知识讲座

胶鞋胶料配方设计(七)

由顺先

(续上期)

4 注射(注塑)鞋配方设计

4.1 聚氨酯鞋底配方设计

聚氨酯鞋底一般是由浇注型聚氨酯经注射或浇注等工艺制成。如前所述,聚氨酯橡胶与其他橡胶相比,在性能上具有许多突出的优点。拉伸强度几乎比所有橡胶都高,耐磨性、耐油性、耐臭氧性、耐腐蚀性及粘合性良好,是一种较为理想的鞋底材料。聚氨酯橡胶按其物理状态和加工特点可分为3类,即浇注型聚氨酯、混炼型聚氨酯及热塑性聚氨酯。其中浇注型聚氨酯近年来在制鞋工业中应用较为普遍,尤其以鞋底最为广泛。为了减小鞋的质量,在浇注或注射过程中还要进行发泡,既可以节约原材料又减小整鞋的质量,符合轻量化的要求,同时还能增加鞋底的回弹性及柔软性。下面讨论用浇注型聚氨酯弹性体(又称液体聚氨酯橡胶)以注射或浇注方法生产的鞋底胶料配方设计。

4.1.1 主体材料

聚氨酯弹性体是在催化剂存在下,由二元醇、二异氰酸酯和扩链剂反应的产物,不同的二元醇和不同的二异氰酸酯可以合成出不同的弹性体。

1. 二元醇(或多元醇)

二元醇是指聚酯或聚醚的低聚物,末端为羟基,其相对分子质量通常在600～3000之间。二元醇是生产聚氨酯弹性体的主要原料之一,它构成了聚氨酯橡胶的软段,所用二元醇是聚酯型还是聚醚型将直接影响最终产品的性能。与聚醚型聚氨酯相比,聚酯型聚氨酯具有较高的强度和硬度,较好的耐热性、耐臭氧性、耐溶胀性、耐磨性以及粘合强度,但其价格高、合成工艺复杂,且在低温柔顺性、水解稳定性和耐霉菌性等方面不如聚醚型聚氨酯。因聚酯型聚氨酯自身的优越性,在聚氨酯制品生产中占有相当的地位,鞋底用聚氨酯弹性体常选用聚酯型二元醇。

实际生产中,一般原料厂所提供的聚酯型二元醇聚氨酯原液通常制成A,B,C 3个组分。A组分由部分聚酯、扩链剂、匀泡剂、发泡剂等组成,发泡剂一般为水,通常含量在0.4%左右,在使用前应对水含量进行测定;B组分为预聚体组分,即部分聚酯多元醇与异氰酸酯反应制得的合成预聚体;C组分为催化剂组分。使用时,先将A组分与C组分均匀混合,生产过程中再与B组分混合进行注射或浇注。

2. 二异氰酸酯(或多异氰酸酯)

异氰酸酯是生产聚氨酯橡胶的另一主要原料,它构成了聚氨酯橡胶的硬段。异氰酸酯又分为脂肪族异氰酸酯与芳香族异氰酸酯,芳香族异氰酸酯采用价格低廉的甲苯和苯为原料,因此发展很快,目前占主导地位。生产中常用的二异氰酸酯有2,4和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)以及脂肪族4,4′-二环己基二异氰酸酯等。

(1)甲苯二异氰酸酯(TDI)

TDI是以甲苯为原料,经硝化、还原、光气化、精制等步骤制得。TDI外观为水白色或浅黄色液体,易燃、有爆炸危险,具有强烈的刺激性气味,对皮肤、眼睛和呼吸道有刺激作用,使用时要特别注意防护。

TDI有2种异构体,2,4-甲苯二异氰酸酯(简称2,4-体或2,4-TDI)和2,6-甲苯二异氰酸酯(简称2,6-体或2,6-TDI),2种异构体混合使用性

能会更好，如产品 TDI-80（80%2,4-体与 20% 2,6-体的混合物），因其纯度高、总氯含量小、反应速度快，在许多领域中被广为选用。

(2)4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)

MDI是由苯胺与甲醛缩合成二苯基甲烷二胺(MDA)，再经光气化与提纯制成。精MDI的熔点为37～38 ℃，外观为白色晶体，加热时有刺激性臭味，对呼吸器官有刺激性，毒性比TDI低。MDI于室温下易生成不溶解的二聚体，颜色变黄，需加稳定剂并在15 ℃以下保存，使用前必须加热熔化成液体。但反复加热熔融会使MDI的质量下降，色泽加深，不溶物增加，给使用带来不便且影响弹性体的物理性能。而液化MDI能克服此缺点，通过对MDI进行高温处理或化学改性，即可得到液化MDI，它使用方便，贮藏稳定，可用作合成聚氨酯弹性体的原料。

MDI由于2个异氰酸酯基团在苯环上的位置不同，有4,4′-异构体、2,4′-异构体、2,2′-异构体等多种，但在聚氨酯弹性体的合成中常用纯4,4′-异构体，即4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯。

以上TDI与MDI为鞋用聚氨酯弹性体合成时的常用原料，实际生产中为了减小TDI的气味与毒性，也为使反应过程中发泡稳定，厂家常将异氰酸酯与一部分多元醇先反应制成预聚体出售。

聚氨酯弹性体在使用时，由于暴露于大气中，会使制品的颜色变黄，尤其是TDI和MDI制品较为明显，这主要是苯环邻近的氮原子在紫外光作用下易于醌型化，导致耐候性变差。而脂肪族或脂环族多异氰酸酯主链是饱和烷烃，所以由它合成的聚氨酯弹性体耐光、不变黄。芳香族二异氰酸酯如TDI和MDI等制品虽然不耐光，但其他物理性能较好。为改变其制品的耐光性，又发展了氢化TDI和氢化MDI等不变黄的品种，使用时可根据产品的特性要求选用。例如甲基环己基二异氰酸酯(HTDI)，是于氮气存在下，将2,4-体含量为80%和2,6-体含量为20%的甲苯二胺物料加氢，再经光气化制成。由于HTDI不含不饱和双键，对光作用稳定，可用于制备不变黄的产品。

二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)是用4,4′-二苯基甲烷二胺为原料，在氢存在下，对其氢化，再经光气化制成。HMDI是脂环系异氰酸酯，属不变黄异氰酸酯。

1,5-萘-二异氰酸酯(NDI)是用萘与硝酸经二次硝化、提纯，再经氢化还原及光气化等步骤制成。NDI适合于制造高弹性和高硬度的聚氨酯弹性体产品。

目前国内聚氨酯原液的生产厂家不少，主要有烟台万华聚氨酯有限公司、浙江瑞安金城聚氨酯有限公司、浙江华峰聚氨酯公司、天津鑫丰合成化工有限公司等，均可提供不同性能的聚氨酯原液，牌号很多。例如烟台万华聚氨酯有限公司牌号为A组分HT-8801，B组分F-2580，C组分SM-2，其发泡材料适合于制作旅游鞋外底。

此外，还有美国、日本、德国等生产的热塑性聚氨酯，可用注射成型等工艺方法生产运动鞋底和皮鞋底，其品种也很多，必要时可考虑选用。

4.1.2 配合剂

1. 催化剂

鞋底是一种微发泡体系的聚氨酯弹性体，故同样存在要求聚氨酯的合成速度与发泡速度平衡的问题，正确使用催化剂是解决这一问题的关键。在聚氨酯合成中，有2种反应需要相应的催化剂，一种是异氰酸酯与多元醇的反应，另一种是异氰酸酯与水的反应(生产中常以水为发泡剂)。生产中2种催化剂经常混合使用，在一定程度上还具有协同效应。有机锡类催化剂对异氰酸酯与多元醇的羟基之间的反应催化作用较强，常选用的有二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、辛酸亚锡等。叔胺类催化剂对促进异氰酸酯与水的反应特别有效，常选用的有三乙烯二胺(DABCO)、三乙醇胺、三乙胺等。

在此应强调的是，DBTDL等有机锡化合物虽然是聚氨酯泡沫的有效催化剂，但它对聚醚型聚氨酯泡沫的热老化性能有明显影响，泡体易被有机锡催化剂氧化降解，为此，如体系中采用DBTDL时，必须同时采用2,6-二叔丁基对甲酚等氧化剂，以保证产品性能稳定。而二价锡化合物，如辛酸亚锡对泡体物性并无显著影响。辛酸亚锡分为正辛酸亚锡和异辛酸亚锡，常用的是异

辛酸亚锡，它在聚氨酯催化体系中的催化活性比 DBTDL 大。DABCO 催化剂的活性较强，几乎居叔胺化合物的首位，在使用时比较难以控制，为此近年来又发展了一系列新的 DABCO 系改性催化剂，适当降低了 DABCO 的早期催化活性，增加乳化时间，使反应便于控制。

2. 扩链剂与交联剂

由于扩链剂参与聚氨酯弹性体合成反应过程的链增长反应，因此扩链剂的选择对弹性体的性能有相当大的影响，同时扩链剂还能与过量的异氰酸酯进行二次反应，生成脲基甲酸酯或缩二脲结构，故又成为交联剂。含羟基或含胺基的低相对分子质量多官能团化合物与异氰酸酯共同使用时，均可起扩链剂和交联剂的作用。

扩链剂与交联剂有醇类和胺类，醇类有 1,4-丁二醇(BDO)、二甘醇、三羟甲基丙烷(TMP)等；胺类有 3，3′-二氯-4，4′-二氨基-二苯基甲烷(MOCA)、双邻氯苯胺基甲烷(MBCA)等。其中 BDO 为浇注型聚氨酯常用的扩链剂。

3. 发泡剂及泡沫稳定剂

聚氨酯弹性体发泡基本上分为 2 种类型，一种是利用水与异氰酸酯发生化学反应，产生二氧化碳使材料发泡，此时释放出的二氧化碳的速度与数量受催化剂的品种与数量所牵制。另一种是选用低沸点的惰性卤代烃类化合物，利用合成体系内的反应热使之气化发泡。常用的卤代烃发泡剂有，三氯一氟甲烷(F11)、二氯二氟甲烷(F12)以及二氯甲烷等，卤代烃类发泡剂适于制作大而厚的制品，因为在反应过程中，它可吸收体系内的热量，避免厚制品内部由于反应热过高而引起老化变质。

在用浇注型聚氨酯制鞋时，一般以水为发泡剂。应该指出的是，以水为发泡剂并不是为了降低成本，相反由于 1 mol 水相应消耗 2 mol 异氰酸酯基，成本反而提高了，主要由于异氰酸酯与水反应生成脲键结构，增加了聚合物键的刚性，改善了产品的抗压缩载荷特性和压缩永久变形性能。但为降低制品密度，就必须增大水的用量，这样会带来其他性能降低，此时可添加少量卤代烃类发泡剂，组成水/卤代烃混合发泡体系。

在聚氨酯弹性体的合成反应中，为稳定发泡过程，使泡孔细而均匀，常在体系中加入泡沫稳定剂。泡沫稳定剂还能降低参与反应的各种原料的表面张力，以增加各种原料的互溶性，使体系中各种亲油组分均匀的与水乳化混合，有助于水在疏水介质中的分散，并且在发泡时能稳定泡沫和调节泡孔结构。常用的泡沫稳定剂为有机硅类，如硅-碳键型泡沫稳定剂、硅-氧-碳键型泡沫稳定剂等，这类共聚物品种很多，性能各有特点，可根据需要进行选择。

4. 防老剂

聚氨酯弹性体同样存在老化问题，主要是热氧化、光老化以及水解。抗氧剂的作用就是阻止由氧诱发的聚合物的断链反应，即阻滞聚氨酯的热氧化，常用的方法是添加酚类和胺类防老剂，例如加入具有空间位阻的酚及芳族仲胺作抗氧剂，如其与亚磷酸酯、膦、硫醚等化合物组成复合物，可使抗氧效果更佳。2,6-二叔丁基对甲酚(防老剂 264)、4,4′-二叔辛基-二苯胺、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂 1010)均是特别有效的抗氧剂。

用于聚氨酯的光稳定剂主要有紫外线吸收剂和受阻胺光稳定剂(HALS)，紫外线吸收剂主要是苯并三唑系和三嗪系，国产紫外线吸收剂 2-(2′-羟基-3′,5′-二叔丁基)苯基-5-氯代苯并三唑(紫外线吸收剂 UV-327)效果就较好。如果将抗氧剂 1010 与紫外线吸收剂 UV-327 复合加入聚氨酯材料中，添加量为 0.1%～0.5%，其耐老化效果特别显著。与紫外线吸收剂不同，受阻胺光稳定剂是一种有效的自由基清理剂，可优先与烷基自由基反应，产生光稳定作用，比一般的紫外线吸收剂的效果更好。用于聚氨酯的受阻胺光稳定剂有双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯及 4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。

聚氨酯弹性体的耐水解性较差，尤其是聚酯型聚氨酯的耐水解性较聚醚型更差，这是由于酯键比醚键化合物更易水解。为提高聚氨酯材料的水解稳定性，一般添加碳化二亚胺(—N=C=N—)等水解稳定剂，如二-α-萘基碳化二亚胺、二-1-(4-氯化萘基)-碳化二亚胺等。

4.1.3 配方举例

聚氨酯鞋底胶料配方实例见表63。其中，组分1为聚酯多元醇；组分2为扩链剂；组分3和4为混合催化剂体系；组分5为泡沫稳定剂；组分6为着色剂，如是固体着色剂，通常以聚合物多元醇为载体，提前研磨预制成油膏后使用；组分7为成核剂，是一种充分干燥的惰性粉末，例如可用云母粉、立德粉等；组分8为发泡剂，根据制品密度要求确定用量；组分9为异氰酸酯，实际生产中，厂家常将异氰酸酯与部分多元醇先反应制成预聚体出售，此过程所用多元醇应从A组分多元醇量中扣除。

表63 聚氨酯鞋底胶料配方　　份

组　分	用　量
A组分	
1. 聚乙二醇己二酸酯(相对分子质量2000)	80
2. BDO	10～11
3. DABCO	0.2～0.5
4. DBTDL	0.2～0.7
5. 硅酮共聚物表面活性剂	1
6. 着色剂膏	8
7. 成核剂	0.5～1.0
8. 水	按要求
B组分	
MDI	60

4.2 聚氯乙烯(PVC)树脂注塑鞋底配方设计

PVC树脂按聚合方法不同可分为悬浮聚合法、乳液聚合法、本体聚合法及溶液聚合法4种。其中以悬浮法PVC在制鞋上最为常用，即习惯上称之为粉状PVC树脂，该树脂适用于压延、挤出、注塑等工艺，制鞋中主要应用注塑的方法生产。乳液聚合法所得PVC树脂粒子细微，能在常温下与增塑剂混合成糊状物，故又称为糊状PVC树脂，该树脂适用于浸渍、涂覆、浇注等工艺。本体聚合所得PVC树脂纯度较高，热稳定性和电绝缘性能较好，可作为高绝缘性的电缆材料。溶液聚合所得PVC树脂杂质含量低，但成本高，主要用于制造高质量的特殊用途的产品。

PVC树脂具有耐磨、耐化学腐蚀、色泽鲜艳，产品花纹清晰、工艺简便以及价格低廉等优点，成为广泛应用的鞋底材料之一。但与橡胶相比，其弹性、柔韧性、防滑性等都欠佳。因而需要改变PVC树脂本身的结构，以弥补其在加工和使用中的缺陷。为此，多年来人们致力于研究PVC树脂改性，使其性能适应加工和使用条件。

4.2.1 PVC树脂的改性

对PVC树脂进行改性的方法很多，目前有3种方法可对PVC树脂进行改性以适应制鞋上的要求，即共混法、共聚法和接枝法。共混法是将PVC树脂与具有柔软性的聚合物用机械方法进行混合；共聚法是将氯乙烯与能生成柔性链段的单体进行共聚，例如氯乙烯与乙烯、丙烯、乙酸乙烯或丙烯酸酯共聚；接枝法是将氯乙烯接枝到具有柔顺链的聚合物上去，如氯乙烯单体接枝到乙烯-乙酸乙烯共聚体(EVA)或热塑性聚氨酯上。

目前使用最广泛的方法是共混法，以该法对PVC树脂进行改性，可制备兼有高聚物性质的混合物，而高聚物的选择对提高共混效果至关重要。常用的高聚物有橡胶、氯化聚乙烯(CPE)、EVA等。2种或2种以上高聚物共混改性的效果取决于它们之间能否相容，而相容性取决于聚合物的极性、内聚能密度、溶解度参数以及绝对粘度等因素。

1. 极性

极性由大到小的橡胶排列如下：NBR，CR，SBR，NR。由于PVC的分子结构不对称，支链基团极性强，是强极性高聚物，因此与极性强的橡胶共混性能好，但共混比例不同，所得到的共混改性材料性能亦不同。

2. 内聚能密度和溶解度参数

2种高聚物共混性优劣，同时取决于2种高聚物的溶解度参数(SP)或内聚能密度(CED)，SP值越接近，则相容性越好，反之，SP值相差悬殊，则相容性就较差。NBR与PVC的CED值和SP值接近，因此它们的相容性好。所以常选用NBR作为PVC的改性剂。

3. 绝对粘度

2种高聚物的相容性好坏，还与它们的绝对粘度有关，绝对粘度相近，则共混效果好。若2种高聚物分子结构完全相同，而绝对粘度相差悬殊也无法混容，甚至可能出现相分离现象。

实际生产中常用的 PVC 树脂改性剂有，美国 Dupont 公司生产的 Elvaloy 741(EVA-CO 树脂，即乙烯-醋酸乙烯-一氧化碳三元共聚物)、美国 Goodyear 公司生产的 Chemigum P83(预交联粉末 NBR)、我国兰州石化公司的粉末 NBR 及普通块状 NBR 等。

4.2.2 PVC 注塑鞋底配方设计

1. PVC 树脂

制鞋中常用的悬浮法 PVC 树脂，按结构可分为紧密型(XJ 型)与疏松型(XS 型)。紧密型树脂颗粒表面光滑，断面无孔，吸收增塑剂和塑化速度均较慢；疏松型树脂颗粒外形不规则，表面毛糙，断面结构疏松、多孔，吸收增塑剂快，塑化速度快。因此生产中常选用疏松型、聚合度 1000～1300、K 值 68～72 的悬浮法 PVC 树脂。这种产品上海氯碱总厂、齐鲁石油化学公司等均有销售。近年来，新开发的高聚合度的聚氯乙烯(HPVC)聚合度在 2500 左右，因其具有弹性好、压缩永久变形小和强度高等特点，已在鞋材上得到了应用，国内已有多个厂家生产。

PVC 树脂是较不稳定的聚合物，在光或热的长时间作用下能逐渐分解，其热分解的外观特点是颜色的改变，颜色愈深就表明热分解程度愈大，其热分解时变色顺序如下，白(或微黄)→浅黄→深黄→金黄→浅棕→深棕→黑色。

所以选用的 PVC 树脂要求分解温度和热稳定性高，通常要求树脂的热分解温度在 140 ℃以上，树脂的水分含量低于 0.1%，灰分少，外观洁白，无黑点、黄点或其他不能塑化的机械杂质。

2. 增塑剂

加入增塑剂的目的是降低 PVC 树脂分子间的作用力，从而降低树脂软化温度和熔融温度，提高树脂成型时的流动性和柔软性，改善树脂的抗弯曲性和耐寒性。由于极性 PVC 树脂分子间吸引力大，PVC 树脂难于熔化和流动，使制品坚硬，加入增塑剂后，其分子中的非极性烷基部分能阻挡 PVC 分子的相互接近，从而增大了 PVC 树脂分子之间的距离，减小吸引力。

对增塑剂的基本要求如下。(1)与树脂的相容性好。根据增塑剂与树脂相容性的优劣，可将增塑剂分为主增塑剂、次增塑剂(又称辅助增塑剂)和填充剂 3 类。与树脂按 1∶1 混合而不发生析出现象的增塑剂为主增塑剂，可以单独使用；次增塑剂对树脂的亲合力较差，相容限量最大为 1∶3，难以满足成型工艺和使用上的要求，只能与主增塑剂配合使用；相容限量小至 1∶20 的增塑剂通常称为填充剂。(2)增塑效率高。增塑效率是以改变树脂一定的物理性能所需加入增塑剂的数量来衡量的，为达到一定的改性目的，增塑效率越高的增塑剂，其添加量越小。(3)耐久性好。耐久性好包括挥发性、迁移性和抽出性低。增塑剂的挥发、抽出和迁移分别是指向气体、液体和固体(例如向与其接触的另一种制品)等不同介质表面移动的现象。(4)光、热稳定性好。增塑剂热氧化生成的过氧化物，不仅促进增塑剂的进一步分解，还会促进树脂的分解。(5)耐寒性好、不易燃、无毒或低毒、价廉易得等。

增塑剂的种类很多，但几乎没有一种增塑剂能全面满足各方面要求。因此实际使用中，常选用 2 种或 2 种以上增塑剂混合使用并取得协同效果，此时主增塑剂一般应占 60%～70%。PVC 鞋底常用的增塑剂一般为合成酯类增塑剂，其中邻苯二甲酸酯类常用的有邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)；脂肪酸酯类常用的有癸二酸二辛酯(DOS)、己二酸二辛酯(DOA)；环氧化合物类常用的有环氧大豆油、环氧硬脂酸丁酯和辛酯以及氯化石蜡等。

3. 稳定剂

稳定剂是能阻缓 PVC 材料因受外界因素(热、光、氧等)影响而变质的物质。由于引起 PVC 变质的外部因素往往不是单一的，而且各种因素又相互影响(例如氧化作用随温度升高而加强)，所以 PVC 配方中，通常需加入 1 种以上的稳定剂，且每种加入量一般低于 2%。可用于 PVC 树脂中的稳定剂有热稳定剂、光稳定剂和抗氧剂，对于鞋用 PVC 树脂最常用的是热稳定剂。由于 PVC 树脂在注塑过程中，往往要经受较高的温度(170～180 ℃)，故加入热稳定剂非常重要。常用的热稳定剂有：(1)盐基性铅盐[如三盐基硫酸铅

(或称三碱式硫酸铅)、二盐基亚磷酸铅等],它的主要作用是可以中和体系中释放出的氯化氢,效果稳定且价格低廉,但铅盐有毒,不宜制作低毒和无毒制品;(2)金属皂类(如硬脂酸铅、硬脂酸钡、硬脂酸镉等),具有足够的耐热性,多数低毒或无毒,既能中和氯化氢,又可置换PVC分子链上不稳定的氯原子,是一种兼具润滑作用的热稳定剂;(3)有机锡类(如二月桂酸二丁基锡等),有机锡既是氯化氢的结合物,又能与不稳定的氯原子作用,还能与多烯结构进行反应,且生成物比较稳定,因此它的热稳定性很好,但其与含铅化合物会发生硫化污染作用,应避免两者并用;(4)复合稳定剂,最重要的复合稳定剂是以钡、镉、锌、钙等金属皂类和盐类为主体,配以亚磷酸酯等有机稳定剂及其溶剂而制成的液体复合稳定剂,它与树脂及增塑剂的混合分散性好,用量较小,不易析出,可避免粉尘中毒,产品透明性好,主要复合稳定剂有液体钡-镉、液体钡-镉-锌、液体钡-锌和液体钙-锌等复合体系。由上可见,热稳定剂种类繁多,性能各异,配方中常采用2种以上稳定剂并用。

4.润滑剂

在PVC树脂的注塑过程中,为提高材料的润滑性,减少有害摩擦,降低界面粘附性,往往需加入润滑剂。润滑剂一般可分为内润滑剂和外润滑剂,内润滑剂与树脂有一定的相容性,可降低树脂大分子间的内摩擦,提高树脂熔体的流动性;外润滑剂与树脂的相容性很差,在树脂成型过程中会渗析出来,在成型设备表面与树脂料坯之间形成润滑薄膜,从而减少树脂对设备的摩擦和避免对设备的粘附。常用的润滑剂有脂肪酸金属皂类、脂肪酸及其酯类、脂肪酸酰胺、石蜡、低相对分子质量聚乙烯和某些有机硅化合物。其中脂肪酸及其酯类是典型的内润滑剂,石蜡和低相对分子质量聚乙烯的外润滑作用特别明显,而脂肪酸金属皂类则是兼具内、外2种润滑作用的润滑剂,同时它还是较好的热稳定剂,因此得到了广泛应用,如硬脂酸铅、硬脂酸钡、硬脂酸镉等常被选用。外润滑剂用量不宜过多,以免影响工艺过程和制品的质量。润滑剂对其他添加剂应无不良影响。

5.填充剂

加入填充剂主要是为了降低成本,改善PVC树脂的某些性能。例如,用玻璃纤维作填料,制品的抗冲击强度可大大提高;选用高电阻的陶土作填料,制品的电性能得到改善;选用氧化锑作填料,可以提高制品的耐燃性。从工艺方面看,加入填料后可以防止增塑剂和金属皂类稳定剂析出,因此填充剂可以改善树脂压延或注塑时的操作性能,改善产品性能和尺寸稳定性。常用的填充剂有碳酸钙、陶土、白炭黑等。一般地说,随着填充剂用量的增大,材料的拉伸强度、拉断伸长率减小,硬度增大。填充剂在PVC鞋用注塑材料中,用量不易过大,通常为5～15份。

6.着色剂

PVC树脂的着色剂通常是油溶性颜料,可分为有机着色剂和无机着色剂2大类。其中无机着色剂的结构比较稳定,耐热性、耐光性、耐化学药品性好,不溶于溶剂和增塑剂,故不易迁移、析出,但存在着色力差、密度大、添加量大等缺点。有机着色剂具有极好的色调和光泽,产品透明性优于无机着色剂,但耐热性较无机着色剂差,增塑剂吸收量也较大,某些有机着色剂还有迁移倾向。对着色剂总的要求是,在加工温度范围内其本身不发生分解、不受体系内可能存在的氯化氢的影响、对增塑剂及稳定剂等组分是惰性的、耐光性和耐候性好等。PVC常用的着色剂有,立索尔宝红、橡胶大红、联苯胺黄、铬黄、酞菁绿、酞菁蓝、钛白粉、炭黑等。配方确定前,对所选用的着色剂品种按标准进行耐光性、耐热性、耐迁移性的检验,并加以评价,合格后使用。

7.发泡剂

为降低PVC树脂密度,减小鞋底质量,提高穿用舒适度,多数产品以发泡PVC鞋底代替实心鞋底。能对PVC树脂发泡的配合剂分为化学发泡剂和物理发泡剂两大类。化学发泡剂是经加热分解后,能释放出二氧化碳和氮气等气体,并在聚合物组成中形成细孔的化合物。PVC树脂常用化学发泡剂,而化学发泡剂又有无机发泡剂和有机发泡剂之分。无机发泡剂主要有碳酸氢钠,有机发泡剂主要有偶氮化合物、磺酰肼类化合物、亚

硝基化合物。其中最常用的品种是偶氮二甲酰胺(即发泡剂 AC),其分解温度为 180～200 ℃,发气量为 230～250 mg·g^{-1},适用于常压发泡或加压发泡体系,且泡孔细微、均匀,其分解温度与加工温度基本匹配,是 PVC 鞋底较为理想的发泡剂。生产时可根据产品对穿用舒适度和耐磨性的要求,以发泡密度和泡沫层厚度来决定发泡剂的用量。

4.2.3 配方举例

改性 HPVC 白色实心运动鞋底胶料配方实例见表 64,改性 PVC 实心鞋底胶料配方实例见表 65,改性 PVC 微孔轻便鞋底胶料配方实例见表 66,普通 PVC 微孔鞋底胶料配方实例见表 67。

表 64 改性 HPVC 白色实心运动鞋底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
HPVC 树脂	100	DBP	30
兰化粉末 NBR	15	DOP	60
硬脂酸钡	0.8	DOS	15
三盐基硫酸铅	2	钛白粉	3
二盐基亚磷酸铅	1	轻质碳酸钙	15
		合计	241.8

表 65 改性 PVC 实心鞋底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
PVC 树脂	100	DOP	80
Elvaloy 741	35	轻质碳酸钙	5
硬脂酸	0.5	钡-镉复合稳定剂	2.5
环氧大豆油	5	亚邻酸三苯酯	0.5
		合计	228.5

表 66 改性 PVC 微孔轻便鞋底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
PVC 树脂	100	三盐基硫酸铅	3
P83 改性剂	20	发泡剂 AC	1.5
DOP	80	环氧大豆油	3
		合计	207.5

表 67 普通 PVC 微孔鞋底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
PVC 树脂	100	二月桂酸二丁基锡	1.7
DOP	70	硬脂酸钡	0.5
DBP	15	钛白粉	3
三盐基硫酸铅	1.5	轻质碳酸钙	3
二盐基亚邻酸铅	0.7	发泡剂 AC	1.2
		合计	196.6

(未完待续)

弗里多尼亚集团预测称全球特种白炭黑需求增长迅速

美国市场咨询机构弗里多尼亚集团在最新研究报告《2014～2019 年世界白炭黑行业预测》中称,受益于发展中国家如中国和印度等把白炭黑作为添加剂或加工助剂的用量不断增大,未来 4 年世界白炭黑(包括沉淀法白炭黑、气相法白炭黑、硅凝胶和硅溶胶)需求量将以年均 6.3%的速度增长,到 2014 年达到 270 万 t。增长动力将来自白炭黑主要应用领域如轮胎、橡胶制品、化学品和农用产品等。

2009 年沉淀法白炭黑需求量约占世界白炭黑需求总量的 70%,在未来 4 年仍将是需求最大的主要产品。同时由于橡胶市场强劲反弹,沉淀法白炭黑也是白炭黑需求增长最快的产品,而且其在轮胎中可替代部分炭黑,使用量进一步增大。化工用途包括涂料、油墨和催化剂对沉淀法白炭黑的需求也将增长。气相法白炭黑需求增长主要因为硅橡胶产量增长,而硅溶胶预计将在纸张涂敷中获得良好的市场机遇。

报告还指出,橡胶行业是白炭黑的最大应用领域,预计到 2014 年橡胶行业对白炭黑的需求将占总需求量的 45%。采用沉淀法白炭黑的绿色轮胎可以降低滚动阻力,提高汽车的燃油经济性,因而沉淀法白炭黑的需求将继续增长。此外,白炭黑在化学品市场的需求量也将强劲增长,因为很多产品采用白炭黑添加剂后,有助于改善其加工性能和综合性能。

2014 年之前,亚太地区的白炭黑需求量年均增速将领先于世界其它地区,达到 9%;我国白炭黑需求量将以 2 位数继续增长,成为世界上白炭黑消费量最大的国家;北美和西欧白炭黑的需求量增速将低于世界平均水平;其它地区市场需求量增速将略高于世界平均水平。 朱永康