

冷粘制鞋用处理剂

丁立朋 王仲平 马兴法 吴崇光

(山东非金属材料研究所 250031)

摘要 介绍了冷粘制鞋用几种处理剂的组成、制备和应用,包括橡胶用处理剂、EVA(乙烯-乙酸乙烯共聚物)用处理剂、热塑性弹性体用处理剂、PVC用处理剂、PU用处理剂、尼龙用处理剂等。指出不同的鞋材需选择不同的处理剂及胶粘剂,处理剂与胶粘剂的选择应具有较强的匹配性。

关键词 胶鞋,冷粘成型,处理剂,胶粘剂

随着我国冷粘制鞋业的不断发展,各种款式的新鞋不断涌现,所用材料也日益多样化。冷粘制鞋常用的底材有硫化胶、热塑性弹性体(TPE)、PU、PVC、橡塑材料和EVA(乙烯-乙酸乙烯共聚物)等,常用的帮材有PVC人造革、PU合成革、珠光革、天然皮革、尼龙绸等。如此众多的材料,其性能各异,表面状态千差万别,要想使同一胶粘剂都达到良好粘合是不可想象的。同时,各种鞋用材料在生产、贮存、运输过程中,表面附着了各种“污染物”,如脱模剂、表面迁移的增塑剂、灰尘、油污等,这些杂质会严重影响胶粘剂对底材的粘合。为此,这些材料在涂胶前需用处理剂进行表面处理,去除表面“污染物”,增加表面活性或在材料面上形成有较好“锚固”效应或良好亲和效应的新表面,从而实现良好的粘合。

冷粘制鞋处理剂一般分以下几类:

(1)按用途分:橡胶用处理剂、EVA用处理剂、TPE用处理剂、PVC用处理剂、PU用处理剂、尼龙用处理剂等;

(2)按组成分:卤化处理剂、稀胶液处理剂、氯化物溶液处理剂、溶剂型处理剂等。

不同的鞋用材料需选择不同的处理剂及胶粘剂,处理剂与胶粘剂的选择有极强的匹配性。下面就各种处理剂的制备及胶粘剂的选择和使用作一介绍。

1 EVA用处理剂

1.1 氯化物溶液型

国外常用的EVA用处理剂是美国Morton公司生产的IROTACK-301和IROTACK-302的2.8%的甲苯或二甲苯溶液,美国杜邦公司的氯化聚丙烯(CP-826)或氯化EVA(CP-826)的3%—5%的二甲苯溶液也是良好的EVA用处理剂。我们采用的CSM-40(氯磺化聚乙烯)的5%的氯苯溶液不仅对EVA的处理效果良好,而且对混有大量PE的EVA泡沫也有较好的处理效果。

这种处理剂工艺简单,处理效果好,可配合PU及接枝CR系列胶粘剂使用。

1.2 接枝共聚型处理剂

这类处理剂是CR/甲基丙烯酸甲酯(MMA)/醋酸乙烯(VAC)三元接枝共聚物经稀释而成的5%的溶液。其中VAC的用量大约是MMA的20%。

这种处理剂适于与接枝CR系列胶粘剂配套使用。

2 橡胶用处理剂

常用的橡胶用处理剂有3种,即卤化处理剂、PU液型处理剂和接枝液型处理剂。

2.1 卤化处理剂

最常用的卤化处理剂是2%的三氯异氰

尿酸的醋酸乙酯溶液,为双组分包装。不太常用但也很有用的是5%的N-溴代丁二酰亚胺的DMF(二甲基甲酰胺)溶液。

由于分子结构的强氧化性,卤化处理剂在处理橡胶表面时,处理剂分子与橡胶分子链上的烯丙基氢发生游离基取代反应,使卤素原子连接到橡胶分子上,大大提高了橡胶的表面极性,因而极大地增强了胶粘剂对其表面的吸附,从而有效地提高了粘合强度。

卤化处理剂特别适用于与PU配套使用,也可与接枝CR系列胶粘剂配套使用。

卤化处理剂适用于各种硫化橡胶的处理,效果优异。底材涂该处理剂后,应室温放置30min以上方可涂胶,这样可充分发挥处理剂的卤化效果。使用该处理剂可免除对橡胶底的打磨,减少工序,提高劳动生产率,但有时能使某些橡胶变黄。在使用该处理剂处理浅色橡胶底时应仔细,不要将处理剂涂在外表面,以免变黄。

2.2 PU液型处理剂

橡胶用PU液型处理剂为固体含量为5%的PU溶液。具体配方如下:PU 15;甲乙酮 45;丙酮 100;醋酸乙酯 10;甲苯 130。工艺操作如下:将除甲苯以外的各种溶剂加入具有上顶式放料口的溶解釜中,加入PU,室温下连续搅拌溶解12h(或50℃下溶解8h),待完全溶解后加入甲苯搅拌稀释1—2h后出料。

用该处理剂处理橡胶表面时,由于大量甲苯的存在,使橡胶表面部分溶胀和渗透,带动PU分子链从橡胶表面往橡胶内层渗透或迁移,从微观上讲这提高了胶接面积,加强了橡胶分子链的锚固效应,从而有效地提高了粘合强度。

2.3 接枝共聚物处理剂

该处理剂为CR/NR/MMA三元接枝共聚物的5%固体含量的溶液,是NR的有效处理剂,可与接枝CR系列胶粘剂配套使用。配方中NR的用量不能超过CR的20%。该

处理剂的分子中引入了NR分子,根据相似相容的原则,提高了处理剂分子与NR分子的分子间作用力,加强了处理剂分子在橡胶表面的渗透和扩散,从而提高了粘合强度。该处理剂的生产与接枝CR的合成类似。

3 TPE用处理剂

上述卤化处理剂即为TPE底与PU配套使用的有效处理剂。除此以外,还有以下几种。

3.1 与接枝CR系列胶粘剂配套使用的TPE用处理剂

日本TOSOH公司生产的该类处理剂的制作方法如下:先按如下配方制成接枝液:CR(G40S-1) 100;MMA 150;甲苯 400;甲乙酮 172;过氧化苯甲酰(BPO)(溶于10mL甲苯) 0.8;2,6-二叔丁基苯酚(BHT)(溶于10mL甲苯) 2。然后在842份上述接枝液中加入4358份甲苯,搅拌下加入20份SBS溶解6h,即制得处理剂。

上述处理剂与接枝CR系列胶粘剂配套使用,粘合SBS/PVC,可获得较高的粘合强度。其断貌为SBS弹性体撕裂。

3.2 SBS接枝型处理剂

我们使用SBS(巴陵石化产)与甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸羟乙酯进行三元接枝共聚,然后用甲苯/环己烷混合溶剂稀释成5%的溶液,即制得能与PU和接枝CR系列胶粘剂配套使用的SBS处理剂。其处理效果极佳,粘合强度可提高2倍以上。

4 PU和PVC用处理剂

由于PU和PVC革在贮存和运输过程中易粘附灰尘,而且PVC表面有增塑剂迁移,要想获得良好的粘合就须用处理剂进行表面处理。

PU和PVC用处理剂一般分两种类型,一种是混合溶剂型,一种是稀胶溶液型。混合溶剂型一般为丙酮:甲乙酮=1:1的混合溶

剂,稀胶液型有稀 PU 液型和稀接枝共聚液型两种。

4.1 稀 PU 液型处理剂

该处理剂的配方见表 1。DMF 和四氢呋喃的使用分别有效地使 PU 和 PVC 表面溶胀并带动 PU 分子在其表面的渗透,从而加强了基材对胶粘剂分子的锚固效应并提高了分子间作用力,有效地阻止了 PVC 增塑剂的表面迁移,从而提高了粘合强度和耐久性、耐水性。

表 1 稀 PU 液型和 PVC 用处理剂的配方 份

材料名称	PU 用处理剂	PVC 用处理剂
PU	5	5
甲乙酮	15	15
丙酮	50	30
醋酸乙酯	10	30
DMF	20	0
四氢呋喃	0	20

注:所用 PU 为美国 Morton 公司的 CA 系列,如 CA103,CA105 和 CA116A 等。

4.2 稀接枝共聚物液处理剂

为了防止增塑剂向表面迁移,有效地提高接枝 CR 对 PVC 材料的粘合,我们采用 CR/CPE(氯化聚乙烯)/MMA 三元接枝共聚,制得了与接枝 CR 系列胶粘剂配套使用的 PVC 专用处理剂。其配方和工艺见表 2。

该处理剂因含有与 PVC 结构类似的 CPE,极大地提高了处理剂与 PVC 分子的相容性,提高了处理剂对 PVC 表面的浸润性和粘附力。高用量的 MMA 的使用使该处理剂提高了抗增塑剂表面迁移能力,提高了粘合的耐久性。

5 天然皮革用处理剂

天然皮革在打磨后有许多微孔,胶液在其表面易形成过量渗透,涂胶前应涂处理剂。处理剂的组成一般为 PU 和接枝 CR 的固体

含量为 5%—8% 的稀溶液,分别与 PU 和接枝 CR 配套使用。稀释用溶剂一般为丙酮和甲苯。

表 2 稀接枝液型 PVC 处理剂的配方及工艺

材料名称	用量,份	工艺操作
CR(A-90)	100	CR 塑炼 30min,在
CPE(氯含量为 63%)	20	60—80℃下溶于溶剂
MMA	120	中,加入 CPE,继续溶
甲苯	400	解 30min,加入 MMA
甲乙酮	172	搅拌 20min,在温度为
BPO(溶于 10mL 甲苯)	0.8	80℃、转速为 60r ·
BHT(溶于 10mL 甲苯)	2	min ⁻¹ 及氮气保护条件
		下加入 BPO,反应 3—
		4h,待达到规定粘度后
		加入 BHT,降温出料,
		制得接枝液
上述接枝液	10	在上述接枝液中加入丙
四氢呋喃	5	酮、四氢呋喃,搅拌溶解
丙酮	41	后即得本处理剂

6 尼龙用处理剂

尼龙绸因其表面覆盖有一层保护膜及其表面的非极性而使粘合困难,可采用一般处理剂配合特殊固化剂进行表面处理。采用天然皮革处理剂与 3 份 Desmodur RF 固化剂并用作为尼龙绸的处理剂时效果明显。我们曾试用过 10% 的高分子量的间苯二酚甲醛树脂的乙醇溶液作为尼龙绸的处理剂,处理效果优异,若配合 PU 使用,能满足冷粘制鞋的要求。

7 结语

表面处理剂是冷粘制鞋不可缺少的粘合材料,它大大改善了粘合效果,使原来难以粘合的材料依靠表面处理而达到良好的粘合,并大大提高了粘合的耐水性和耐久性。

收稿日期 1996-01-22