

知识讲座

胶鞋胶料配方设计(五)

由顺先

(续上期)

3 冷粘鞋鞋底胶料配方设计

前2章所述布面胶鞋胶料和胶面胶鞋胶料的配方设计,均适用于热硫化鞋。热硫化属于制鞋中的传统工艺方法,即在生产中,成型后必须经加热硫化才能得到最终产品。相对于热硫化鞋而言,冷粘鞋的成型基本上是利用胶粘剂粘合,且成型后在室温下(或经冷冻)即可完成硫化或固化过程。由于冷粘鞋具有轻便、舒适的特点,适应多品种、多款式、多功能和快速多变的鞋类市场,大大加快了胶鞋工业的发展。冷粘鞋鞋底材料种类繁多,常用的有橡胶底、橡塑共混底(仿革底与微孔底)、热塑性弹性体底、聚氨酯底和PVC底。本章仅就冷粘鞋常用的各种鞋底胶料的配方设计进行探讨。

3.1 多色橡胶底

用不同颜色的胶料,按不同的花纹和图案共同硫化成多色橡胶底的技术,不但适用于冷粘鞋大底,也可用于诸多硫化鞋底的生产中。

3.1.1 性能要求

多色橡胶底胶料除应具备高强度、高弹性和高耐磨等性能外,还应满足生产过程中的工艺性能要求,使各种颜色胶料准确定位,不同颜色胶料的交接处不缺胶、不串色,并同步达到正硫化。

多色橡胶底胶料由主胶料和装饰胶料2部分组成,主胶料即构成鞋底的主体胶料,装饰胶料则为突出鞋底的部分图案而设定的区别于主胶料的1种或几种颜色胶料。按工艺流程,装饰胶料先入模,要求其门尼粘度高、流动性小、焦烧时间长,而且应在反复开模过程中不拉丝、不粘模;主胶料后入模,要求其门尼粘度相对较低、流动性好、易

充模。

3.1.2 胶料配方设计原则

冷粘鞋大底一般以浅色或彩色底居多,在原材料的选用上,要尽量使用不污染、不变色、不喷霜、摩擦不掉色的材料。

主胶料的配方设计原则与其他模压底胶料基本相同,生胶可采取NR/BR或NR/BR/SBR并用。BR虽然耐磨性优异,但因其防滑性差、粘合性能不好以及在苛刻的穿用条件下易产生崩花掉块等现象,用量一般不宜超过60份。在生产高档运动鞋大底时,为使大底胶料具有优异的耐磨性能和粘合性能,还可并用一定量的NBR。含胶率按鞋的档次决定,一般运动鞋大底含胶率为40%~50%,专业运动鞋大底为50%~60%。因主胶料配方中一般合成橡胶用量较大,硫黄用量在1.8~2份即可,促进剂一般采用促进剂M+促进剂DM/促进剂D或促进剂M+促进剂DM/促进剂TS并用体系(并用比一般为0.7:0.3或0.8:0.2)。冷粘运动鞋大底胶料通常用白炭黑补强,用量40~50份,胶料中加入分散剂,不但能有助于白炭黑均匀分散,还能降低胶料门尼粘度、提高流动性。为避免大底胶料与地面摩擦时产生黑色划痕,高档运动鞋中即便是黑色底胶料一般也不用炭黑补强。增塑剂的品种和用量应根据白炭黑的品种和用量以及对胶料门尼粘度的要求加以调整,一般采用机械油或环烷油。防老剂一般用防老剂SP、防老剂MB等,用量1~2份。

在装饰胶料的配方设计中,应对工艺性能重点考虑,生胶要选择受热不拉丝、不粘模、粘性相对小的胶种,如BR或BR/NR/SBR并用体系。白炭黑用量较大(一般可达70份),增塑剂少用或

不用,以增大胶料的门尼粘度,减小流动性。硫化促进剂采用与主体胶料相同的并用体系,可通过调整并用比延长焦烧时间。胶料配方确定以后,还需通过硫化曲线验证主胶料和装饰胶料可达到同步正硫化。

3.1.3 配方举例

橡胶鞋底白色主胶料配方实例见表 45;彩色装饰鞋底胶料配方实例见表 46,高档运动鞋、旅游鞋双色模压底胶料配方实例见表 47,高档运动鞋单色橡胶底胶料配方实例见表 48。

表 45 橡胶鞋底白色主胶料配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
NR(SCR5)	40	氧化锌	5
BR	60	防老剂 SP	1
硫黄	1.8	分散剂	2
促进剂 D	0.5	聚乙二醇	5
促进剂 M	0.6	钛白粉	16
促进剂 DM	1.5	群青	0.5
白炭黑	50	硬脂酸	2
		合计	185.9

表 46 彩色装饰鞋底胶料配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
NR(3*烟胶片)	20	氧化锌	5
BR	80	防老剂 SP	1
硫黄	1.8	分散剂	2
促进剂 D	0.3	聚乙二醇	6
促进剂 M	0.3	白炭黑	70
促进剂 DM	2.2	颜色母料	6
硬脂酸	1.5	合计	196.1

表 47 高档运动鞋、旅游鞋双色模压底胶料配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
NR(1*烟胶片)	65	白炭黑	40
BR	20	钛白粉	10
高压聚乙烯(LDPE)	15	碳酸镁	20
氧化锌	5	轻质碳酸钙	2.5
硬脂酸	1.5	工业脂	8
促进剂 CZ	0.5	变压器油	8
促进剂 D	0.3	硫黄	2.5
促进剂 DM	0.7	交联剂 DCP	0.3
防老剂 MB	0.5	着色剂	适量
石蜡	0.2		

表 48 高档运动鞋单色橡胶底胶料配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
NR(SCR5)	40	白炭黑	50
BR	60	聚乙二醇	5
硫黄	1.9	白炭黑分散剂	5
促进剂 CZ	1.2	环烷油	4.5
促进剂 DM	0.6	石蜡	1
促进剂 TS	0.15	硅烷偶联剂	2
硬脂酸	1.5	防老剂 SP	2
氧化锌	5	着色剂	适量

3.2 橡塑并用仿革底

橡胶与塑料同属高分子材料,性能上各有优劣,两者并用可以取长补短,得到具有橡胶和塑料综合性能的产品。其中,橡胶与塑料并用制造鞋底的技术近年来发展很快,它不仅可以节约橡胶资源,降低成本,改善产品的物理性能和加工性能,还可以增加花色品种,制造多种具有鲜明特性的鞋底材料。例如,橡胶与 EVA 并用,可制作轻便美观、富有弹性的微孔鞋底;NBR 与 PVC 并用可制作具有抗化学药品性和耐臭氧老化性的耐油鞋底;橡胶与高苯乙烯并用则可制得典型的仿革底材料。本节主要就仿革底的配方设计进行讨论。

仿革底因其外观酷似天然皮革底而得名,在穿着时,其耐磨性和防水性均优于天然皮革底。近年来,虽然冷粘鞋的鞋底材料多种多样,由于仿革底具有穿着轻便、外观新颖等特点,目前在许多品种中仍然常被选用。

3.2.1 性能要求

仿革底胶料一般要求硬度较高,并具有良好的耐磨性、耐屈挠性、防水性,以及适度的韧性和挺性等特点。若鞋底需要印花和喷涂,还应具有与后处理材料粘合性能较好的特点。

3.2.2 胶料配方设计原则

1. 生胶
浅色底胶料生胶可选用 NR, SBR 及 BR, 黑色底胶料生胶可并用部分再生胶。常并用的树脂有高苯乙烯树脂、EVA、LDPE、改性 PVC 等,其中 NR 和 SBR 与高苯乙烯树脂的并用体系,具有更好的耐磨性和皮感性。在此并用体系中,如橡胶用量增大,则产品的硬度减小,收缩率增大;而高苯乙烯用量增大,则产品硬度增大,弹性变

小。所以高苯乙烯树脂用量一般为 30~50 份,通常采用 NR/SBR/高苯乙烯树脂并用比为 20:40:40。

胶料中的高苯乙烯树脂也可部分或全部用 EVA[乙酸乙烯(VA)含量 10%~20%]和 LDPE 代替,这种胶料除挺性稍逊外,硬度、耐磨性、耐屈挠性能等都能与并用高苯乙烯树脂的胶料媲美,并具有一定的真皮感。因 EVA 和 LDPE 都属于饱和高分子结构,其硫化体系与通常的硫化体系也不同,欲达到共硫化和理想的物理性能,还必须对硫化体系以及增塑剂、填充剂、防老剂等配合体系进行调整。

此外,NR 与高硬度的 SSBR 并用,可得到物理性能优良的仿革底胶料;低丙烯腈含量的 NBR 与改性 PVC 并用,可制作光泽好、质硬、耐磨性好的仿革底胶料,但缺点是耐屈挠性较差,加工工艺也较为复杂。

2. 硫化体系

橡胶与高苯乙烯树脂并用时,胶料中通常采用硫黄作硫化剂。当胶料中并用 EVA 和 LDPE 时,则要适当使用有机过氧化物作交联剂,常用的有过氧化二异丙苯(DCP)、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷等。由于仿革底属于高硬度橡胶制品,胶料在加工过程中生热量大,为防止胶料在混炼等工艺过程中焦烧,一般选择后效性促进剂与噻唑类或秋兰姆类促进剂并用,其中以促进剂 M/促进剂 DM、促进剂 M/促进剂 DM/促进剂 D、促进剂 CZ/促进剂 DM/促进剂 D 等并用体系最为普遍。特别在使用大量炭黑作补强剂的胶料中,采用促进剂 CZ/促进剂 DM/促进剂 D(并用比为 1:0.8:0.2)为宜。采用 DCP 作交联剂时,还可加入 1~2 份脲酸三烯丙酯(TAC)为助交联剂,以提高其交联效率。

3. 填充剂

在黑色仿革底胶料中,补强性填充剂以高耐磨炭黑和半补强炭黑为主,用量为 50~70 份,随着炭黑用量的增大,在胶料混炼时生热量也相应增大,所以应考虑采用后效性促进剂,以保证加工

安全性。在浅色仿革底胶料中,可选择白炭黑作补强性填充剂,用量 30~50 份,其次是活性陶土和活性碳酸钙。

为改善工艺性能和降低成本,胶料中还可以加入非补强性填充剂,常用的非补强性填充剂有碳酸钙、陶土、碳酸镁、硅酸钙等。其中碳酸钙、陶土用量通常为 10~30 份,当使用碳酸镁和硅酸钙时,其用量一般为 20~40 份,同时可适当减小补强剂用量。浅色仿革底胶料中还可以使用偶联剂,以改善耐磨性和拉伸强度,如果在胶料中使用偶联剂,填充剂用量可适当增大。

4. 增塑剂、防老剂与着色剂

增塑剂以固体古马隆树脂较为适宜,浅色底胶料还可选用石油树脂、萘烯树脂、凡士林、白矿油等。黑色底胶料可使用松焦油、软化重油等增塑剂,用量一般 5~10 份。若生胶并用 EVA 和 LDPE 等,则应使用酯类增塑剂。

浅色底胶料可加入不喷霜、无污染性的防老剂,例如防老剂 SP、防老剂 MB、防老剂 264 等,一般用量 0.8~1 份。黑色胶料可采用防老剂 RD、防老剂 4010 或 2 种并用。

着色剂应具备耐热、无迁移、无污染等性能,常用的着色剂有氧化铁红、氧化铁黄、橡胶大红、永固桔黄、群青、钛白粉等。

5. 印花和喷涂体系

为装饰产品外观,常对仿革底胶料进行印花或喷涂,使之达到或近似于真牛皮感。但在选择印花及喷涂材料时,必须考虑涂料与基材的粘合性。要求印花和喷涂处理后的仿革底,经屈挠表面无裂纹、不脱层、手感光滑,并有一定的韧性、耐磨性和耐溶剂性。目前选用的印花材料一般为快干的树脂型油墨。喷涂材料以软性聚氨酯清漆最为普遍,也可采用橡胶改性油墨。溶剂一般选用甲苯、二甲苯、丙酮、环己烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯等。

3.2.3 配方举例

黑色仿底革胶料配方实例见表 49,浅色仿底革胶料配方实例见表 50,棕色仿底革胶料配方实例见表 51,橡胶仿底革胶料配方实例见表 52。

表 49 黑色仿皮革胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3# 烟胶片)	15	防老剂 RD	1.5
SBR1500	35	固体古马隆树脂	5
高苯乙烯树脂	20	机油	5
EVA	30	工业脂	5
硫黄	1.8	石蜡	0.5
氧化锌	5	邻苯二甲酸二丁酯	2
硬脂酸	2	炭黑 N330	62
促进剂 DM	0.8	轻质碳酸钙	20
促进剂 D	0.4	陶土	10
促进剂 CZ	1.2	合计	222.2

表 50 浅色仿皮革胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(SCR5)	70	超细碳酸钙	60
EVA(VA 含量 14%)	30	促进剂 D	1
氧化锌	5	交联剂 DCP	0.6
硬脂酸	0.5	硫黄	1.9
防老剂 MB	1	着色剂	适量
轻质碳酸钙	60		

表 51 棕色仿皮革胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
SBR1502	40	白炭黑	30
高苯乙烯树脂	60	轻质碳酸钙	40
氧化锌	5	陶土	30
硬脂酸	2	钛白粉	7
促进剂 D	0.8	塑料棕	5
促进剂 DM	1.2	古马隆树脂	4
促进剂 M	1	硫黄	2
防老剂 SP	1	防老剂 MB	1
		合计	230

表 52 仿皮革胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3# 烟胶片)	35	白炭黑	5
SBR4003 ¹⁾	65	古马隆树脂	2
氧化锌	4	促进剂 D	0.6
硬脂酸	0.8	促进剂 M	1.3
防老剂 RD	1	硫黄	2
炭黑 N330	40	陶土	35
		合计	191.7

注:1)溶聚丁苯橡胶 Tufdene 4003, 结合苯乙烯含量 40%, 顺式含量 36%, 日本旭化成公司生产。 (未完待续)

普利司通增大太阳能电池密封膜的生产能力

日本普利司通公司针对用于太阳能电池乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)密封膜片日益增长的需求,决定增大位于静冈县磐田市和岐阜县关市 2 家工厂的 EVA 密封膜片生产能力,投资额分别为 42 亿和 40 亿日元,将静冈县磐田市工厂原月产 3000 t 和岐阜县关市工厂原月产 1200 t 的能力各提高 1200 t,预计到 2012 年上半年这 2 家工厂总月产能将达到 6600 t。

近年来,世界对太阳能电池的需求急速增长,预计中长期内欧洲、北美等地区对日本为中心生产的太阳能电池的需求量将大幅度增长,相应的用于太阳能电池的 EVA 密封膜片的需求量随之大增。

普利司通今后还会根据太阳能电池增长的需求,不断增大 EVA 密封膜片的生产能力。

侯建国

山下橡胶公司在墨西哥建汽车橡胶零件厂

据日本媒体报道,日本山下橡胶公司已经着手研究在墨西哥建立生产汽车用橡胶零部件的工厂。该工厂预计于 2011 年建成投产,成为为北美、南美地区的日资汽车制造厂供应橡胶零部件的基地。这是山下橡胶公司为强化成本竞争,在

劳动力便宜地区抢占跨国市场所采取的举措。目前,工厂规模和厂址正在研究之中。至于该工厂与山下橡胶公司 100% 出资建设的美国 YUSA 子公司(俄亥俄州)在生产品种方面的分工,要调查和分析客户的需求情况后再决定。 侯建国