



胶鞋胶料配方设计(八)

由顺先

(续上期)

5 制鞋用胶粘剂配方设计

在制鞋生产中,为使胶料与织物、织物与织物或胶料之间粘合牢固,必须在粘合部件的粘合面上涂刷胶粘剂,其粘合强度取决于胶粘剂胶料的主体材料及其它配方因素(如含胶率、配合剂及硫化体系等)、工艺操作方法、胶粘剂的稳定性和分散均匀性,以及粘合物的材质和表面状态等。

制鞋中常用的胶粘剂主要分为溶剂型胶粘剂和乳液型胶粘剂两大类,此外,较常用的胶粘剂还有热熔胶胶粘剂等。

5.1 溶剂型胶粘剂

溶剂型胶粘剂按品种和用途不同,可选择性的用于硫化鞋、冷粘鞋、注射鞋及注塑鞋等,溶剂型胶粘剂目前在制鞋用胶粘剂中仍然占有相当大的比例。

5.1.1 汽油胶浆

5.1.1.1 配方设计原则

在制鞋工业中,汽油胶浆是一种比较成熟和传统的溶剂型胶粘剂。近年来,虽然在许多部件的粘合中已逐步被其他胶粘剂所代替,但由于它的粘性及稳定性好、干燥快,故在许多产品中仍被广泛使用。汽油胶浆在布面胶鞋制造中用量较大,主要用作围条浆、合布浆及扳帮浆等。汽油胶浆是胶料与溶剂汽油按要求的比例,在专用设备中制备而成,所用溶剂主要为120#汽油,有时根据帮面材质的需要,还加入少量甲苯,以增加对极性材料的粘合性。汽油胶浆所用胶料的配方设计原则如下。

1. 胶种及含胶率

汽油胶浆胶料的生胶一般采用NR,按其使

用部位不同含胶率及NR牌号也不同。例如,用作围条与帮面粘合的围条浆、扳帮浆及刷底浆的胶料含胶率较大,一般在60%以上,常使用1#~2#烟胶片;合布浆的胶料含胶率一般在45%左右,使用3#烟胶片胶或颗粒胶均可,根据需要还可并用部分合成橡胶。生胶应充分塑炼,达到低门尼粘度(高塑性值)的指标。

2. 硫化体系

硫黄用量一般2.2~2.8份,合布浆胶料配方中硫黄用量可适当增大,有时甚至可用到10份,以提高合布的挺性。促进剂常用促进剂M+促进剂DM/促进剂D的并用体系(并用比0.7/0.3~0.8/0.2),总用量1.2~1.8份。试验表明,胶浆胶料的定伸应力高时,其所制成的胶粘剂与鞋帮面料的粘合强度也高,由于促进剂D在一定条件下可以提高胶料的定伸应力,为此在胶浆尤其是围条浆胶料的配方设计中,可适当增大促进剂D的用量。活性剂氧化锌一般用量5份以上,硬脂酸用量为1~2份,如适当增大氧化锌的用量或采用活性氧化锌,在相同条件下可提高胶浆的粘合强度。围条浆在硫化过程中应保留足够的粘流时间,使其向纤维充分渗透,但又与整鞋同步达到正硫化,所以在确定硫化体系时,应调整初硫点以适应工艺和技术上的要求。

3. 增粘剂

为增加胶浆的粘性和初粘性,胶料配方中还经常加入增粘剂,常用的增粘剂有松香、RX-80树脂、萘烯树脂、浅色石油树脂等。其中松香的增粘效果较好,但因其促进胶料老化又延迟硫化,用量不能太大,一般为1.5~2份,其他树脂用量一般为4~6份。

4. 其他配合剂

有些胶浆胶料要求生胶具有低门尼粘度(高塑性值)的特点,但这种生胶在塑炼时橡胶大分子被破坏的程度大,橡胶老化速度快,所以需在配方中加入适量的防老剂,如浅色胶浆胶料可采用防老剂 SP,用量 0.5~1 份。深色胶浆胶料可不考虑防老剂的变色问题,但要选用无毒或低毒的品种。在选用防老剂时还应注意尽量不采用防老剂 MB,因为有试验表明防老剂 MB 会明显降低橡胶与织物的粘合性能。

在含胶率较高的胶料配方中,填充剂用量较小,对于白色围条浆胶料填充剂可用立德粉或立德粉与钛白粉并用;对于深色胶浆胶料可用轻质碳酸钙;在合布浆胶料中还常用碳酸镁以增加合布的挺性。一般情况下,如在胶浆胶料配方中添加一定量的白炭黑,可以提高胶浆与织物的粘合强度。

为配合透明大底,当制备透明胶浆胶料时,应选用浅色生胶,含胶率一般 70%以上,透明胶浆胶料所用其他配合剂的选择原则同透明大底胶料。

5.1.1.2 配方举例

白色围条浆胶料配方见表 68,透明围条浆胶料配方见表 69,鞋帮合布浆胶料配方见表 70,加硬鞋帮合布浆胶料配方见表 71。

5.1.2 CR 胶粘剂

CR 是极性较大的胶种之一,用它配制的胶

表 68 白色围条浆胶料配方 份

组 分	用 量	组 分	用 量
NR(1# 烟胶片)	100	防老剂 MB	0.5
促进剂 M	0.8	钛白粉	22.9
促进剂 D	0.3	群青	0.5
硬脂酸	1	硫黄	2.3
氧化锌	5	合计	133.3

表 69 透明围条浆胶料配方 份

组 分	用 量	组 分	用 量
NR(SCR 5)	100	防老剂 SP	1
促进剂 D	0.8	萜烯树脂	6
促进剂 M	0.6	白炭黑	18
促进剂 DM	1	硫黄	2.4
硬脂酸	0.5	碳酸锌	3
		合计	133.3

表 70 鞋帮合布浆胶料配方 份

组 分	用 量	组 分	用 量
NR(3# 烟胶片)	100	钛白粉	15
促进剂 M	2.07	立德粉	40
促进剂 DM	0.9	群青	0.5
硬脂酸	0.5	轻质碳酸钙	116.53
氧化锌	3.5	硫黄	2.5
防老剂 SP	1	松香	3.5
		合计	286

表 71 加硬鞋帮合布浆胶料配方 份

组 分	用 量	组 分	用 量
NR(3# 烟胶片)	85	松香	2
高苯乙烯(HS-860)	15	防老剂 SP	2
促进剂 D	0.3	立德粉	35
促进剂 M	0.6	轻质碳酸钙	17.8
促进剂 DM	0.4	硫黄	2.3
硬脂酸	2.3	氧化锌	4
		合计	166.7

粘剂对大多数材料都有良好的粘合力。以干胶制作的 CR 胶粘剂属溶剂型胶粘剂,因其具有粘强度大,耐老化、耐屈挠、耐水、耐酸碱性能好,可在室温下硫化,使用方便、价格便宜等优点,在胶鞋中尤其在冷粘鞋中被广泛应用。但因其贮存稳定性较差,耐寒性不佳,溶剂具有毒性以及不耐增塑剂渗透等缺点,在某种程度上也限制了它的使用。

5.1.2.1 普通 CR 胶粘剂

1. 生胶

CR 由于聚合方法和工艺条件不同,具有性能差别很大的多种牌号,在胶粘剂中常用的 CR 有通用型和粘专用型 2 种,其中通用型 CR(一般为非硫黄调解型)具有中等结晶性、贮存期长、溶解性好,可溶于酯类和脂肪烃混合溶剂,但粘性能相对较差。而粘专用型 CR,如国产 CR2441 和 CR2442,国外牌号如德国拜耳 320、美国杜邦 AD-20、日本电气化学 A-90、法国德斯吉尔 MA-40S 型等,结构较规整、结晶速度快、结晶程度高、粘强度大、贮存稳定,但粘性保持时间较短。

2. 硫化剂

硫化剂通常用氧化镁和氧化锌,在胶料配方中这 2 种氧化物的用量比常为 0.4 : 0.5,这 2 种

材料除作硫化剂外,氧化镁还能起到中和 CR 在高温或曝晒中放出微量氯化氢气体的作用,以防止焦烧,实际胶料配方中常采用轻质氧化镁。氧化锌在胶粘剂胶料中除也能吸收氯化氢外,还兼具提高耐老化性能的作用。

3. 促进剂和防老剂

CR 胶粘剂胶料的促进剂、防老剂等使用原则与 NR 胶粘剂胶料基本相同。当使用非硫磺调节型的 CR 时,胶料配方中还需要使用促进剂,常用的为促进剂 NA-22。CR 虽然耐老化性能较好,但在长期使用中还是会氧化分解,所以胶料配方中需加入防老剂,常用的防老剂为无污染性的防老剂 264、防老剂 SP、防老剂 RD 等。

4. 增粘剂

为了增加对被粘物质和光滑表面的粘合强度,提高粘性保持时间,胶料配方中适当加入树脂类增粘剂是必要的,常用的增粘剂有萘烯树脂、RX-80 树脂、古马隆树脂、松香改性酚醛树脂等。由于 CR 在 50℃ 以上结晶开始熔化,内聚力大大降低,在制鞋用胶粘剂中,加入热反应烷基酚醛树脂可改进其耐热性和提高高温下的粘合性,以适合于高温作业用鞋。

5. 溶剂

溶剂的种类和用量不但影响到成品鞋粘合强度,而且还与胶粘剂的粘度、贮存稳定性、涂刷性能以及粘性保持时间等有很大关系。单一的溶剂很难满足对胶粘剂的综合要求,而混合溶剂体系具有增强溶解能力、调节干燥速度、降低毒性、防止低温凝胶等优点。为此,一般如以通用型 CR 制备胶粘剂,通常用醋酸乙酯和汽油的混合溶剂(并用比为 0.4 : 0.6 ~ 0.8 : 0.2);对以粘合专用型 CR 制备的胶粘剂可采用甲苯/汽油/醋酸乙酯的混合溶剂(并用比为 0.3 : 0.45 : 0.25),或采用醋酸乙酯/环己烷/汽油的混合溶剂(并用比为 0.5 : 0.2 : 0.3)。

在普通 CR 胶粘剂制备工艺中,CR 需先经塑炼后再依次加入其他配合剂进行混炼,最后在专用设备中与溶剂共同配制成胶浆。CR 胶粘剂在常温下使用时,一般选用粘合专用型 CR,如国产 CR2442 或日产 A-90,此时胶料硫化体系仍采用

氧化锌和氧化镁,但不用促进剂,可用防老剂 SP,制好的胶浆在使用前加入 3%~10% 的多异氰酸酯固化剂,以增加 CR 胶粘剂的界面结合力,提高粘合强度,但应注意胶粘剂中添加固化剂后,胶液粘度会迅速提高,一般应在 2~4 h 内用完。

5.1.2.2 接枝型 CR 胶粘剂

随着帮面材料的不断更新,CR 胶粘剂不能很好地解决有些材料的粘合问题,例如软质 PVC 革与 CR 相容性差,且因其含有大量的增塑剂易迁移至表面而影响粘合,常规的 CR 胶粘剂无法满足需要,为进一步提高 CR 胶粘剂的极性,常以 α -甲基丙烯酸甲酯(MMA)对 CR 进行接枝和改性。接枝型 CR 将 CR 的韧性、弹性和粘合性与 MMA 的刚性相结合,使改性后的 CR 胶粘剂可以粘合原 CR 胶粘剂难于粘合的材料,如人造革(PVC 革)等。在现代制鞋业中,特别是在人造革鞋生产中,CR/MMA 接枝胶粘剂已成为 CR 胶粘剂中的主流。

MMA 与 CR 的接枝共聚主要有溶液聚合和乳液聚合 2 种,其中溶液聚合工艺比较成熟,也是目前应用比较广泛的方法。其基本工艺为,CR 与 MMA 按质量比 1 : 1 的比例在甲苯溶剂中经催化剂作用接枝聚合。其中 CR 多用日产 A-90 等粘合型品种,国产 CR 一般用重庆长寿化工有限责任公司生产的 CR2442;甲苯是 CR 比较理想的溶剂,但具有毒性,尤其是工业甲苯中往往含有毒性较大的苯,为此可以选用乙酸乙酯、汽油、甲苯的混合溶剂,这种混合溶剂毒性比甲苯小,但成本略高。接枝型 CR 胶粘剂外观为黄色透明液体,比普通 CR 胶粘剂具有更好的粘合强度,但存在见光变黄的缺点。使用前需加入 3%~10% 的多异氰酸酯固化剂(应视固化剂的具体品种和使用的季节不同加以调整),在室温下交联,特别适合于冷粘鞋上使用。

为适应多种鞋材的粘合要求,目前又相继开发了三元和四元共聚接枝型胶粘剂,例如 CR/MMA/丙烯酸(AA)三元接枝胶,由于引入了活性基团 AA,其与固化剂直接作用,能缩短制鞋中的晾干和固化时间,对 PVC 和 PU 的粘合强度可以提高 60%;CR/CPE/MMA 三元接枝胶,由

于引入了含氯量 50% 以上的 CPE, 而 CPE 的化学组成与 PVC 相似, 具有与 PVC 等皮革的粘合力强, 初粘性好, 耐候、耐老化性能优异的特点; CR/SBS/MMA 三元接枝胶, 适用于粘合 SBS 鞋底材料; CR/SBR/MMA/丙烯酸丁酯四元接枝胶, 颜色浅, 适用于多种鞋材的粘合, 特别是对 SBS 等材料的粘合。

5.1.2.3 配方举例

粘合专用型 CR 胶粘剂配方实例见表 72; CR/MMA 二元接枝型 CR 胶粘剂配方实例见表 73, 其适用于 PVC 革、EVA 及 PE 微孔材料、硫化 NR 及 CR 等材料的粘合; CR/MMA/CPE 三元接枝型 CR 胶粘剂配方实例见表 74, 其适用于 PVC 革、真皮、硫化橡胶等材料的粘合; CR/SBS/MMA/AA 四元接枝型 CR 胶粘剂配方实例见表 75, 其适用于 PVC 革、PU 革、SBS 底、BR 透明底、EVA 发泡底材料的粘合。以下各实例中的溶剂量可根据需要加以调整。

表 72 粘合专用型 CR 胶粘剂配方 份

组 分	用量	组 分	用量
CR(CR2442 或 A-90)	100	氧化锌	5
防老剂 RD	1	氧化镁	4
萘烯树脂	10	合计	120

注: 混炼胶/混合溶剂用量比为 1/(2.7~3.5), 混合溶剂为甲苯/醋酸乙酯(并用比 2/1), 使用前加入胶浆量 5%~10% 的 JQ-1 异氰酸酯固化剂。

表 73 CR/MMA 二元接枝型 CR 胶粘剂配方 份

组 分	用量	组 分	用量
CR(A-90)	100	对苯二酚	1
MMA	100	萘烯酚醛树脂	0~20
过氧化苯甲酰(BPO)	0.5	甲苯	1100
		甲乙酮	1100

注: 反应温度 80~100 °C, 反应时间 3~8 h。

表 74 CR/MMA/CPE 三元接枝型 CR 胶粘剂配方 份

组 分	用量	组 分	用量
CR	100	BPO	0.5~0.8
MMA	50~70	对苯二酚	1
CPE	10~15	甲苯	550~600

注: 反应温度 90 °C, 反应时间 2~3 h。

表 75 CR/SBS/MMA/AA 四元接枝型 CR 胶粘剂配方 份

组 分	用量	组 分	用量
CR(CR2442)	80	BPO	0.9
SBS	20	AA	10
MMA	50	合计	160.9

注: 工艺过程为将 CR, SBS, MMA, AA, BPO 加入甲苯/醋酸乙酯/120# 汽油的混合溶剂中, 于 86~88 °C 的条件下反应一定时间后, 加入防老剂和增粘剂, 即得到浅黄色半透明胶液, 使用前再加入约 10% 的固化剂 7900。

5.1.3 PU 胶粘剂

由于 CR 胶粘剂对软 PVC、热塑性弹性体、PU 革等新型鞋用材料粘合性差, 而接枝型 CR 胶粘剂存在见光变黄、需配用苯类有毒溶剂等缺点, 尚不能完全适应制鞋工业的发展, 所以目前已逐渐被 PU 胶粘剂所代替。PU 胶粘剂是 20 世纪 60 年代发展的新胶粘剂, 因其具有很好的综合性能, 故应用范围很广。

目前所用 PU 胶粘剂多属于溶剂型胶粘剂, 它是由聚酯多元醇与异氰酸酯在扩链剂(常用 1,4-丁二醇)和催化剂的作用下, 经聚合(控制相对分子量)后制成胶粒, 再以丁酮和丙酮为溶剂按 1:1 的质量比配制成固含量为 15% 左右的胶液, 使用前加入 3%~5% 的固化剂。此外, 还可采用如下配合的混合溶剂, 如丙酮/醋酸乙酯(并用比 0.65/0.17), 丁酮/丙酮/醋酸乙酯(并用比 0.25/0.3/0.3), 甲苯/丁酮/醋酸乙酯(并用比 0.5/0.2/0.3)等。

鞋用 PU 胶粘剂胶粒是热塑性 PU 弹性体, 因其组成中含少量羟基, 故又称为羟基 PU。为解决 PU 胶粘剂存在的泛黄、污染鞋面、影响美观等问题, 目前已制造出耐黄变、非污染型的 PU 胶粘剂, 其方法是在 PU 原料中采用以主链为饱和结构的脂肪族或脂环族二异氰酸酯, 代替聚合时常用的芳香族异氰酸酯(MDI 或 TDI), 此时固化剂采用 JQ-4 或 Desmodur RF。在国外, 鞋用 PU 胶粘剂主要是以胶粒出售, 鞋用厂家再制成胶液使用, 而我国则由胶粘剂厂将胶粒配制成胶液出售给鞋厂。目前国产 PU 胶粘剂有多个厂家生产, 例如广东南海南光树脂制品有限公司生产的 700W PU 糊属于通用型胶粘剂, 对 PVC、PU、橡胶、热塑性弹性体(TPR)等材料有很强的亲和

力,且初粘性好,适合在流水线上使用;该厂生产的727H PU糊属于不变黄型胶粘剂,其无色透明,耐候性好,可用于白色运动鞋及浅色女鞋。

PU胶粘剂还可以通过改性以提高工艺性能。例如,将聚甲基丙烯酸甲酯与PU胶粘剂在混合溶剂中混溶进行共混改性,可提高其拉伸强度和初粘性;以适当的增粘树脂进行改性可提高PU胶粘剂的初粘性和最终粘合强度等。

PU胶粘剂具有卓越的低温性能、低的固化温度、优良的柔性、较高的抗冲击性、良好的浸润性和粘合性,常用于要求常温快速固化的场合,所以适于在冷粘鞋上使用。但目前PU胶粘剂仍以溶剂型为主,因有机溶剂具有易燃、易爆、易挥发、气味大、有毒、有污染等问题,近年来制鞋行业正在逐步推行水基型PU胶粘剂。

5.1.4 溶剂型SBS胶粘剂

作为热塑性弹性体,SBS既有硫化橡胶的性能,又有热塑性塑料的特点。SBS具有与许多聚合物或低聚物相容性好、溶解性优、熔融粘度低及易于改性等特点。

5.1.4.1 SBS胶粘剂的配合

溶剂型SBS胶粘剂主要由SBS树脂、增粘剂、防老剂和溶剂组成,其中对溶剂的选择很重要,由于SBS存在着聚苯乙烯(PS)和聚丁二烯(PB)2种嵌段,它们都有各自的溶解性能,所以SBS的良溶剂必须能同时溶解PS和PB嵌段。SBS的良溶剂有苯、甲苯、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烯、四氯化碳等,不良溶剂有环己烷、乙酸乙酯、丙酮、丁酮、四氢呋喃等,非溶剂有正己烷、石油醚、溶剂汽油、异丙醇等。对溶剂的要求是溶解性好、低毒或无毒、挥发速度适当、不污染环境、价廉易得。因此,单一溶剂很难满足要求,所以一般采用良溶剂/不良溶剂/非溶剂,或不良溶剂/非溶剂/助溶剂配成的混合溶剂。目前工业上大多采用二元混合溶剂,应用最多的是甲苯-环己烷和二甲苯-环己烷体系,这2个体系具有溶解性好、胶液透明、低温贮存稳定性好、价格适中等特点。此外还常用120#汽油-甲苯、120#汽油-乙酸乙酯、120#汽油-丙酮等混合溶剂。

由于SBS溶液粘合力低,所以必须配合适当

的增粘树脂,又由于SBS独特的两相结构,所用的增粘树脂应是2种不同类型的树脂,其中一种与PS嵌段相容,另一种则与PB嵌段相容,2种树脂的比例决定着SBS胶粘剂的初粘性和硬度,而树脂总量决定着最终粘性和粘合强度。通常应避免与两嵌段都相容的增粘树脂,这样会使两相相容性都提高,导致胶粘剂粘合强度下降。可选用软化点高的碳九石油树脂和浅色古马隆树脂,因其与PS嵌段相容,致使胶粘剂剪切粘合强度提高;萜烯树脂、松香及其松香酯与PB嵌段相容,可赋予胶粘剂初粘性,但降低内聚力,因此用量不易过大。树脂还能起到助溶剂的作用,使良溶剂与非溶剂组成的混合溶剂能更好地溶解PS嵌段。

因SBS具有不饱和结构,导致其容易受氧、臭氧、光和热等作用而老化,故配方中需加入防老剂(抗氧剂和紫外线吸收剂等),常用的有防老剂264、防老剂UV-531等。

由于SBS的极性小,对皮革等极性材料的粘性差,因此必要时需对其进行改性。国内外常用的改性方法主要有极性单体接枝、极性化合物的化合等。例如,利用SBS的碳-碳双键将醋酸乙烯酯、丙烯酸酯等接枝聚合到SBS分子链上,可大大提高胶粘剂粘合强度;直接化合法可向SBS分子链上直接引入酸酐、氯原子、氰基等极性基团,它们均可以增加SBS的极性而提高胶粘剂粘合强度。

5.1.4.2 SBS胶粘剂的应用

鞋用溶剂型SBS胶粘剂可在注塑成型和冷粘成型工艺上使用。当用于直接注塑成型鞋的粘合时,需在绷好帮并经打磨的皮革帮脚上涂2次胶粘剂,并经充分干燥,将其置于机器上进行注塑;当用于冷粘工艺时,需将外底和帮脚打磨后涂刷1~2遍胶粘剂,并在30~40℃下干燥15~20min,再于75~80℃下热活化2~3min,然后在30s内贴合成型,最后在表压为0.4~0.5MPa的压合机上压合10s。

用SBS胶粘剂进行制鞋粘合时,为了进一步增大粘合强度,有时需对被粘材料进行卤化等化学处理,对打磨的要求可视材料的品种和粘合效果而定。

5.1.4.3 配方举例

SBS 胶粘剂配方实例见表 76, 其可在注塑和冷粘工艺上使用; SBS/MMA/丙烯酸丁酯(BA)三元接枝共聚胶粘剂配方实例见表 77, 其可在 SBS/PVC 粘合中使用。

表 76 SBS 胶粘剂配方 份

组 分	用量	组 分	用量
SBS ¹⁾	100	120# 汽油 ²⁾	420
混合树脂 ²⁾	200	乙酸乙酯	180
防老剂 264	3	固形物含量	33.6%

注: 1) 线型结构, 苯乙烯/丁二烯质量比为 30/70, 平均相对分子质量 10 万; 2) 主要成分为古马隆树脂和木松香; 3) 也可用甲苯/乙酸乙酯/汽油(并用比 0.2/0.3/0.5)混合溶剂。

表 77 SBS/MMA/BA 三元接枝共聚胶粘剂 份

组 分	用量	组 分	用量
SBS	100	BPO	1.25~2.5
BA	20~30	对苯二酚	1
MMA	50~70	甲苯/环己烷(并用比 1/1)混合溶剂	500~600

注: 制备工艺为在搅拌下将 SBS 加入到混合溶剂中, 使之全部溶解后加入含有 BPO 的 MMA 和 BA, 在温度为 80~85 °C 下反应 4~5 h, 加入阻聚剂对苯二酚, 分散均匀后出料。

5.1.5 固化剂与处理剂

5.1.5.1 固化剂

CR(含接枝型 CR)胶粘剂与 PU 胶粘剂在室温下使用时, 为增加界面结合力, 提高粘合强度, 使用前均需加入一定量的固化剂, 目前常用的固化剂如下。

1. 三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯(TTI)

德国拜耳公司 Desmodur R 牌号商品为 TTI 含量 20% 的二氯甲烷溶液, 外观为绿黄色至红紫色; 国产 JQ-1 胶(又称列克纳胶)为 TTI 含量为 20% 的氯苯溶液, 外观为紫红色带蓝色的液体。这 2 种固化剂胶层色深, 易污染鞋面, 不适于浅色制品。

2. 硫代磷酸三(4-异氰酸酯基苯酯)(TPTI)

TPTI 比 TTI 更易溶于极性溶剂。国产 JQ-4 牌号商品为 TPTI 含量 20% 的氯苯溶液。德国拜耳公司 Desmodur RF 牌号商品为 TPTI 含量 20% 的二氯甲烷溶液, 外观为浅黄棕色透明液体,

光稳定性好、不变色、可用于浅色制品。德国拜耳公司近年来推出的 Desmodur RFE 牌号商品主要成分仍是 TPTI, 但溶剂是以醋酸乙酯代替有毒的二氯甲烷, 从而使用时更安全, 与 Desmodur RF 一样, 主要用作羟基 PU 胶粘剂的固化剂。

3. 二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯

国产 7900 牌号商品为二甲基三苯基甲烷四异氰酸酯含量 20% 的氯苯溶液, 外观浅棕至棕色, 可作为 CR 胶粘剂和 PU 胶粘剂的固化剂, 7900 胶比列克纳胶粘合强度高, 且胶层颜色浅, 基本不会产生变色现象, 性能可与 Desmodur RF 媲美, 但浅色制品最好采用 JQ-4 胶或 Desmodur RF。

5.1.5.2 处理剂

由于制鞋用材料品种繁多, 其中常见的有橡胶、真皮、PVC 革、PU 革、热塑性弹性体、EVA 发泡材料、锦纶布以及其他化学材料。这些鞋用材料的表面状态各异, 且含有不同附着物, 如果不用处理剂来改变这些粘合面的化学状态, 很难达到理想的粘合效果。因此在涂刷胶粘剂之前, 常先以处理剂擦拭材料表面, 使胶粘剂对所粘材料具有更好的润湿和亲合作用。现在随着科学技术的发展, 对材料的处理方法多种多样。在常用的处理剂和处理方法中, 有溶剂清洗(去污)、卤化剂处理(主要用于聚烯烃类难粘材料)、胶粘剂自身的稀释液处理(一般稀释至 3%~5% 作底胶)、接枝聚合物处理、等离子体处理及机械打粗等, 这些方法应视不同材料和实际的粘合效果选用。

卤化剂处理是卤化剂对 TPR 中聚丁二烯双键进行加成反应, 以增加其表面极性, 常用的卤化剂有三氯异氰尿酸(TCCA)、二氯胺 T、次氯酸钠等。卤化处理可增加涂在表面的 PU 胶粘剂的初粘性并提高粘合强度, 但卤化液释放出的氯会污染环境。接枝聚合物处理剂又称底涂剂, 也主要用于 TPR 鞋底的底面处理。必要时对有些材料可采用被粘材料表面机械打粗并加溶剂清洗处理, 而对于无法进行结构上打粗操作的产品或一些高档产品, 还可采用紫外线处理, 使材料表面发生氧化降解以增强涂膜粘合力。目前我国胶粘剂的供应商通常会同时提供与材料相对应的处理剂。

(未完待续)