模具台；8—固化烘道

操作步骤如下：

①把 A 和 B 组分分别加入贮罐中保温，并开动罐内搅拌器。

②测定 A 和 B 组分的生成量及比值，由于是等摩尔的化学反应，因此 A/B 的比值应准确掌握。

③装上混合机头并开动生产线，做好模具的预热和喷涂脱模剂。

④常温下浇注并盖上模板。

⑤已浇注好的模具进入烘道固化。

⑥脱模，取出鞋底。

3.2.4 注射成型

注射成型用于整鞋的浇注成型，其工艺流程如图 6 所示。将缝制好的鞋帮套在楦上，置于鞋模中，往模腔内注入 PU 液料(其制备可参见单元底浇注的相应部分)，使其在模具内反应、固化，与帮面结成一体，注射成型机的整套装置由原料贮罐、计量泵、混合器、注射机、模具、转台及控制台等组成。

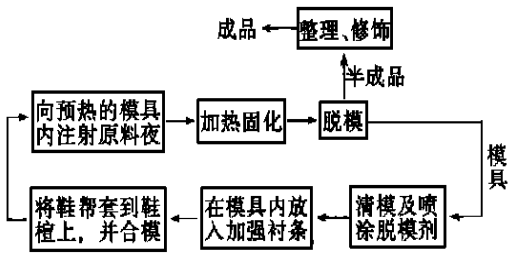

图 6 整体鞋生产示意图