

高性能鞋用胶粘剂研究技术进展

厦门大学化学化工学院材料科学系 戴李宗 周善康

摘要 介绍了氯丁橡胶胶粘剂技术的发展过程,并着重就目前配合国家环保政策推出的不含“三苯”接枝氯丁胶粘剂的研制开发及应用推广过程作了论述,并揭示了其发展方向。

关键词 鞋用胶粘剂 接枝氯丁胶粘剂 环境友好 无“三苯”

氯丁橡胶自30年代由美国DuPont公司研制成功,首先在制鞋行业中得到应用。伴随着制鞋工业的发展,鞋用胶粘剂不断更新,经历了由普通氯丁胶(第一代)、接枝氯丁胶(第二代)到不含“三苯”溶剂的接枝氯丁胶(第三代)几个发展阶段。随着国民环保意识的增强、国家环保治理力度的加强和可持续发展战略的实施,最终将走向第四代彻底环保型的水基氯丁胶粘剂。

1 国内外鞋用胶粘剂市场及研究发展状况

随着制鞋工业的发展,鞋用胶粘剂也相应发展较快,且品种繁多,但其中用量最大的仍是接枝氯丁胶粘剂。美国、西欧、日本等国销售的鞋约80%是进口的,近年来韩国及中国台湾也因劳动力价格的增长,纷纷将制鞋工业转移至东南亚和中国大陆,中国实际上已成为鞋类的第一生产和出口大国。基于这一现状,鞋用胶粘剂的研制、生产中心也就转移到了中国大陆。目前国内所使用的同类胶水以台湾产品及合资企业产品为主导,基本没有进口。厦门大学从70年代末开始跟踪高性能鞋用胶粘剂的研制,取得了多项成果,并投放数家胶粘剂生产厂使用,其中不含“三苯”高性能鞋用胶粘剂研制成果一经投产,即改变了福建省鞋用胶粘剂在过去十多年来形成的格局。目前我国年产鞋量达37亿双以上,占全世界年产鞋量的33%,并且外商独资、合资企业

数量逐步扩大,其中95%的鞋厂使用接枝氯丁胶粘剂,由此可见鞋用胶粘剂的市场是广大的。从近10年的统计结果看,鞋用粘合剂以每年30%的速度增长,目前高性能鞋用胶粘剂的年耗量约为10万t,而普通氯丁胶由于对现代鞋材中大量使用的PVC人造革、PU合成革的粘接性能差,在制鞋工业中逐渐被接枝氯丁胶和聚氨酯胶取代。

2 接枝氯丁胶粘剂的研制开发

接枝氯丁胶在我国大陆的研制、开发、应用始于70年代,经历了以苯、甲苯为溶剂,以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、苯乙烯(St)、醋酸乙烯酯(VAc)等单体对氯丁橡胶接枝共聚的研究过程。经过对PVC、PU等鞋材的粘接试验后,人们选择了MMA作为主要的接枝单体,当然作为一种辅助手段,也有人加入少许的丙烯酸(AA)参与接枝共聚,或以SBS等聚合物协同氯丁橡胶作为被接枝组分之一,使合成的胶粘剂具有某些特殊的性能。由MMA作为单体得到的接枝氯丁胶粘剂中包含3个组分:①PMMA均聚物,即塑料相,其中大部分可从橡胶相中分离出来;②橡胶相,即没接枝上PMMA支链的氯丁橡胶;③接枝组分,即氯丁橡胶与MMA的接枝共聚物,该组分所占的比例很少,但它具有迁移到相界面的趋势,并把橡胶相和塑料相连接起来,增加两相间的粘接力。3个组分之间的有效渗透符合聚合物共混的基本原

则,有利于提高材料的综合性能。选择 MMA 作为接枝单体的另一个作用在于均聚 PMMA 或接枝共聚组分中的 PMMA 支链具有吸收从合成鞋材中迁移出来的酯类增塑剂的作用,防止了成品鞋的脱胶问题,这是由氧化锌、氧化镁和改性烷基酚醛树脂与氯丁橡胶共混所制得的普通氯丁胶所无法具备的。

3 传统接枝氯丁胶粘剂的“三苯”问题

目前制鞋工业已成为我国东南沿海地区的出口创汇支柱产业之一,为地方经济增长和提升国民物质生活水平起到了重要的作用。福建省的晋江、莆田两市 1997 年制鞋业的年产值就分别达 50 亿和 40 亿元人民币,作为与其配套的鞋用胶粘剂在其中起到了重用作用。但是,在制鞋工业的发展过程中也存在着极不平衡的一面。在制鞋过程中,占胶粘剂重量 80%~85% 的含“三苯”(苯、甲苯、二甲苯)溶剂将挥发于大气中。据有关部门统计,福建省每年挥发于大气中的“三苯”达 7000t,严重地牺牲了环境品质,并带来了许多该行业的职业病(如致癌、白血病、不育症、呼吸道疾病等)。随着从事该行业操作的工人接触这类含“三苯”溶剂胶粘剂时间的增长,有毒物质在他们体内累积数在增加,患病人数潜在一个“爆发”的高峰阶段,这将给工人的身心健康,给企业的终极效益带来很大的影响,并造成经济和社会效益方面诸多的负面效应。因此,研制开发无“三苯”鞋用胶粘剂就成为一项紧迫的任务。

4 不含“三苯”高性能鞋用接枝氯丁胶粘剂的研制开发

厦门大学于 1997 年率先对无苯胶进行了定义:即在鞋用胶粘剂的合成及调制过程中,不在胶液体系中加入毒害性较大的“三苯”,并且在涂胶过程中,不使用含“三苯”的鞋用材料表面处理剂,在制鞋的最后“整理”工序中也不使用含“三苯”的溶剂。

“三苯”是氯丁橡胶的优良溶剂,且价格低廉,从现有的鞋用胶粘剂中弃除“三苯”之后,将带来成本的上升和粘接性能的改变。这两个问

题可通过不含“三苯”混合溶剂的使用及合理的调整各溶剂组分的含量来调整溶解度参数,使其接近于氯丁橡胶,并保持合理的适于接枝共聚反应的溶剂沸点温度而得到解决。此外低沸点混合溶剂的使用,将使单一过氧化物引发剂的使用受到限制,因此必须选择新的、适合于低温聚合的引发剂体系。

涂胶过程中溶剂挥发程度的大小,对胶液在被粘材料表面的扩散及渗透、对大分子链在被粘材料表面的排列均有影响,并进而影响到最终粘接结果,所以混合溶剂的挥发性也是需要认真考查的问题之一。

从研制和使用情况来看,混合溶剂中几种非良溶剂的组合(特别是受原材料价格的控制),使得胶液的粘度不能太大,应低于同类型含“三苯”的接枝氯丁胶,否则涂刷性不好,动力粘度以控制在 $1000 \pm 100 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 为宜。与以纯苯、纯甲苯为溶剂的接枝氯丁胶粘剂相比,胶液的储存粘度稳定性略有降低(但对粘接强度无甚影响),还应进一步的深入探讨。此外,低沸点混合溶剂的使用要求在降低原有制鞋生产线烘箱温度以及加强售后服务等方面还需做一些配套工作。

5 无“三苯”高性能鞋用胶粘剂的应用推广及发展趋势

该项成果于 1997 年 12 月起开始在福建省华亿公司按年产 1000t 设计规模投入试生产,1998 年 4 月 11 日通过了福建省科委主持的省重点新产品确认(闽科认字[1998]第一号,第二号),1998 年 8 月 9 日通过了教育部组织的成果鉴定,并率先获得福建省环保局认证。目前产品已在 100 多家鞋业有限公司的生产线上推广使用。从目前用户的使用情况看,已可顺利地替代含“三苯”的高性能鞋用胶粘剂,未发现因胶粘剂引起的质量问题。

从发展的角度来看,不含“三苯”高性能鞋用胶粘剂也是鞋用胶粘剂发展的一个过程,随着环境保护力度的加大,最终将走向水基氯丁胶乳、水基聚氨酯胶的应用。□