



胶鞋胶料配方设计(九)

由顺先

(续上期)

5.2 乳液型胶粘剂

乳液型胶粘剂通常是以水为介质的乳浊液,即指胶粘剂主体材料(聚合物)的微粒分散在水介质中所形成的相对稳定的胶体分散体系。乳液型胶粘剂可用作围条浆、合布浆,有时还可用作扳帮浆和刷垫底浆。乳液型胶粘剂多用于硫化鞋,也可在冷粘鞋及其他工艺制鞋的相应部件中使用。

常用的乳液型胶粘剂有天然胶乳、合成胶乳以及胶乳与树脂共混型胶粘剂等。由于这些均属于以水为介质的水基型胶粘剂,其特点是既简化了溶剂型胶粘剂的制造工艺,又在节约溶剂的同时减少了生产现场有机溶剂的挥发,有利于环境保护和安全生产。

5.2.1 胶乳配方的表示方法

乳液型胶粘剂所用原料胶乳都是含有水分的浓缩胶乳,所用配合剂也都是乳液型、溶液型或配成乳液型和溶液型物料,所以其配方的表示方法与干胶不完全一样。一般情况下,同一胶乳配方需用3种形式表示。

1. 干比配方

以胶乳中干胶质量为100份,其他配合剂也以干的质量份来表示(其含义与干胶配方相同),干比配方是胶乳配方的基础。

2. 湿比配方

根据胶乳及各种配合剂的湿料浓度和在干比配方中的比例计算出各自的湿料比,并根据所要求配合胶乳的总固体含量,计算出配方的湿比总量及需补加的软水量。

3. 生产配方

根据生产中要配制的胶乳总量,计算出每次实

际配料所需胶乳及各种配合剂湿料的实际用量。

5.2.2 天然胶乳胶粘剂的配方设计原则

我国早在20世纪60年代就将天然胶乳胶粘剂应用于制鞋工业中,这是胶鞋粘合工艺上的一大改革,也是世界制鞋行业中的先例。

天然胶乳胶粘剂作为围条边浆使用时,其配方结构与配合方式均不同于干胶。配方中除应配入干胶的配合剂(如硫化剂、促进剂、活性剂、防老剂等)外,还应根据需要配入胶乳专用配合剂(如扩散剂、稳定剂、渗透剂等)。同时由于天然胶乳是NR粒子在水介质中形成的相对稳定的胶体分散体系,所以各种配合剂都应以乳浊液、水溶液或水分散体的形式加入,才能与胶乳均匀混合,并避免一些疏水性配合剂因不能均匀分散而在胶乳中分层、沉淀,甚至造成胶乳凝固。原料胶乳及助剂的选择原则如下。

1. 原料胶乳

原料胶乳一般选用于胶含量60%以上,并具较高机械稳定性的浓缩天然胶乳,如配制围条边浆时,其总固体含量一般控制在50%左右。

2. 硫化剂

以硫黄为硫化剂并采用低硫配合,硫黄用量0.5~1.5份。

3. 促进剂

天然胶乳胶粘剂作围条浆使用时,其硫化速度必需与所粘合部件及整鞋相匹配,否则过快的硫化速度会影响粘合效果和自身性能,因此常采用噻唑类促进剂与秋兰姆类促进剂并用,并以噻唑类促进剂为主,促进剂总量一般为1~1.2份。

4. 活性剂

胶乳常以氧化锌为活性剂,但用量大时,会使

氨保存的天然胶乳增稠而影响稳定性,所以配方中氧化锌采用低量配合,一般用量 0.5~1 份。

5. 防老剂

乳胶制品的老化因素十分复杂,与热、氧、光、臭氧及机械作用等多种因素都有关,当以胶乳胶粘剂作围条边浆使用时,其露浆部分同样会因上述因素的影响而出现老化发粘、胶层脱落等问题,所以防老剂的应用是必要的,一般采用不变色、不污染的品种,如防老剂 264、防老剂 MB 等,用量 0.5~1 份。

以上粉末状配合剂均需制备成水介质的分散体后加入胶乳中。

6. 增粘剂

由于胶乳与被粘物的初粘性有时满足不了工艺要求,此时需用增粘剂加以改善。常用的增粘剂有松香、固体古马隆树脂、萜烯树脂、矿物油、酪素、淀粉等,其中应用较多且效果较好的为树脂类,因为天然胶乳中的橡胶烃相对分子质量分布范围广,其低相对分子质量部分能与增粘树脂(有些为低聚物)相互溶解,使橡胶粒子膨胀和软化,从而提高了胶乳的粘性。这些树脂往往需要在溶剂中制备成乳浊液或制成分散体后配入胶乳中。

7. 稳定剂

为提高胶乳胶粘剂的化学稳定性和机械稳定性,以满足工艺要求,胶乳在配合之初应加入稳定剂。常用的稳定剂有酪素、平平加 O 和氢氧化钾,用量 0.2~0.5 份,这些稳定剂一般配成 10%~20% 的水溶液使用。

8. 湿润剂(或称渗透剂)

为增加胶乳胶粘剂对帮面的湿润性和渗透性,常在胶乳中加入湿润剂,常用的湿润剂有拉开粉 BX、湿润剂 JFC 等,用量一般为 1~3 份,一般配成 10%~20% 的水溶液加入胶乳中。

9. 胶乳除氨

以胶乳胶粘剂作围条边浆时,其乳液的粘度必须足够小,使胶乳粒子能渗到帮面孔隙中,而所选用的天然浓缩胶乳一般以氨为保存剂,氨在胶乳中的含量为 0.7% 左右,胶乳中存在的氨,一方面可与氧化锌作用生成锌氨络离子,使胶乳增稠、粘度升高,并使胶乳稳定性降低,不利于对帮面织

物的渗透;另一方面,氨的刺激性气味会影响工作环境,不利于劳动保护,因此胶乳在配合之前应首先除氨。胶乳除氨的方法很多,如蒸发除氨、通入空气或惰性气体除氨、用弱酸(碳酸)中和除氨、甲醛中和除氨以及用活性炭或硅胶吸附除氨等。对于围条边浆用天然胶乳,常用甲醛中和除氨法,该法简单方便,除氨后配合的胶乳粘度足够低,适合围条边浆渗透性的要求。但应注意,加甲醛之前应先加入适量的稳定剂,并在其他配合剂加入前一边搅拌一边徐徐加入,以防止胶乳发生凝固。所加甲醛的量不得超过与氨完全反应所需的量,以免出现胶乳凝固倾向,同时因甲醛对人体具有毒性,应特别注意在使用中的劳动保护。

胶乳配合的最后步骤是按需补充一定量软水,使乳胶浆的总固体含量达到配方和使用要求。如配方中采用甲醛除氨,其补加水量应扣除所用甲醛量。其补加水量按下式计算:

补加水量 = (干比配方总量 / 胶乳所要求的总固体含量) - 湿比配方总量

天然胶乳除用于围条边浆外,还可在要求不高的合布浆或刮中底布浆中使用,此配方非常简单,通常只需在胶乳中加入少量的渗透剂或增稠剂即可。可作要求不高的扳帮浆或刷垫底浆,甚至可以直接使用原料胶乳。但如用于要求具有一定挺性的合布浆和粘性较高的扳帮浆时,需要对天然胶乳或合成胶乳进行增粘或共混等改性,以适应工艺要求。

5.2.3 合成胶乳胶粘剂

天然乳胶胶粘剂虽然具备稳定性好、可随意调节粘度、初粘性比合成胶乳好以及与被粘物的粘合力强等优点,但也存在许多不足之处,如对极性大的合成纤维或塑料的粘合性差,耐老化性、耐洗涤性、耐药品性能也较差等。近年来,随着帮面材料的材质不断变化,花色品种不断更新,作为制鞋用胶粘剂,合成胶乳胶粘剂的品种和数量在不断扩大,常用的合成胶乳胶粘剂如下。

1. 氯丁胶乳胶粘剂

氯丁胶乳胶粘剂属于通用型合成胶乳胶粘剂,因其分子链上有一极性较大的氯原子存在,故与极性被粘物的粘合性好,并具有良好的耐氧化、

耐臭氧、耐油、耐化学试剂、耐热和耐燃等性能,但耐寒性和贮存稳定性差。

氯丁胶乳胶粘剂配方中,所用硫化剂为氧化锌,其用量为 5~25 份,用量较大的原因是胶膜经一定时间后,有微量盐酸产生,而过量的氧化锌可与盐酸中和,以防止胶膜老化。如需再提高耐老化性能,也可加入 1 份硫黄和 2 份二硫代氨基甲酸类促进剂。在防老剂方面,一般用防老剂 RD、防老剂 264 等,用量 1~2 份。为增加初粘性,还可配入一些增粘剂,如丙烯酸树脂、古马隆树脂、萘烯树脂、聚乙烯醇、淀粉等。为调整胶粘剂浓度,可加入适量填充剂,如滑石粉、陶土、碳酸钙等。为提高与 NR 及其他胶部件的粘合力,还可采用与天然胶乳并用。

2. 丁苯胶乳胶粘剂

丁苯胶乳极性较小,其粘合剂的粘合强度也不高,但由于丁苯胶乳是纤维类材料的粘合剂且价廉,经常用于织物的后处理工序,如以织物作帮面,同时采用天然胶乳粘合剂,将给粘合带来困难。此时应首先涂一层丁苯胶乳胶粘剂作过渡层,可以取得比较好的粘合效果。此外,丁苯胶乳或丁苯胶乳与天然胶乳并用胶粘剂,可作合布浆使用,以增加鞋面布的挺性。丁苯胶乳胶粘剂的配方设计原则与天然胶乳胶粘剂接近,硫化体系中,采用硫黄、氧化锌各 1 份,噻唑类与二硫代氨基甲酸类促进剂并用,以酪素为稳定剂。

3. 丁腈胶乳胶粘剂

丁腈胶乳的分子链上含有腈基(-CN),所以具有较强的极性,对石油类溶剂非常稳定,故耐油、耐溶剂性良好,耐热性能、耐老化性能较优,常用于耐油、耐溶剂劳保靴(鞋)的胶粘剂。因其粒子比天然胶乳小,易渗透到织物中,所以其胶粘剂粘合强度高,可作为合成纤维粘合剂及天然纤维与皮革的粘合剂。

丁腈胶乳胶粘剂所用配合剂与其他胶乳胶粘剂相似,通常以酪素为稳定剂,扩散剂 NF 可提高其机械稳定性。丁腈胶乳可用硫黄进行硫化,因其硫化速度较慢,用于胶粘剂时,可采用噻唑类与秋兰姆类促进剂并用的低硫配合体系,氧化锌是丁腈胶乳最有效的助促进剂。

5.2.4 胶乳的增粘与共混

粘合是胶鞋制造过程中的重要环节,粘合剂的应用与制鞋工业密切相关,目前在人类致力于减少环境污染和节约能源与资源的形势下,如何提高乳液型胶粘剂或水基型胶粘剂的粘合性及其他性能、扩大使用范围、进一步减少溶剂型胶粘剂用量等问题,近年来在行业中进行了大量探讨,以合成树脂作为粘合改性剂与胶乳共混技术已被广泛应用,所制胶粘剂又称化学浆。

化学浆是采用胶乳(天然胶乳或合成胶乳)与乳液型树脂或水溶性树脂共混,以提高胶乳胶粘剂的粘性和挺性,并改善胶粘剂对极性材料粘合性的胶粘剂。该产品已在胶鞋制造中的扳帮和合布等工艺中代替汽油浆使用,效果明显,达到了制品的要求。其中常用的树脂有聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚醋酸乙烯胶乳等。配方中还常加入增稠剂,如羧甲基纤维素、硅酸钠(又称水玻璃,也是天然胶乳的稳定剂)等。

1. 聚乙烯醇

聚乙烯醇是将聚醋酸乙烯在甲醇或乙醇介质中,以酸或碱作催化剂进行醇解(或水解)制得。聚乙烯醇是白色粉末,能溶于水,分子稳定性好,不腐败变质,对多孔性、吸水性表面(如纤维、皮革等)有好的粘合性,能增加鞋帮的挺性,使用时需配成 2%~5% 的水溶液。

2. 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺是由浓度为 10%~50% 的丙烯酰胺水溶液经游离基聚合制得。外观为白色透明或无色胶体,可以任一比例溶于水,溶解速度较慢,加热可加速溶解,使用时可直接混入胶乳,可作再湿性胶粘剂使用。

3. 聚醋酸乙烯胶乳

聚醋酸乙烯胶乳又称白胶或白乳胶。是将醋酸乙烯在水介质中,以聚乙烯醇作保护胶体,采用游离基型引发系统,进行乳液聚合制得。它的价格较低,对纤维材料及多孔材料有优良的粘合强度。

以上合成树脂用于胶粘剂时,它们的共同特点是提高胶粘剂的粘合强度,使被粘物硬度高、挺性好。这些水溶性树脂都可以任一比例与天然胶

乳混合,共混后的胶粘剂表现出橡胶与树脂在性能上的互补,满足制鞋的要求。但配方中树脂用量不能过大,否则会出现胶层无弹性、变硬、变脆等现象。

目前,化学浆主要用作扳帮浆及合布浆。在配制扳帮浆时,一般选用天然胶乳或天然胶乳与合成胶乳并用,在稳定剂的存在下,与已调制好的聚醋酸乙烯胶乳及聚丙烯酰胺等合成树脂共混,并常以硅酸钠为增稠剂。在配制合布浆时,一般采用胶乳与聚乙烯醇和聚丙烯酰胺共混,以羧甲基纤维素为增稠剂,此时应加入与胶乳用量相应的硫化体系配合剂。

在制作化学浆时,应注意先将合成树脂加工成一定浓度的胶液后,再向其中加入胶乳,顺序不能颠倒,以防胶乳凝固。此外,胶乳之间的共混不但综合了各胶乳的特性,还改善了单用时粘合性能和其他性能上的不足。例如,天然胶乳与丁苯胶乳共混的胶粘剂,硬度提高;天然胶乳与羧基丁苯胶乳或氯丁胶乳共混的胶粘剂,可提高其与极性材料的粘合效果和耐油性;氯丁胶乳与天然胶乳共混的胶粘剂,耐寒性、初粘性及与极性材料的粘合效果等提高。

5.2.5 水基型 PU 胶粘剂 (APU)

溶剂型 PU 胶粘剂虽然具有许多优点并应用广泛,但在生产现场溶剂的挥发毕竟存在安全隐患。而 APU 是以水为介质,将 PU 细粒分散于连续水相中形成的二元胶体,按 PU 在水中的粒径大小,APU 可分为 3 类:PU 水溶液类(PU 粒径 $< 0.001 \mu\text{m}$,外观透明)、PU 分散液类(PU 粒径 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$,外观半透明)、PU 乳液类(PU 粒径 $> 0.1 \mu\text{m}$,外观白浊)。实际应用中,以 PU 乳液类 APU 和分散液类 APU 居多,水溶液类 APU 少。APU 由于具有不易燃、气味小、不污染环境、节能以及操作方便等优点已受到行业的重视。在国外,如美国、德国、日本等发达国家,APU 已经从试制阶段发展到实际生产和部分应用阶段,并不断扩大应用范围。例如,拜耳公司生产的 Disperscoll U 系列 APU,配以可水分散的多异氰酸酯(Desmodur D),已在一些名牌运动鞋的生产中得到了应用。在我国,APU 近年来也发展很快,并

已经得到很多鞋厂的开发和应用。

5.2.6 配合剂分散体的制备

以上各种胶乳配方中所用非水溶性固体粉末状配合剂,均需制成与胶乳能很好混合、分散均匀的水分散体。分散体配方通常包含适量的扩散剂、保护胶体和水,常用的扩散剂是扩散剂 NF,它的作用是使粉末状配合剂润湿快,且分散的物质不易重新聚结,用量一般为分散体的 1%~4%。配方中保护胶体常用酪素、动物胶等,这些物质能在配合剂粒子周围形成一层保护层。有时需配入少量氢氧化钾,以调整体系的 pH 值。分散体的浓度愈大愈好,但应以粘度适中为原则,一般按 40%~50% 的总固体含量制备。对于比较稳定的配方,可将粉末状配合剂按比例制成混合分散体,以简化工艺操作,也便于管理。分散体应在专用设备中进行研磨(如球磨机、砂子磨等),最佳的研磨时间可用质量沉降法测定,以确定达到有效研磨的最短时间。

酪素应提前制成水溶液后再用,溶液浓度一般为 10%~20%。扩散剂 NF 一般配成 20%~30% 的水溶液使用。固体状树脂增粘剂可经粉碎后制成水分散体使用,也可用适宜的溶剂溶解后,再制成水基型乳浊液使用。液体状油性增粘剂一般制成水基型乳浊液使用。制备乳浊液的常用设备有胶体磨、超声乳化器等。

5.2.7 配方举例

本色围条边浆配方实例见表 78,白色围条边浆配方实例见表 79,氯丁胶乳边浆配方实例见表 80,皮革面料折边用氯丁胶乳胶粘剂配方实例见表 81,增粘扳帮浆配方实例见表 82,增稠围条边浆配方实例见表 83,鞋帮普通合布浆配方实例见表 84,鞋帮加硬合布浆配方实例见表 85,中底布刮浆配方实例见表 86,配合剂分散体、乳浊液及水溶液配方实例见表 87。

5.3 热熔胶胶粘剂

前 2 节所述为目前制鞋工业中在主要工序、主要部件和主要品种上常用的 2 种胶粘剂类型,但作为鞋用胶粘剂还有其他类型,如热熔胶胶粘剂。鞋用热熔胶胶粘剂是以热塑性树脂为主体材料,经适当配合和加工后,在制鞋过程中的扳帮、

表 78 本色围条边浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
天然胶乳	100	酪素	0.15~2.5
促进剂 DM	0.6	萜烯树脂	1.5
促进剂 TMTD	0.5	氢氧化钾	0.1
氧化锌	0.4	防老剂 MB	0.5
平平加 O	0.2	硫黄	0.5
渗透剂 JFC	1.5	软水	适量
扩散剂 NF	0.1		

表 79 白色围条边浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
天然胶乳	100	平平加 O	0.5
促进剂 DM	0.8	氢氧化钾	0.2
促进剂 TMTD	0.2	渗透剂	0.4
硫黄	1	钛白粉	10
氧化锌	1	群青	0.25
酪素	0.25	软水	适量
扩散剂 NF	0.05	干量合计	114.65

表 80 氯丁胶乳边浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
LDR-503 型氯丁胶乳 ¹⁾	100	增粘树脂	10~20
促进剂 CA ²⁾	1~2	增稠剂	3~5
促进剂 D	1~2	平平加 O	0.5~2
氧化锌	5~25	渗透剂 JFC	0.5~1
硫黄	0.5~2	防老剂 RD	1~2
		干量合计	122.5~161

注:1)重庆长寿化工有限责任公司生产水基型氯丁胶乳;
2)N,N'-二苯基硫脲。

表 81 皮革面料折边用氯丁胶乳胶粘剂配方 份

组 分	用量	组 分	用量
LDR-503 型氯丁胶乳	100	50%碳酸钙分散体	30
20%平平加 O 水溶液	1	硅酸钠	适量
50%古马隆树脂分散体	50	10%酪素溶液	适量

表 82 增粘板帮浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
60%天然胶乳	100	15%渗透剂 JFC	8
聚酯酸乙烯胶乳	12	10%平平加 O 水溶液	1
聚丙烯酰胺	12	硅酸钠	3
		合计	136

表 83 增稠围条边浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
天然胶乳	100	羧甲基纤维素	0.1
促进剂 TMTD	0.5	平平加 O	0.1
氧化锌	0.5	硫黄	0.5
酪素	0.7	防老剂 RD	1.5
渗透剂 JFC	0.5	软水	适量
		干量合计	104.4

注:本配方适用于孔隙大、易渗透的帮面材料。

表 84 鞋帮普通合布浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
天然胶乳	100	钛白粉	1
聚乙烯醇	1	促进剂 DM	0.4
氧化锌	0.4	促进剂 TMTD	0.2
防老剂 DBH	1	硫黄	0.7
平平加 O	0.3	拉开粉 BX	0.5
酪素	0.4	软水	适量
		干量合计	105.9

表 85 鞋帮加硬合布浆配方 份

A 组分 ¹⁾	用量	B 组分 ¹⁾	用量
60%天然胶乳	60	聚丙烯酰胺	56
10%平平加 O 水溶液	1.86	12.5%聚乙烯醇溶液	8
40%混合分散体 ²⁾	1.674	合计	64
30%防霉剂分散体	0.124		
40%钛白粉分散体	4.65		
软水	0.492		
合计	68.8		

注:1)将 A 组分徐徐加入 B 组分中,搅拌均匀后使用。还可根据帮面挺性要求,调整 B 组分用量;2)含硫黄 22.22%,含促进剂 ZDC17.78%。

表 86 中底布刮浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
天然胶乳	100	平平加 O	0.3
聚乙烯醇	1.25	酪素	0.4
氧化锌	2	拉开粉 BX	0.6
羧甲基纤维素	0.6	软水	适量
硅酸钠	0.25	干量合计	105.4

部件粘合及在里后跟和包头等部件的粘贴和定型过程中使用。热熔胶胶粘剂在室温下呈固态,加热到一定温度就熔化成液态流体,在

表 87 配合剂分散体、乳浊液及水溶液配方 份

组 分	用 量	组 分	用 量
50%硫黄分散体		25%颜料绿分散体	
硫黄	50	颜料绿	25
10%酪素溶液	20	10%酪素溶液	4.85
10%氢氧化钾溶液	1	10%扩散剂 NF	5
10%扩散剂 NF	10	拉开粉 BX	0.15
软水	19	软水	65
合计	100	合计	100
40%钛白粉分散体		50%矿物油乳浊液 ¹⁾	
钛白粉	40	A 组分	
10%酪素	4	矿物油	50
10%氢氧化钾溶液	5	油酸	2
10%扩散剂 NF	5	合计	52
软水	46	B 组分	
合计	100	浓氨水	0.5
30%混合防霉剂分散体		软水	47.5
水杨酸苯胺	15	合计	48
多菌灵	15	10%酪素溶液	
10%扩散剂 NF	8	酪素	10
10%平平加 O	2	硼砂	1.5
软水	60	28%氨水	3.2
合计	100	软水	85.3
		合计	100

注:1)先将 B 组分混合,再将 A 组分高速搅拌混合后,徐徐加入到快速搅拌的 B 组分中并继续搅拌数分钟至形成稳定的乳浊液。

熔化时可将其涂敷于被粘物表面,叠合冷却到室温即可将被粘物粘合在一起。热熔胶具有不含溶剂、对环境无污染、贮存和运输方便、适用于连续化生产、可以反复使用、原料来源丰富、价格低廉等优点,目前已成为很有发展前途的鞋用胶粘剂之一。

5.3.1 配方设计原则

热熔胶胶粘剂通常是以热塑性聚合物为主体材料,加入增塑剂、增粘剂、稳定剂及填料等配合而成。

1. 主体材料

主体材料是热熔胶的主要成分,其作用是保证粘合强度和胶的内聚力。在制鞋工业中,可作为热熔胶的热塑性树脂有 EVA 树脂、聚酰胺树脂、聚酯树脂、PU、聚乙烯及纤维素等。其中,EVA 树脂具有较好的粘合性、柔韧性、耐寒性和

熔融流动性,是鞋用热熔胶的主要品种之一。热塑性 PU 具有弹性好、强度高、耐溶剂、低热熔温度、对各种材料都能良好粘合的特点,因其在浸润性、熔体粘度和粘合强度等方面均很理想,故在配合时一般不再加入其他添加剂,在制鞋过程中可用于粘合外底,也可用于粘合鞋的内衬,但总的来说还没有聚酯热熔胶用量大。聚酯树脂具有粘强度高、耐热性较好、韧性好、熔点可调节及对多种材料友好的粘合性能等特点,适合采用喷涂、涂刷、挤压等各种操作方法,在制鞋工业中应用最为广泛。聚酰胺树脂的特点是柔韧性、耐热性及耐介质性都好,粘强度高,软化点范围窄,温度稍低于熔点就立刻固化等,对木材、金属、布匹、酚醛树脂、聚酯树脂及聚乙烯等都有良好的粘合作用。聚乙烯的特点是价格低廉、来源较广,用于复合胶鞋和运动鞋的衬里布时,可增加帮面的挺性,并多数使用高压聚乙烯。此外,可作为热熔胶的热塑性树脂还有 SBS、SIS、固体环氧树脂、线形酚醛树脂等,分子中含有氨基、羧基和酰氨基等极性基团的树脂对许多极性材料都具有较好的粘合性能,可根据材料的特点和使用要求进行选择。

2. 增粘剂

由于主体材料在熔融时自身粘度高,往往对被粘物的浸润性和初粘性都不太好,为改善主体聚合物的这些性能,提高它的粘附力,改善操作性能,需在主体材料配合时加入增粘剂。常用的增粘剂有松香及其各种衍生物(如松香甘油酯等)、古马隆树脂、萜烯树脂、石油树脂、热塑性酚醛树脂等。其增粘效果随主体材料的不同而有所差异。

3. 粘度降低剂

配制热熔胶时,有时还要加入一些粘度降低剂,以降低胶液的粘度、改善其流动性、浸润性、提高粘合强度、降低成本,但用量过多会降低强度。常用的粘度降低剂为蜡类物质,如白石蜡(熔点 50~70℃)、微晶石蜡(熔点 70~100℃)、小分子聚乙烯蜡等。其中微晶石蜡成本较高,但它的柔韧性、粘合强度、热稳定性和耐寒性较白石蜡好,但抗结块性较差。

4. 增塑剂

加入增塑剂的目的是降低热熔胶的熔融粘度、加快熔化速度、提高柔韧性和耐寒性,其用量一般不超过10%,用量过大会降低胶的强度和耐热性。常用的增塑剂有邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯、低相对分子质量丁二烯等。

5. 抗氧化剂

抗氧化剂的作用是防止热熔胶的氧化和热分解,用量一般不超过2份。常用的抗氧化剂有2,6-二叔丁基对甲苯酚(BHT)、抗氧化剂1010、含磷化合物及硫代二丙酸酯等。

6. 填料

在热熔胶的配合中,还常常加入填料,其目的是降低成本、减少固化后体积收缩、提高耐热性和热容量、延长操作时间等。填料用量一般15份以下,用量过大会降低粘附力和韧性。常用的填料有二氧化硅、硫酸钡、碳酸钙、氧化锌、陶土、炭黑和白炭黑等。对填料的要求是干燥、粒径小。

5.3.2 应用

1. 扳帮工序

扳帮的过程,就是将鞋帮与已经固定在鞋楦上的内底用胶粘剂牢固粘合的过程。以热熔胶胶粘剂代替溶剂型或乳液型胶粘剂在扳帮工艺中的应用,具有粘合时间短、粘合强度高及刷浆和粘合过程可在扳帮机上一次完成的特点。所用热熔胶通常采用聚酯型或聚酰胺型,而且大多预先被制成直径3~4 mm的胶条,经过特殊管线输送到帮脚和内底的粘合部位,加压数秒钟即可完成扳帮操作。

聚酯热熔胶用于扳帮时,癸二酸用量应较大,因为长碳链脂肪族的癸二酸可以增加聚合物分子链的柔软性和降低聚合物的熔点,用量越大,聚合物的柔软性越好,熔点越低,它与芳香族二元酸相结合,还可使胶条具有较好的刚韧性,不致发脆,便于使用时送料。与聚酯型热熔胶相比,聚酰胺热熔胶在熔融状态下相对粘度小,流动性能好,更便于喷胶和粘合;聚酰胺胶膜韧而不脆,且多余的胶可以反复使用,这类胶粘剂属于速凝型,固化快,粘合处弹性高,几乎能与所有的鞋面、鞋里材

料粘附,因此可以广泛应用于皮革、合成材料的粘合,这种胶粘剂的使用温度因工艺而异,一般为150~180℃。

2. 大底

用于大底粘合的热熔胶在制鞋工业热熔胶中所占份额最大。由于大底与鞋帮之间需要较高的粘合强度,所以一般使用结晶度高、内聚强度大的聚酯热熔胶。使用时可先将聚酯热熔胶加热到熔融态,使其具有足够的流动性,然后涂于大底和鞋帮粘合的部位上。也可将预先制好的热熔胶条通过一个具有加热功能的输送装置,分别挤压到大底和鞋帮上,热熔胶将迅速固化。这些涂有热熔胶的大底和鞋帮可以堆放而不会发生粘连,需要成型时可用热量活化热熔胶,而后将鞋帮与大底粘合并施以300~500 kPa的压力,时间10 s左右即可。

3. 里后跟、包头

制鞋过程中常需在鞋的前头和后跟部位加贴某些特殊材料以保持鞋特定的形状和挺性,这2个部位分别称为里后跟和内包头。用热熔胶粘贴里后跟和内包头,可免去溶剂型或乳液型胶粘剂在生产过程中必不可少的干燥程序,缩短生产周期。所用热熔胶主要是EVA和聚酰胺类。使用方法是先由纤维基浸渍高分子材料后制成的里后跟、包头片材上涂以热熔胶,涂胶的方法可以采用直接涂布、浸渍涂布和喷涂等多种方法。使用时只需将已涂过热熔胶的里后跟、包头衬在鞋的适当部位,用专用设备施加热量和压力并经数秒钟即可完成粘合。该方法快速简便,粘合的里后跟和包头通常具有较高的挺性。如果是软包头,也可不加内衬,用小型挤出机将热熔胶直接挤到鞋帮内包头部位,使之定型为所要求的包头状,待热熔胶冷却后即成为相对软的包头。

此外,制鞋用胶粘剂还有淀粉胶粘剂、聚乙烯醇胶粘剂、聚乙烯醇缩醛胶粘剂等品种,这些胶粘剂均为可用于帮、里部件粘合的水溶性胶粘剂。PVC树脂胶粘剂属于热熔胶型胶粘剂,主要用于注塑皮鞋、注塑布鞋中皮帮与PVC塑料鞋底的粘合。

(未完待续)