

水性聚氨酯胶粘剂在热硫化布面胶鞋围条与鞋帮粘合中的应用研究

王维明¹, 胡礼强², 林超³, 徐燕奇³, 沈但理⁴

[1. 上海旺泰实业公司, 上海 201503; 2. 上海上宏鞋业有限公司, 上海 200120;

3. 中科华宇(福建)科技发展有限公司, 福建 莆田 351139; 4. 上海胶鞋研究所, 上海 200051]

摘要: 研究水性聚氨酯胶粘剂在热硫化布面胶鞋围条与鞋帮粘合中的应用。结果表明, 水性聚氨酯胶粘剂是环保型胶粘剂, 可作为围条胶浆用于热硫化布面胶鞋中。对水性聚氨酯胶粘剂用于围条与鞋帮粘合的实际工艺性能还要进行更深入探讨。

关键词: 水性聚氨酯胶粘剂; 围条; 鞋帮; 热硫化布面胶鞋

20世纪70年代以前, 布面胶鞋主要采用帆布作为帮面材料, 围条与鞋帮用天然橡胶与汽油制备的胶浆进行粘合。根据当时标准(GB 318—1964)的指标要求, 围条与鞋帮的粘合强度为 $2.0\sim 2.5\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。70年代以后, 天然胶乳胶浆在胶鞋中大量应用, 标准(GB 318—1974和GB 318—1983)的指标也有变化, 围条与鞋帮的粘合强度为 $2.0\sim 2.2\text{ kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。20世纪末到21世纪初, 为适应多样化的市场需求, 纤维织物、PVC、PU等材料应用于胶鞋鞋帮, 带来了围条与鞋帮的粘合问题, 即单一使用汽油胶浆或天然胶乳胶浆的粘合工艺已不适用于围条与鞋帮的粘合。于是各种溶剂型处理剂与传统的胶浆并用, 应用于围条与鞋帮的粘合。如采用甲基丙烯酸甲酯(MMA)与天然橡胶接枝制备有机溶剂处理剂, 即先将处理剂涂覆在PVC或PU围条表面, 然后在这些材料的表面和鞋帮上涂刷汽油胶浆或天然胶乳胶浆, 再将围条与鞋帮进行粘合。这些措施虽然解决了围条与鞋帮的粘合问题, 但这些处理剂大多是挥发性溶剂, 因此在应用时会对环境造成一定的污染。

为解决溶剂型处理剂的污染问题, 本工作用水性聚氨酯胶粘剂作围条胶浆, 探讨其在热硫化布面胶鞋围条与鞋帮粘合中的应用。

1 水性聚氨酯胶粘剂的特性

水性聚氨酯胶粘剂在生产过程中不使用苯、甲苯、二甲苯、卤代烃类和正己烷类等非极性有机溶剂, 主要使用酮类和醇类等极性有机溶剂, 且这些溶剂在生产过程中被萃取出, 因此水性聚氨酯胶粘剂不含有害物质。同时由于水性聚氨酯胶粘剂中含有大量的水, 能与游离甲苯二异氰酸酯的—NCO基团反应, 其最终产品中不含游离甲苯二异氰酸酯, 所以水性聚氨酯胶粘剂是一种绿色环保型产品。

为规范水性聚氨酯胶粘剂的质量, 2012年我国胶粘剂标准化技术委员会组织起草国家标准《鞋用水性聚氨酯胶粘剂》[由中科华宇(福建)科技发展有限公司、莆田市海西鞋业研发设计中心等单位负责起草]。目前该标准(GB/T 30779—2014)已实施, 相应的水性聚氨酯胶粘剂的性能及有害物质限量指标见表1和2, 表中耐热老化试验粘合试样在温度(23 ± 2)℃、相对湿度(50 ± 5)%的条件下放置48 h, 再在温度(70 ± 2)℃条件下放置120 h, 然后在温度(23 ± 2)℃、相对湿度(50 ± 5)%下调节30 min; 耐水解试验粘合试样在温度(23 ± 2)℃、相对湿度(50 ± 5)%条件下调节48 h, 然后在温度(70 ± 2)℃、相对湿

度(95±5)%的恒温恒湿箱中放置24 h;耐热稳定试验是取胶粘剂300 g置于密闭容器中,在温度(70±2)℃条件下放置72 h,再在温度(23±2)℃、相对湿度(50±5)%条件下调节4 h,然后进行粘合试样制备,将粘合试样在温度(23±2)℃、相对湿度(50±5)%条件下调节48 h。

表1 GB/T 30779—2014中鞋用水性聚氨酯胶粘剂的性能指标

项目	指标
pH值	6.0~9.0
固含量/%	≥40.0
初始粘合强度/(kN·m ⁻¹)	≥2.0
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	≥4.0
蠕变量/mm	≥5.0
剪切强度/MPa	≥1.8
耐热老化试验后粘合强度/(kN·m ⁻¹)	≥4.0
耐水解试验后粘合强度/(kN·m ⁻¹)	≥3.5
耐热稳定试验后粘合强度/(kN·m ⁻¹)	≥3.5

表2 GB/T 30779—2014中鞋用水性聚氨酯胶粘剂的有害物质限量

项目	指标
苯含量/(g·kg ⁻¹)	≤0.1
甲苯和二甲苯含量/(g·kg ⁻¹)	≤0.5
正己烷含量/(g·kg ⁻¹)	≤0.5
卤代烃含量 ¹⁾ /(g·kg ⁻¹)	≤0.5
总挥发性有机物含量/(g·L ⁻¹)(以湿基表示)	≤50

注:1)包括二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和三氯乙烯。

2 实验

2.1 材料

2.1.1 帮面材料

1[#]黑白双色布(化纤织物);2[#]灰色呢子布(化纤织物);3[#]白、粉、紫色TC布(棉织物);4[#]粗牛津纺印刷布(化纤织物);5[#]灰色棉毛布;6[#]浅蓝牛仔布;7[#]蓝白条纹布(经向蓝、白棉织物,纬向化学纤维);8[#]黑花牛仔布;9[#]蓝花牛仔布;10[#]

泥色PU革;11[#]黄褐色PU革;12[#]暗蓝太空革;13[#]暗红牛绒皮;14[#]闪光银色PU革。

2.1.2 围条

含胶率37%,混水成型(围条成型后即过含隔离剂的水进行冷却)。

2.1.3 水性聚氨酯胶粘剂

水性聚氨酯胶粘剂,中科华宇(福建)科技发展有限公司产品,符合表1和2的要求。

2.1.4 胶浆

220型接枝胶浆(主体材料为接枝氯丁橡胶的MMA),恩多水性树脂有限公司产品。

2.2 工艺

在围条背面刷220型接枝胶浆,在上述14种已合布的帮面材料上分别刷水性聚氨酯胶粘剂,然后将这些围条和帮面材料分别放入烘箱里进行烘干活化。烘干温度50℃;烘干时间随围条和帮面材质不同而不同,帮面材料烘干至表面略干为止,围条背面保持湿润,不完全烘干。

将烘干活化后的围条背面分别贴合在各种帮面材料上,然后用雷丝将围条与帮面材料压合。压合后的材料进卧式硫化罐硫化(热空气硫化),硫化条件与胶鞋相同,即124℃×55 min。

2.3 粘合性能测试

试样按GB/T 2941-2006《橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序》确定试样有效宽度为(10.0±0.2)mm,有效长度≥80mm,试样试验前放置时间超过6 h。采用HY-939 C型电脑式单柱拉力试验机(东莞市恒宇仪器有限公司产品),按GB 532-2008《硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定》测试试样粘合强度。

3 结果与讨论

3.1 粘合性能

水性聚氨酯胶粘剂对围条与鞋帮的粘合强度影响见表3。可以看出,采用水性聚氨酯胶粘剂时,围条与鞋帮的粘合强度很高,超出HG 2017《普通运动鞋》粘合强度指标要求。

3.2 耐热水解性

胶鞋通常采用硫化罐硫化,按硫化介质,胶鞋

表3 围条与鞋帮的粘合强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$

帮面材料	实测值	HG 2017—2011
1 [#]	6.03	≥ 2.0
2 [#]	5.26	≥ 2.0
3 [#]	5.90	≥ 2.0
4 [#]	6.82	≥ 2.0
5 [#]	7.32	≥ 2.0
6 [#]	4.63	≥ 2.0
7 [#]	5.45	≥ 2.0
8 [#]	6.48	≥ 2.0
9 [#]	6.25	≥ 2.0
10 [#]	试样拉破	≥ 2.0
11 [#]	试样拉破	≥ 2.0
12 [#]	试样拉破	≥ 2.0
13 [#]	7.30	≥ 2.0
14 [#]	试样拉破	≥ 2.0

的硫化罐硫化方法分为3种,即热空气硫化法(也称间接蒸汽硫化法)、饱和蒸汽硫化法和混合气硫化法。现在浅色或白色布面胶鞋采用热空气硫化法。此次试验采用热空气硫化法,由于硫化罐内不存在水蒸气,因此聚氨酯胶粘剂层硫化时不会发生热分解现象。

3.3 工艺操作性

由于本次试验主要在实验室进行,因此水性聚氨酯胶粘剂用于胶鞋实际生产还有待进一步研究。

4 结论

(1) 水性聚氨酯胶粘剂是一种环保型的胶粘剂,在使用过程中不会对环境产生污染。

(2) 水性聚氨酯胶粘剂可用于热硫化布面胶鞋的围条与鞋帮粘合。

Application of Waterborne Polyurethane Adhesive in Adhesion of Thermal Curing Canvas Rubber Shoes

Wang Weimin¹, Hu Liqiang², Lin Chao³, Xu Yanqi³, Shen Danli⁴

[1. Shanghai Wangtai Industrial Company, Shanghai 201503, China; 2. Shanghai Shanghong Shoes Company, Shanghai 200120, China; 3. Zhongke Huayu (Fujian) Science and Technology Development Co., Ltd., Putian 351139, China; 4. Shanghai Institute of Rubber Shoes, Shanghai 200051, China]

Abstract: The environmentally friendly waterborne polyurethane adhesive was applied in adhesion between foxing and upper of the thermal curing canvas rubber shoes. The study was carried out by using the polyurethane as the foxing adhesive. More investigation in the real process was needed in the future.

Keywords: waterborne polyurethane adhesive; foxing; upper; thermal curing canvas rubber shoes

欢迎参加第九期全国轮胎配方设计技术高级培训班
(2014年10月 北京)