

# 水性聚氨酯胶粘剂及其配套水性固化剂在鞋材粘合中的应用

郑李华

(广东多正树脂科技有限公司,广东 佛山 528139)

**摘要:**制备水性聚氨酯胶粘剂820W(以下简称820W)及其配套水性固化剂WRC(以下简称WRC),对以鞋面用油皮与鞋底用改性热塑性橡胶(TR)胶片的粘合进行研究。结果表明,采用处理剂对油皮和TR胶片表面进行处理及进行紫外线照射和超声波水洗,820W和WRC能够满足制鞋厂对油皮和TR胶片粘合性能的要求,可用于鞋材粘合。

**关键词:**水性聚氨酯胶粘剂;水性固化剂;鞋材;表面处理;紫外线照射;超声波水洗

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7

**文章编号:**2095-5448(2019)02-0088-04

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12137/j.issn.2095-5448.2019.02.0088

作为全球最大的鞋类生产、消费和出口国,随着人民生活水平和审美能力的不断提高,国际技术贸易壁垒的不断严苛,我国各种制鞋新工艺、新材料层出不穷,越来越多的鞋企逐步选择环保水性胶粘剂用于休闲类皮鞋、运动鞋的生产<sup>[1-3]</sup>。这就需要对原配套使用的溶剂型固化剂、表面处理剂等进行升级换代,以适应市场新材料、新工艺的要求。

在当代皮鞋和运动鞋制作工艺中,油皮、漆皮、聚氯乙烯(PVC)合成革、聚氨酯(PU)合成革等取代传统真皮常用于鞋面,含油脂成分较大的鞋面材料须经过预处理后才能与鞋底材料有效粘合。常用的鞋底材料有普通橡胶和热塑性弹性体(TPR)。普通橡胶经硫化后,其特殊的交联结构使鞋底具有良好的耐磨性能和抗撕裂性能。鞋底用TPR通常为苯乙烯-丁二烯-苯乙烯热塑性弹性体(SBS),其弹性和舒适性优于普通橡胶,但抗撕裂性能和耐磨性能较差。为了获得优异的耐磨性能和柔韧性,通常在TPR中加入小分子增韧剂和耐磨剂或与橡胶共混,这种改性TPR又称热塑性橡胶(TR),其结合了普通橡胶和TPR的优点,是鞋材行业常用的鞋底材料。

**作者简介:**郑李华(1974—),女,广东汕头人,广东多正树脂科技有限公司高级工程师,学士,主要从事环保胶粘剂及涂料的开发和应用研究。

**E-mail:**duozheng2009@163.com

本工作制备鞋用水性聚氨酯(PU)胶粘剂820W(以下简称820W)及其配套水性固化剂WRC(以下简称WRC),以鞋面用油皮与鞋底用TR胶片的粘为例,探讨820W及WRC对鞋材的粘合效果。

## 1 实验

### 1.1 合成820W和WRC的原料

聚己内酯二醇PCL220N(以下简称PCL220N)、聚氧化丙烯二醇N-220(以下简称N-220)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、混合二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体、二甘醇、二羟甲基丙酸(DMPA)、乳化松香、活性纳米碳酸钙、防沉剂、亲水性气相法二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、颜料,工业级;三乙胺(TEA)、乙二胺(EDA)、丙酮、三羟甲基丙烷(TMP),分析纯;己二酸和1,6-己二醇,化学纯,市售品。环氧树脂E-44(以下简称E-44),工业级,广州东风化工厂产品。扩链剂和催化剂,定制品。

### 1.2 820W的制备

在装有电动搅拌器、直型回流冷凝管、温度计的500 mL四口烧瓶中加入PCL220N和N-220,加热至110℃左右,在200 Pa压力下脱水30~120 min,降温至80℃左右加入IPDI(或混合MDI),催化反应约1 h,进一步降温至70℃左右加入DMPA, E-44和TMP,滴加扩链剂和二甘醇,在干燥氮气

保护下,升温至85~90℃,继续反应至异氰酸酯(NCO)含量达预定值(正丁胺滴定法测定,反应过程中可加入适量丙酮降低粘度),降温至60℃后加入乳化松香,继续冷却至35~40℃时出料,得到反应物M。将反应物M旋风分离脱除丙酮并快速转入另一个装有TEA(或EDA)去离子水溶液的1 000 mL三口烧瓶中,高速搅拌下中和成盐。继续加入活性纳米碳酸钙、SiO<sub>2</sub>、防沉剂、颜料,高速剪切下分散乳化,得到820W。胶粘剂粘度控制在800~1 200 mPa·s(20℃),固形物质量分数控制在0.45~0.55。

### 1.3 WRC的合成

在相对湿度不大于55%的操作环境下,将HDI三聚体加入三口烧瓶中,搅拌中升温至100~110℃后,在30 min内滴加混有催化剂的聚乙二醇单丁醚,在不低于100℃的条件下反应至NCO含量达到预定值,降温至45℃后出料,得到淡黄色或棕黄色产物,即WRC。

### 1.4 鞋材的表面处理

#### 1.4.1 鞋面用油皮的表面处理

从鞋厂取回厚度均匀的油皮(同一张、较厚、表面密度较高、中等油性),将其裁成250 mm×300 mm的片状,且其粘合表面用处理剂处理并晾干。经过紫外线(UV-C波段)照射0.5~3 min后(可选步骤),将WRC质量分数为0.05的820W涂在处理过的油皮表面,在红外灯下烘干待用。

#### 1.4.2 鞋底用TR胶片的表面处理

直接从鞋厂取回约2.5 mm厚的TR胶片,将其轻轻打磨后裁成250 mm×300 mm的片状,将其在处理剂中浸泡1~5 min后擦去表面液体并晾干,在浸泡过程中经超声波水洗1~3 min(可选步骤),将WRC质量分数为0.05的820W涂在处理过的TR胶片表面,在红外灯下烘干待用。

### 1.5 性能测试

按GB 19340—2014《鞋和箱包用胶粘剂》的相关规定,将表面处理油皮和TR胶片在70℃左右以一定搭接长度和压力进行压合,将粘合好的样品用切刀切成标准的条状试样,放置2 min后测定初粘强度,5 d后测定剪切强度;在万能拉力试验机上测定T型剥离强度,剥离速率为(100±10) mm·min<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 820W的性能

不同品种水性PU胶粘剂的性能如表1<sup>[4]</sup>所示。

表1 不同品种水性PU胶粘剂的性能对比

项 目	胶粘剂品种		
	拜耳U42	拜耳U56	820W
不挥发物质量分数×10 <sup>2</sup>	50±1	50±1	50±5
粘度/(mPa·s)	150~800	<1 000	1 000±200
最低活化温度/℃	>100	40~50	65~70
耐热性能(WRC质量分数为0.05)/℃	>100	80~90	>100

820W在制备过程规避了GB/T 30779—2014《鞋用水性聚氨酯胶粘剂》所限定的有害物质。由表1可知,820W的粘度、最低活化温度和耐热性能均可以满足制鞋业的要求。

### 2.2 WRC的添加量

制鞋时,对胶粘剂的初始粘合力、后期粘合力、耐热性能、耐老化性能和耐水解性能等均有较高特性要求,而水性胶粘剂在耐水解性能上存在先天性缺点,因此需借助固化剂等来提高其耐水解性能。正常条件下,820W中WRC的质量分数为0.05,当空气湿度超越90%的临界点时,为避免湿气消耗固化剂,应将WRC的质量分数增至0.06~0.07。一般来说,820W的固形物质量分数越大,要求添加的WRC质量分数越大。

### 2.3 820W涂层干燥

820W具有较大固形物质量分数且比溶剂胶粘剂慢干,因此涂层要尽可能均匀且尽量薄。涂820W的鞋材仍可用传统烤箱烘干,无需添加或更换设备,但需适当调慢输送带传送速度,以使鞋材充分干燥。为使鞋厂单位时间的出鞋量不受影响,输送带上码放鞋材的密度可适当增大。经万能压底机加压后(加压时间比溶剂胶粘剂略长1~2 s),涂820W的鞋材可快速冷冻定型,其冷冻定型的加压条件为:温度范围 0~5℃,加压时间 2.5~3.5 min。

### 2.4 鞋面用油皮的表面处理

油皮表面处理剂种类对试样粘合效果的影响如表2所示。TR胶片采用水基处理剂W927N进行处理,胶粘剂选用WRC质量分数为0.05的820W;油皮分别采用处理剂W243N(水性,可经紫外线照射固化的水性丙烯酸酯改性聚氨酯乳液,自制)、

表2 油皮表面处理剂种类对试样  
粘合效果的影响  $N \cdot mm^{-1}$

项 目	处理剂				
	空白	W243N	W243N+光照	605-3	151
初始粘合强度	0.4	1.0	1.8	1.6	1.6
剪切强度	0.6	1.9	2.5	2.1	2.4
剥离强度	0.6	4.0	破坏	破坏	破坏

某品牌真皮处理剂605-3(油性,市售品)、某品牌油皮处理剂151(油性,市售品)进行处理。

本试验选用的厚油皮表面密度和内聚力较普通皮料大。由表2可知,处理剂W243N具有较好的处理效果,油皮经其处理后的粘合性能达到GB 19340—2014的技术要求,若再经紫外线照射处理,则粘合试样可达到油皮破坏的效果。

本试验油皮表面经处理剂处理后,采用紫外线LED灯波照射,该灯的紫外线波长为180~280 nm,功率小(仅50 W),但辐射强,其功率密度远远超过国内制鞋厂一般选用的UV-A波段中波长大于300 nm的紫外线照射机器的功率密度<sup>[5]</sup>。紫外线LED灯照射的辐射量达 $800 \mu W \cdot cm^{-2}$ ,非常适合于材料表面改性。不同波长紫外线具有不同生物效应,UV-C波段中260 nm波长的紫外线已被证实为杀菌效率最高的紫外线,185 nm波长的紫外线能分解水中的有机分子和产生氢自由基,并将有机分子氧化为 $CO_2$ ,从而去除水中有机物。经试验,UV-C波段强冷光照射处理的鞋材升温不超过 $5^\circ C$ ,主要利用物理效应产生的臭氧的氧化和紫外线的强大的能量效应来取代传统的卤化处理,同时提高被处理表面的能级,使胶粘剂更容易浸润到鞋材中,进而增大内聚力。

### 2.5 鞋底用TR胶片的表面处理

TR胶片表面处理剂种类对试样粘合效果的影响如表3所示。油皮采用处理剂W243N进行处理,胶粘剂选用WRC质量分数为0.05的820W。TR胶片分别采用水基处理剂W927N、某品牌处理剂CRB091CF(油性,市售品)、某品牌处理剂793R(油性,市售品)进行处理。

从表3可以看出,水基处理剂W927N具有较好的处理效果,若试样剪切强度符合GB 19340—2014的要求,处理剂W927N处理TR胶片过程中还需要超声波强化处理<sup>[6-8]</sup>。当处理剂W927N中传入超声波时,被洗涤的TR胶片表面反复地被加压与减压,催生空化效应,液体内出现细小空洞;当

表3 TR胶片表面处理剂种类对试样  
粘合效果的影响  $N \cdot mm^{-1}$

项 目	处理剂				
	空白	W927N	W927N+水洗	CRB091CF	793R
初始粘合强度	0.4	1.0	2.4	1.4	1.6
剪切强度	0.6	1.6	1.9	1.8	2.1
剥离强度	0.6	2.1	5.8(破坏)	破坏	破坏

超声波到达特定强度时,空洞会产生强烈爆炸,剧烈碰撞及强大能量使水分加速度撞击被清洗TR胶片的表面,将油脂或杂质撞击下来,从而起到显著清洗效果。TR胶片由于浸泡在水性介质中,所有表面均能达到理想的清洗效果,这是手工清洗、机械振动清洗等常规方法无法达到的。

### 3 结语

通过试验合成水性聚氨酯胶粘剂820W及其配套水性固化剂WRC,并借助处理剂处理、紫外线照射、超声波水洗对鞋面用油皮与鞋底用TR胶片进行的粘合试验表明,820W和WRC能够满足制鞋粘合要求。鉴于全系列水性胶粘剂及其配套助剂产品在鞋厂的全面推广应用能同时解决消防安全和环保的问题,该项技术前景非常乐观,下一步将着重从产品性价比及简化操作工艺上进行更深入研究,同时在不影响耐热性能的前提下进一步降低820W的最低活化温度,以方便制鞋厂现场施工作业,达到节能降耗的目的。

### 参考文献:

- [1] 李正梅,钱志国,申学明,等.双组分鞋用水性聚氨酯胶粘剂的制备[J].粘接,2008,29(2):25-27.
- [2] 郭文杰,傅和青,李付杰,等.多重改性水性聚氨酯的力学性能和粘接性能研究[J].高校化学工程学报,2009,23(2):246-251.
- [3] 佚名.胶鞋生产须守住绿色底线[J].橡胶工业,2015,62(1):56.
- [4] 陈春添.鞋用水性PU胶的制备、检测及使用[J].粘接,2003,24(3):36-38,49.
- [5] 赵翻选,赵书荣,王联章,等.高海拔地区紫外辐射对硅橡胶复合绝缘子老化的影响[J].华北电力技术,2009(3):10-13.
- [6] 李燕.家用型超声波清洗机设计过程中的几个关键点[J].机电信息,2009(24):59-60.
- [7] 李晓东,刘传绍.超声波清洗技术的研究与应用现状[J].清洗世界,2009,25(1):28-31.
- [8] Herrera R H, Orocco R, Rodriguez M. Wavelet-based Deconvolution of Ultrasonic Signals in Nondestructive Evaluation[J]. Journal of Zhejiang University-Science A, 2006, 7(10):1748-1756.

收稿日期:2018-07-29

## Application of Waterborne Polyurethane Adhesive and Its Supporting Waterborne Curing Agent in Shoe Material Bonding

ZHENG Lihua

(Guangdong Good Resin Technology Co. Ltd, Foshan 528139, China)

**Abstract:** The waterborne polyurethane adhesive 820W ( hereinafter referred to as 820W ) and its supporting waterborne curing agent WRC (hereinafter referred to as WRC) were prepared, and the adhesion between the oil skin for upper and the modified thermoplastic rubber (TR) film for sole was investigated. The results showed that, 820W and WRC could meet the requirements of shoe factory for the adhesion between oil skin and TR film by using the treatment agent to treat the oil skin and TR film surface, ultraviolet irradiation, and ultrasonic washing, which could be used for shoe material bonding.

**Key words:** waterborne polyurethane adhesive; waterborne curing agent; shoe material; surface treating; ultraviolet irradiation; ultrasonic washing

### 圣奥化学参与研发项目荣获2018年度 国家技术发明奖二等奖

2019年1月8日,2018年度国家科学技术奖励大会隆重举行。由圣奥化学科技有限公司(以下简称圣奥化学)参与完成的“取代芳胺系列产品绿色催化合成关键技术与工业应用”项目荣获2018年度国家技术发明奖二等奖。

据了解,取代芳胺是核心精细化工原料,广泛应用于抗高温、阻燃、绝缘、抗紫外光等特需材料的合成,满足军用装备、高铁、特高压输电和核能等高端需求,也是医药、农药、染料等合成原料。对苯二胺类产品属于取代芳胺系列产品中的一种,可直接作为橡胶防老剂使用。

“取代芳胺系列产品绿色催化合成关键技术与工业应用”项目团队突破了防老剂催化剂及其应用的创新、工艺技术以及工程设备的创新三大技术难点,将圣奥化学研发团队与浙江工业大学等合作自主研发的“贵金属催化氢化合成防老剂6PPD新工艺及产业化技术”成功运用于防老剂6PPD的合成,使生产过程实现低能耗、高品质、高收率,基本无“三废”产生,同时降低了对设备及操作的要求,为推动我国精细化工行业高效、绿色、安全可持续发展作出重要贡献,并形成良好的环

境效益、经济效益和社会效益。

圣奥化学紧紧围绕中化集团提出的“全面转型为科学驱动的创新型公司”的发展战略,秉承“科学至上”的理念,在实践中不断发展“节能降耗、绿色环保”技术,对产品和生产工艺进行持续优化和改良,公司始终致力于推动整个聚合物添加剂行业乃至精细化工行业的绿色发展。

国家科学技术奖是我国在科学技术领域设立的最高奖项,每年评审一次,包括国家最高科学技术奖、国家自然科学奖、国家技术发明奖、国家科学技术进步奖和中华人民共和国国际科学技术合作奖,旨在表彰为我国科技事业作出突出贡献的科技工作者。2018年度授予278个项目和7名科技专家国家科学技术奖。278个项目包括:国家自然科学奖授奖项目38项,其中一等奖1项,二等奖37项;国家技术发明奖授奖项目67项,其中一等奖4项(通用项目2项,专用项目2项),二等奖63项(通用项目47项,专用项目16项);国家科学技术进步奖授奖项目173项,其中特等奖2项(专用项目),一等奖23项(通用项目11项,专用项目9项,创新团队3项),二等奖148项(通用项目123项,专用项目25项)。

(本刊编辑部)