

李淑芸 编著

鞋用胶粘剂

轻工业出版社

鞋 用 胶 粘 剂

李 淑 芸 编著

轻 工 业 出 版 社

内 容 简 介

本书主要介绍胶粘剂在制鞋生产中的应用,既有理论知识,又有实践的总结。全书共分五章,包括氯丁橡胶胶粘剂、热熔型胶粘剂、溶剂型聚氨酯胶粘剂、天然橡胶胶粘剂及制鞋用其它胶粘剂。书末附有国外鞋用胶粘剂简介,供参考。

鞋用胶粘剂

李淑芸 编著

轻工业出版社出版

北京阜成路3号

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张: 4⁹/₃₂ 字数: 91千字

1983年6月 第一版第一次印刷

印数: 1-8,000 定价: 0.40元

统一书号: 15042·1788

序 言

我国制鞋工业广大职工，为了满足人民生活的需要，使产量大幅度增长，采取了各种措施，其中工艺改革起了很大的作用。目前，胶粘工艺已成为主要的制鞋工艺。但是，正如作者所指出的：胶粘技术是一门边缘性的科学，需要有一定的物理化学、高分子化学及表面物理现象等方面的知识，才能很好地掌握工艺，并使之不断发展提高。这与现实情况，有一定的距离。现在制鞋工业中的技术队伍，绝大部分是由实践中培养起来的。他们熟悉制鞋工艺，但缺乏一定的理化基础知识，对胶粘工艺知其然不知其所以然。因此，迫切需要掌握这方面的知识，但苦无较为系统的学习资料。

李淑芸同志从事胶粘工艺十多年，积累了一定的实践经验，且有一定的理论基础。她看到了目前制鞋工业中技术资料缺乏的情况，积极地利用业余时间，参阅了有关的理论知识，总结了她本人及各地的经验，写成了这本小册子。本书既有基础理论，又有实践的总结，这对促进胶粘工艺的不断改进将会起到一定的作用。

这里还存在一个读者对象问题。正如前面所说的，有一定理化知识的制鞋技术人员不多，对书中有关的理论部分不易都能接受。但如完全考虑现实情况，不加以理论的阐述，就有片面之感，况且新生力量不断成长，有理论水平的同志逐渐加入到我们的队伍中来，也可能在这本小册子与读者见面时，已有了新的情况，能为大多数读者所接受。

当然，这本小册子，还有需要完善的地方，但它至少填

补了空白。如果还能抛砖引玉，促使大家都来做介绍总结经验的工作，并促进生产的发展，这更是可喜的事情。

成都市皮革工业公司总工程师 徐明骥

1981年6月20日

25375

鞋
用
胶
粘
剂

科技新书目： 54—109

统一书号： 15042·1788

定 价： 0.40 元

T9430.7/A034/2

目 录

绪论	(1)
第一章 氯丁橡胶胶粘剂	(4)
第一节 氯丁胶/JQ-1 胶粘剂	(4)
一 氯丁胶、JQ-1 胶的性质	(4)
二 胶粘机理	(6)
三 胶粘皮鞋操作工艺	(19)
四 胶粘工艺制定的依据及对影响胶粘强度 各因素的分析	(21)
五 提高胶粘强度的重要途径及目前国内 外动态	(55)
第二节 氯丁胶/PAPI 胶粘剂	(61)
第三节 氯丁胶/酚醛树脂胶粘剂	(64)
第四节 氯丁胶/填料胶粘剂	(66)
第五节 氯丁胶/MMA 胶粘剂	(68)
第六节 水基型氯丁胶乳	(69)
第七节 氯丁胶/7900胶粘剂	(74)
第八节 氯丁胶/JQ-4胶粘剂	(76)
第二章 热熔型胶粘剂	(78)
第一节 聚酯热熔胶	(83)
第二节 聚酰胺热熔胶	(85)
第三节 乙烯-醋酸乙烯酯 (EVA) 热熔胶	(88)
第三章 溶剂型聚氨酯胶粘剂	(96)

第四章 天然橡胶胶粘剂	(104)
第一节 汽油胶	(104)
第二节 松香汽油胶	(104)
第三节 黑胶浆	(105)
第四节 白胶浆	(106)
第五节 天然胶乳	(107)
第五章 制鞋用其它胶粘剂	(109)
第一节 糯米浆糊	(109)
第二节 聚乙烯醇胶	(109)
第三节 聚乙烯醇缩醛胶	(110)
第四节 皮胶浆糊	(110)
第五节 聚氯乙烯树脂胶粘剂	(111)
第六节 丁腈橡胶胶粘剂	(113)
第七节 SBS 热塑橡胶胶粘剂	(114)
附录 国外鞋用胶粘剂简介	(119)

绪 论

借助一种物质在固体表面上产生的粘合力，将同种或不同种材料牢固地连接在一起的方法称胶接或粘接。所用的这种物质称胶粘剂、粘合剂或胶。被粘接的材料称为被粘物。

人类采用胶粘剂进行胶接已有三千五百多年的历史，而合成胶粘剂的发展仅是本世纪二十年代的事情。

随着现代工业的发展，胶粘技术已成为一门边缘性的科学，胶粘剂这门新兴工业得到飞速发展。从原料来看，以高分子材料为主要原料的胶粘剂约占胶粘剂总数的80%，而氯丁胶粘剂又占橡胶胶粘剂总数的80%；就品种而论，仅美国胶粘剂品种就有五千种以上。

胶粘剂有各种类型，其分类方法有以主要成分、或以固化方法、或以形态、或以强度特性、或以使用工艺而分类的。其中以主要成分分类的方法来选择胶粘剂较方便。

目前，国外制鞋常用的合成胶粘剂有①氯丁橡胶胶粘剂；②异氰酸酯和聚氨基甲酸酯胶粘剂；③丁腈橡胶胶粘剂；④热熔型胶粘剂等几类。国内皮鞋生产用的胶粘剂主要有①氯丁橡胶胶粘剂；②天然橡胶胶粘剂；③热熔型胶粘剂；④熔剂型聚氨酯胶粘剂；⑤聚氯乙烯树脂等其它鞋用胶粘剂。它们分别用于胶粘、模压、硫化、注胶、注塑、缝缝皮鞋生产工艺中，作为摺边、绷楦、做钩心、垫片、包木跟、帮底粘合等等。

以固化方式而获得粘结力的胶粘剂的分类如表1所示。

表 1

以固化方式分类的胶粘剂

溶剂 挥发型	所谓溶剂挥发型,即溶剂从粘合部的端部挥发,或者被被粘物自己吸收而全部消失,以此形成胶膜而获得粘结力的类型 因它是纯物理的过程而具有可逆性,其固化速度与周围的温度和湿度、被粘物的有孔性和水分含量、粘合面本身的大小和加压方式等有关	热固性树脂——酚醛树脂、甲酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、聚异氰酸酯 热塑性树脂——醋酸乙烯树脂、氯乙烯—醋酸乙烯树脂、丙烯酸树脂、聚苯乙烯树脂、醇酸树脂、纤维素、饱和聚酯 橡胶——再生橡胶、SBR、氯丁橡胶、腈基橡胶
化学 反应型	这个化学反应是在主剂(作为主要组成的物质)中加入起不可逆化学变化的固化剂。化学反应在加热或室温下进行。其反应速度受温度左右,如果加热则促进反应。也有在一定温度下不能进行固化的固化剂,由此种固化剂而变化固化速度。这类胶粘剂有1液型(1容器型)、2液型(2容器型)及3液型(3容器型)。被分为室温固化型和加热固化型。	热固性树脂——酚醛树脂、甲酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯、聚异氰酸酯、双丙烯酸酯、聚硅酮、聚酰亚胺、聚苯咪唑 热塑性树脂——氨基丙烯酸酯、聚氨酯 橡胶——聚硫橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶 混合型——环氧-酚醛、环氧-聚酰胺、耐纶-环氧、环氧-聚硫
热熔型 (热熔融)	在热熔型涂布机发展的同时而急速兴起来的粘合剂,是一个以热塑性高分子聚合物为主要成分的粒状、圆柱状、块状、棒状、带状、线状等不含溶剂和水的固体粘合剂。当加热时,在熔融状态下涂于粘合面,然后粘合面被冷却固化而显示其粘合力。 这种热熔型胶,如牛胶、沥青、石蜡等从古代起就被单独使用。	热塑性树脂——醋酸乙烯树脂、醇酸树脂、聚苯乙烯树脂、聚丙烯树脂、纤维素 橡胶——丁基橡胶 天然系——松香、陶土(瓷)、牛胶 其它——松脂(松香)、石蜡、微晶石蜡、聚乙烯、氯带树脂、粘烯树脂、聚丙烯

现代科学技术的发展,对胶粘剂不仅要求能粘接各种材料,而且对胶粘性能和工艺也提出了各式各样的特殊要求。

在制鞋工艺中，由于胶粘皮鞋具有花色品种更新快、成型工艺简单、生产效率高特点而逐渐取代了传统的线缝皮鞋，并得到迅速发展。目前，国内胶粘皮鞋生产主要使用氯丁胶-异氰酸酯胶粘剂。因此，本文着重对氯丁胶/JQ-i胶粘剂在皮鞋生产工艺中的胶粘机理、胶粘工艺、影响胶粘强度的各种因素及胶粘工艺制定的依据，提高胶粘强度的途径等进行探讨，并对国内制鞋生产用其它各种胶粘剂分别作简单介绍。

第一章 氯丁橡胶胶粘剂

根据制鞋工艺原材料的性质、产品的使用条件和工艺特点,结合合理使用祖国资源,国内胶粘皮鞋生产主要使用粘合力强,曲挠性能好,耐水、耐老化、耐酸碱性能好,以氯丁橡胶为主体的胶粘剂。这类胶粘剂国内制鞋行业广泛用作皮革、合成革帮面的绷楦复帮,面革与皮革底、天然橡胶(或掺用合成橡胶)成型底、EVA橡塑泡沫底、轻胶底、热塑丁苯橡胶成型底等鞋底材料的帮底粘合。氯丁胶粘剂还广泛应用于国防、工业、农业、民用等各个领域,橡胶、皮革、织物、塑料、木材等非金属材料及金属材料(钢、铜、铝等)的粘合。

第一节 氯丁胶/JQ-1 胶粘剂

一、氯丁胶、JQ-1胶的性质

氯丁橡胶为 α -氯丁二烯的聚合物,其结构式为
$$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$$
。分子量约为200,000。

氯丁橡胶分子具有较强的极性,结构比较规整,常温下结晶能力强,分子内聚力大具有良好的粘接性能。

下面以四川长寿化工厂生产的氯丁橡胶为例,介绍几种主要的鞋用氯丁胶粘剂的类型和特性(表2)。

表 2 国产鞋用氯丁粘接胶的类型和特性

名 称	结晶速度	特 性
LDJ-240 (原名66-1型)	2.5小时	属粘接型。浅黄或棕色块状物，非硫调节，低温聚合，结晶速度快，粘合强度大。门尼粘度高 ($ML_{8+4} 100^{\circ}C$ 60~80)，贮存稳定，可常温硫化
LDJ-241 (原名66-3型)		属粘接型。白色或浅色块状物，非硫调节，结晶速度快，粘合强度高，门尼粘度75~125。粘着保持时间长，贮存稳定性特优
LDJ-121 (原名H Φ 型)	125小时	琥珀色块状物，结晶慢，硫调节，H Φ 为分散剂，粘合力较强，初粘性能好，门尼焦烧 ($MS_1 + 120^{\circ}C \geq 20$ 分)，贮存稳定性稍差 (30 $^{\circ}C$ 下可贮存半年)
LDJ-231 (原名54-2型)	30小时	白色或琥珀色，结晶速度中等，非硫调节，H Φ 为分散剂，初粘性能好，门尼粘度50 $\pm$ 5，贮存稳定性较好，30 $^{\circ}C$ 下可贮存一年
LDJ-233 (新研制产品)	30小时	高门尼非硫调节氯丁胶，可添加大量填充剂，以降低制品成本
LDR-403 (新研制产品)		水作分散基的凝胶型胶乳，总固含量48%以上，结晶速度快
LDR-501 (浓缩氯丁胶乳)		总固含量58%以上，具有通用型氯丁胶乳特性
LDR-502 (新研制产品)		结晶慢，易硫化
LDR-503 (新研制产品)		水作分散基的溶液型胶乳，中等结晶，具有较好的湿粘合和干粘合性能

长寿化工厂生产的LDJ-240型氯丁橡胶，其技术指标如表3所示，

表 3

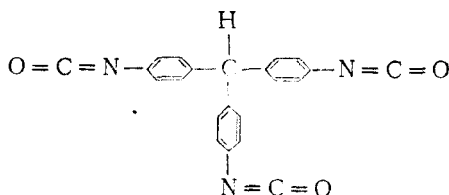
LDJ-240型氯丁橡胶的技术指标

项 目	指 标
外 观	浅棕色或浅灰白色小块
门尼粘度(M _L +100℃)	A型: 60~75 B型: 76~90
剥离强度(kg/2.5cm)	≥18

JQ-1 (译名: 列克纳) 胶:

化学组成: 对、对'、对''三苯基甲烷三异氰酸酯的氯苯或二氯甲烷溶液。

化学结构式:



分子量: 367.36

技术条件:

外观 蓝紫色或红紫色液体

三苯基甲烷三异氰酸酯含量% 20 ± 1

氯苯中不溶物含量% ≤ 0.1

结合力 (5470*橡胶与硬铝或钢) $\text{kg/cm}^2 \geq 40$

二、胶 粘 机 理

制定一个科学的切实可行的胶粘工艺, 必须首先搞清胶

粘产生和破坏的机理。胶接头是一个多相体系，由三个均匀相（胶粘剂基体和两个被粘物基体、两个界面区）构成（如图1）。

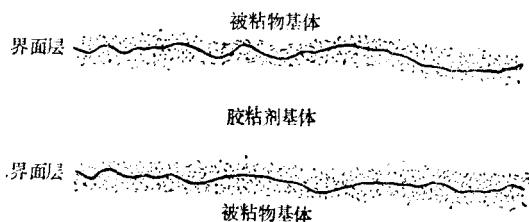
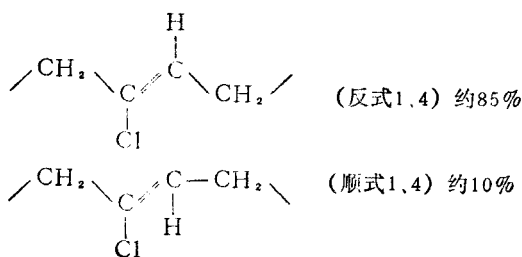


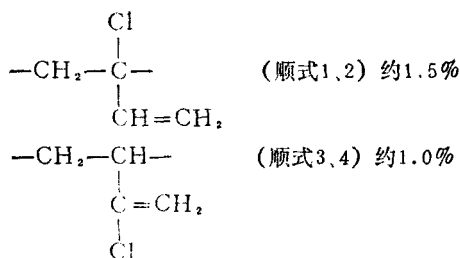
图1 胶接头结构示意图

以胶粘皮鞋而论，胶粘剂基体主要为氯丁橡胶胶粘剂，被粘物基体通常指皮革、橡胶、塑料及各种合成帮底材料。目前，国内的制鞋材料，面革以天然皮革，外底以橡胶材料为主。下面就皮革—胶粘剂与橡胶—胶粘剂两个界面层、氯丁橡胶—异氰酸酯胶粘剂基体，可能产生的交联粘接作用进行讨论。

（一）胶粘剂基体—氯丁胶与异氰酸酯的交联固化作用

根据莫谢尔（Mochel）等人研究，以红外吸收光谱的计算结果，理论上可以认为，聚氯丁二烯具有如下的结构及组成：





从聚氯丁二烯的结构及组成可以看出，因顺式1,2结合不稳定，会成为硫化时的活性点（交联点），即有一个氯原子是在所谓的丙烯基位置。这个氯原子就比较容易脱除，而且容易被取代。从氯丁胶的红外光谱图中有叔醇-OH的特征吸收峰（ $3610 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ ），可以证明丙烯氯上的氯原子易被-OH取代（见图2）。

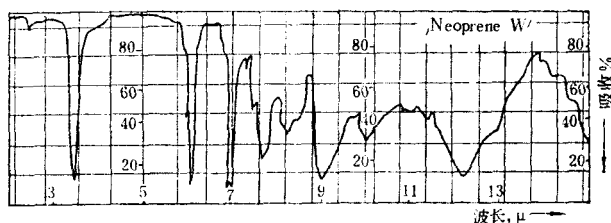
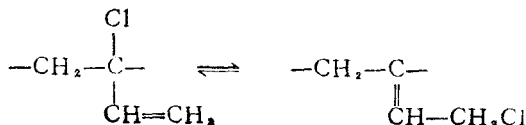
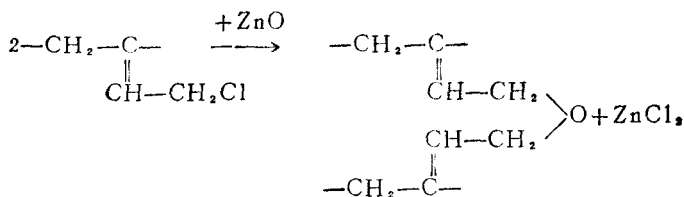


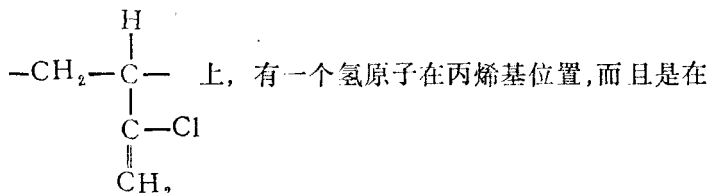
图2 氯丁橡胶红外光谱图

在没有异氰酸酯的情况下，氯丁胶通过金属氧化物，即氧化锌、氧化镁等进行硫化而产生交联粘着。但常温时硫化速度极慢。其化学反应为：

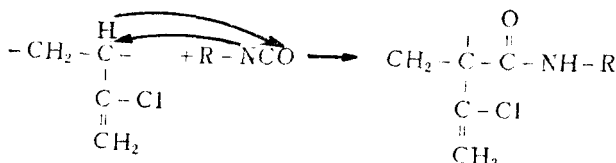




当在氯丁胶中加入异氰酸酯时，从聚氯丁二烯的组成和结构中可以看出，在以3,4方式聚合的聚氯丁二烯



叔碳原子上。这个氢原子比较活泼而有可能与异氰酸盐反应而生成酰胺，即：



美国 K·Hoehne 在《关于氯丁橡胶涂层物质和聚异氰酸盐的固化》一文中介绍，如果测定氯丁橡胶 (plastifix

PC) 和聚异氰酸酯 (Desmodur VL NCO  $-\text{CH}_2-\text{NCO}$) 混合物的红外光谱 (在加了异氰酸盐后立即进行和时隔 170 小时以后进行) 即可观察到所发生的变化 (见图 3)

从红外光谱图中可见异氰酸盐与氯丁橡胶反应后生成了