

NIKE鞋用胶粘剂及其初粘强度的研究

黄元锦

(生产设备处)

摘 要

本文介绍了用CR/MMA接枝共聚和添加少量 MgO 对叔丁酚甲醛树脂预反应物的方法,使氯丁胶粘剂的初粘强度得到提高,该胶粘剂适用于制鞋生产线NIKE运动鞋的生产。

一、前 言

泉州市已引进15条制鞋生产线,具有高度机械化连续化的生产特点,生产出口的NIKE等世界名牌运动鞋。要求被采用的胶粘剂具有较高的初粘强度、剥离强度和浅色,其中以初粘强度最重要,初粘强度高的制鞋生产效率高。初粘强度是指用适当方法干燥过的胶粘剂粘附膜即时粘合强度。膜结晶速度高的和热稳定性好的,其初粘强度高。

以粘接专用型氯丁橡胶(下称CR)为基本原料的胶粘剂具有优良的粘合性能,在冷粘型鞋用胶粘剂中占据十分重要的地位,未经改性的CR胶粘剂初粘强度不高,联邦德国Bayer公司曾用添加少量的氯化橡胶(商品名pergut)来提高初粘强度,但粘性稍有降低。近年来,国内有些单位曾研究CR与甲基丙烯酸甲酯(下称MMA)接枝型胶粘剂^[1,2],但对其初粘强度未详细阐明而且颜色较深。本文对CR/MMA接枝型胶粘剂及其添加少量 MgO 对叔丁酚甲醛树脂预反应物后的初粘强度、剥离强度、色相等性能进行考察以及在NIKE运动鞋的试用情况作一介绍。

二、实 验 部 分

1. 原辅材料规格与来源

(1) CR: 日本DENKA A-90, 门尼粘度 $MS2+2.5$ 100℃ 48 ± 4 ; (2) MMA: 化学纯, 上海第一试剂厂; (3) 过氧化苯甲酰(下称BPO): 化学纯, 上海中利化工厂; (4) 轻质氧化镁(下称 MgO): 化学纯, 上海敦煌化工厂; (5) 对叔丁酚甲醛树脂(下称2402树脂): 浅色级, 上海新华树脂厂; (6) 甲苯: 纯甲苯级, 武钢焦化厂; (7) 丁酮: 化学纯, 上海化学试剂厂; (8) 对苯二酚: 化学纯, 上海化学试剂厂; (9) 硫化橡胶底胶: 本校胶粘剂厂自

本文1987年6月10日收到。

制; (10)EVA底胶: 本校胶粘厂自制; (11)透明固化剂: 本校胶粘厂自制。

2. 主要试验仪器

XL-100A型拉力试验机; NDJ-1型旋转式粘度计; 铁钴比色计。

3. NIKE鞋用胶粘剂的制备

(1) MgO与2402树脂预反应物(MgO-2402)按文[2]方法制备, 以甲苯为溶剂, 甲苯: 2402树脂 = 5 : 1, 反应在25-30℃下进行16h。MgO和水作变量试验。

(2) 甲苯: 丁酮 = 2 : 1的混合溶剂, CR: 溶剂 = 1 : 4.67, 在带有回流和搅拌装置的反应器中: 温度 $85 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下, 使CR溶解, 然后加入适量的MMA和BPO, 反应3-4h当达到所需的粘度后, 加入对苯二酚2份(以CR为100份计算), 得到CR/MMA接枝共聚物(下称CR/MMA)。

(3) 在带有搅拌装置的反应器中按比例把MgO-2402和CR/MMA在室温条件下搅拌均匀, 得到NIKE鞋用胶粘剂。

4. 测试方法

(1) 粘度: 按GB2794-81标准。

(2) 剥离强度: 按GB532-76标准, 拉伸速度50mm/min。初粘强度在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $65 \pm 5\%$ 环境下测定。

(3) 色相: 用铁钴比色计测定。

(4) 试样粘接方法: 皮革表面经粗磨。EVA、硫化橡胶表面粗磨后涂上相应的底胶, $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 烘干7min, 然后在试片表面涂上胶粘剂(预先配入4份透明固化剂)二次, 每次 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 烘干7min, 取出粘接并辊压数次, 在室温下放置5min后供测定初粘强度, 放置24h后供测定剥离强度。

三、结果与讨论

1. 从表1列出CR/MMA、纯CR胶粘剂的粘合性能可以看出, CR经MMA接枝共聚的产物比纯CR胶粘剂的初粘强度和剥离强度有明显地提高。

表1 CR/MMA与纯CR胶粘剂的粘合性能*

胶粘剂名称	初粘强度, kN/m	剥离强度, kN/m
纯CR胶粘剂**	1.23	3.65
CR/MMA	2.59	5.66

*皮革-硫化橡胶的粘合, 20°C 下测定;

**CR: 溶剂 = 1 : 4.67, 粘度 $16.5\text{Pa} \cdot \text{s}(25^\circ\text{C})$ 。

2. 图1表示CR/MMA接枝过程粘度的变化, 可以看出, 接枝过程胶液粘度降低, 试验表明, 即使在未有MMA存在的反应体系中也发现胶液粘度有类似的降低过程, 可知胶液粘度降低的主要原因是高聚物分子在自由基的作用下, 发生包括断链在内的复杂反应所引起

的。

表 2 列出CR/MMA粘度对胶粘剂性能的影响,可以看出,在一定的粘度范围内,粘度对初粘强度影响不显著;但当粘度较小时,剥离强度明显下降,色相有所加深。此外,在实际使用中,粘度过大的涂刷不均匀,粘度小则淌胶,因此,根据上述讨论,粘度控制在2.00—3.00Pa·s范围内较好。

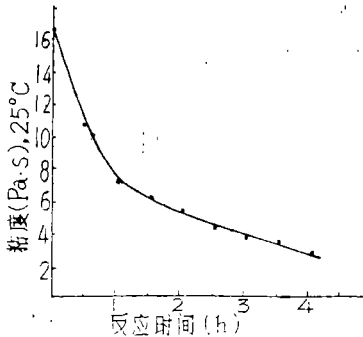


图 1 CR/MMA接枝共聚过程粘度变化

表 2 CR/MMA粘度对性能的影响

样 品 编 号	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅
粘度, Pa·s, 25°C	3.50	3.00	2.55	2.00	1.75
色相	3	4	4	4	5
皮革-硫化橡胶粘合性能					
初粘强度, kN/m	2.16	2.57	2.59	2.53	2.33
剥离强度, kN/m, 20°C		5.56	5.66	5.07	4.79

3. MgO-2402 有提高胶粘剂热稳定性和粘合性能的作用^[3], MgO和水作变量试验, 其结果列于表 3. CR/MMA与MgO-2402共混组成对胶粘剂的性能影响列于表 4、5, 可以看出, 添加少量MgO-2402的CR/MMA, 初粘强度(指皮革-EVA, 下同)获得提高, 值得一提的是当MgO-2402与CR/MMA共混比为3/100时, 其初粘强度达到最佳值且色相符合要求(表 5). MgO-2402较好的配方是A₂和A₃, 增加MgO用量对初粘强度影响不明显, 但有使色相加深的趋势; 减少水的用量虽可使颜色变浅, 但初粘强度降低(表 3、4). 因此, 生产上必须严格控制水和MgO用量。

表 3 配方*对MgO-2402色相的影响

样品编号	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
MgO用量, 份	10	8	6	6
水用量, 份	1.0	1.0	1.0	0.5
色相	17	16	16	13

*配方中2402树脂100 份, 甲苯500 份。

MgO和水变量。

表 4 MgO-2402和CR/MMA*共混与性能

MgO-2402 样品 编号	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
共混用量, 份	3	3	3	3
色相	6	5	5	4
初粘强度, kN/m				
皮革-硫化橡胶		2.72	2.81	2.51
皮革-EVA切片	1.82**	2.02**	1.82**	1.47
剥离强度, kN/m, 20°C				
皮革-硫化橡胶		6.20	5.50	

*CR/MMA样品B₂为100 份;

**部分ENA撕裂。

表 5 MgO-2402与CR/MMA共混组成*与性能

MgO-2402用量, 份	1	2	3	4	5
色相	4	4	5	6	8
初粘强度, 皮革-EVA, kN/m	1.34	1.39	1.82**	1.55	1.31

*CR/MMA样品B₃为100 份, Mgo - 2402样品A₃变量;

**部分EVA撕裂.

4. 图 2 表示NIKE鞋用胶粘剂在马口铁容器内贮存过程粘度的变化, 在120 天内 起初稍有下降而后上升, 120天以后逐渐下降, 6 个月内粘度仍在规定的范围值内 (按GB7126-86 标准), 粘接强度基本不变, 以粘接皮革-硫化橡胶为例, 贮存前剥离强度为 5.66kN/m (25℃测试), 120天后为5.83kN/m (18℃测试), 6 个月 后 为5.50kN/m (25℃测试).

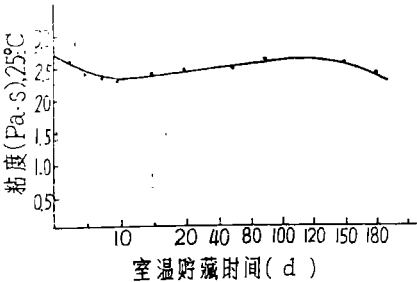


图 2 NIKE鞋用胶粘剂贮藏过程粘度变化

四、NIKE运动鞋试用结果

下列实测数据的NIKE鞋用胶 粘 剂: 色 相 5; 固体含量18.6%; 粘度2.60Pa.s (25℃); 比重 $9.00 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$; 皮革-硫化橡胶初粘强度 2.70kN/m; 皮革-EVA初粘强度1.86kN/m. 该胶粘剂经制鞋生产线400双批量的NIKE 运动 鞋试用和抽样检验结果表明: 工艺特性良好, 初粘强度好, 补胶少, 成品鞋外观洁白整齐; 经 美国NIKE公司检验中心测定, 该卡索鞋边墙24点平均强度3.72kN/m (NIKE标准3.43kN/m)* 认定合格.

五、结 论

从试验数据表明, 用CR/MMA接枝共聚和添加少量MgO - 2402树脂预反应物的方法制成的胶粘剂具有较高的初粘强度和剥离强度、色相好的特点, 贮存稳定性良好. 经NIKE 运动 批量生产试用结果表明, 该胶粘剂使用工艺特性良好, 适用于机械化连续化的制鞋生产, 质量符合NIKE标准. 该胶粘剂大部分原辅材料是采用国产的, 工艺设备要求不复杂, 比较容易实现 工业 生产, 代替进口胶粘剂后可大量节约外汇.

本试用工作蒙泉州胶鞋厂赵大水工程师、黄珊助理工程师大力支持, 谨此致谢.

参 考 文 献

- 〔1〕 张国声等, 鞋用聚氯乙烯人造革粘合剂的研制, 橡胶工业, (1982), 14—16.
〔2〕 程千炬, CR/MMA-接枝型氯丁胶粘剂的研制, 粘接, 7, 2 (1986), 8—10.
〔3〕 杨玉昆等, 合成胶粘剂, 科学出版社, (1980), 670—671.

Some Measures for Increasing Initial Adhesive Strength of Chlorprenic Adhesion Agent

Huang Yuonjin

Abstract

This paper presents some measures for increasing initial adhesive strength of chlorprenic adhesion agent which was applicable to the making of NIKE sports shoe.

These measures include CR/MMA graft copolymerization as well as addition of a little pre-reaction products between MgO and p-tertiary-butyl-phenol-formaldehyde resin.