

TPR 鞋用材料

郑玉婴

(福州大学化学工程系, 福建 福州 350002)

摘要: 分析了 TPR 鞋用材料的配方、工艺、性能. 实验结果表明, 该材料具有高弹性、耐低温、粘结强度牢等特点, 适用于生产中高档运动鞋和旅游鞋鞋底.

关键词: TPR; 鞋; 材料

中图分类号: TQ 320.4

文献标识码: A

TPR(热塑性橡胶)鞋用材料一般是用热塑性弹性体 SBS 与其它功能助剂共混改性的一种高分子材料, 经过挤出、注射、模压等工艺加工后成型制成的鞋底具有防滑、耐低温、弯曲性强、透气性好、密度小、粘结强度牢等优点, 且其废料可以回收利用, 因此, 很快在制鞋工业中得到重视并迅速发展^[1].

1 实验部分

1.1 原料和设备

1) 主要原料. SBS: YH-791, YH-805, YH-792; 软化剂: 环烷油, 石蜡, 46 # 机油; 填料: SiO₂, CaCO₃, 钛白粉, 白炭黑, 滑石粉; 改性树脂: EVA (VA 含量 15% 以上), PVC, 聚苯乙烯, LDPE, 改性松香脂, P83; 引发剂: DCP; 抗老化剂: SP, CA, DLTP, 264; 光吸收剂: UV-9, UV-327; 润滑剂: 硬脂酸, 硬脂酸锌.

2) 主要设备. 高速捏合机 (GRH-100, 辽宁); 单螺杆挤出机组 (自行组配); 双螺杆挤出机 (STB80X15, 武汉).

1.2 实验方法及仪器

拉伸强度和扯断伸长率, 按 GB/T529-92 检测; 耐低温, 按 GB/10506-89 注塑鞋检测方法检测; 耐折耐磨, 按 ZBY78006-90 练习鞋方法检测; 老化性能, 将试样放进自制的高压汞灯快速老化箱, 经灯光照射规定时间, 观察试样老化性能.

1.3 生产流程

TPR 生产流程见图 1.

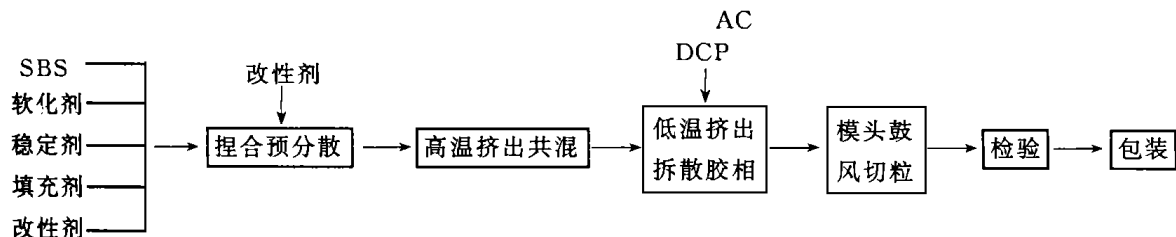


图 1 TPR 生产流程图

2 结果与讨论

2.1 软化剂对 TPR 鞋料性能的影响

收稿日期: 2000-10-19

作者简介: 郑玉婴 (1959-), 女, 副教授.

基金项目: 福建省科委基金资助项目 (JK97002)

为了增加 TPR 的流动性, 改善加工性能, 又不能使其力学性能明显下降, 而且要求成本比较低廉, 需要充入油类软化剂. 添加环烷油作为软化剂效果较佳, 因为它和 SBS 相溶性好, 对紫外线等光线吸收少, 同时组分中芳烃含量较少, 此外还必须加入少量的石蜡、机油、润滑油等石油制品. 环烷油, 石蜡, 硬脂酸锌, 46 号机油混合软化剂用量对 TPR 性能的影响见图 2.

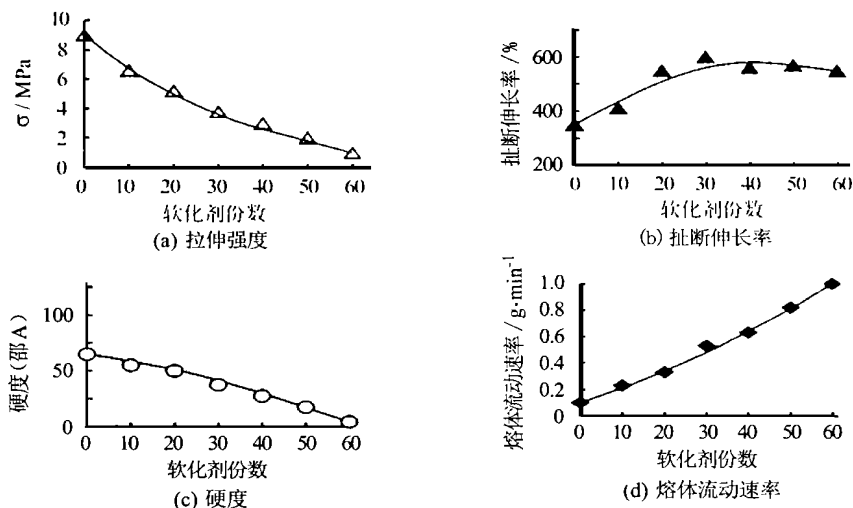


图 2 软化剂含量对 TPR 物理与力学性能的影响

图 2 表明, 随着软化剂的含量增加, 扯断伸长率增高, 熔体流动速率提高, 流动性变好, 但拉伸强度和硬度却下降. 这是由于软化剂使 SBS 中聚丁二烯 (PB) 分子链段之间的作用力减弱, 链段的运动范围增大, 拉伸时链段能充分伸展, 外力消除后又很容易恢复, 由于这个原因, 使鞋料的耐弯曲性和回弹性得到改善增加, 因此必须根据产品用途和性能要求加以调节.

2.2 改性树脂对 TPR 鞋料性能的影响^[2]

SBS 中加入聚苯乙烯可提高熔体的流动性及硬度, 改善加工性能. 为使 PS 容易进入 SBS 中, 增强 PS 交联点的作用, 一般采用低软化点的结晶聚苯乙烯 (GPPS) 及聚 α -甲基苯乙烯较好, 一般用量 10 ~ 20 份. 加入低密度聚乙烯和聚丙烯, 可提高硬度和耐磨性, 用量一般不超过 10 份. 聚氯乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物与 SBS 的相溶性不好, 不能很好分散, 过量会引起脱层, 但为改善臭氧性, 可少量使用. 丁腈橡胶与 EVA 共用可提高鞋材与皮革的粘接力. 凡能进入 PB 段的树脂, 如改性松香脂, 都可以改善胶料的流动性和粘性, 但拉伸强度、拉伸伸长率和弹性等会有所下降, 用量 4 ~ 10 份. 根据不同用途, 综合考虑改性树脂用量, 可获得满意的改性效果. PS、LDPE 和 EVA 混合改性树脂量对 TPR 性能的影响见表 1.

表 1 改性树脂用量对 TPR 鞋料性能的影响

改性树脂 加入量/份	30%定伸强度 / MPa	σ / MPa	拉伸伸长率 / %	熔体流动速率 / $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	硬度 (邵 A)	粘接强度 / $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$
0	4.0	8.0	708	0.19	55	30
5	4.4	8.0	690	0.23	63	34
10	5.0	8.1	670	0.34	66	41
15	5.6	8.0	600	0.40	70	47
20	6.1	7.5	560	0.49	75	55

2.3 填充料对 TPR 鞋料性能的影响

加入填充料的目的主要是降低成本, 同时使制品的硬度、耐磨性增加. 常用的填充料有 SiO_2 、 CaCO_3 、钛白粉、滑石粉、白炭黑. 填充料对 TPR 鞋料性能的影响见图 3.

由图 3 可知, 随着填充料份数的增加, 硬度明显提高, 而拉伸强度和扯断伸长率下降. 因此, 填充料

含量不宜过高, 并要根据产品性能和加工工艺的要求选择填充料的种类和用量.

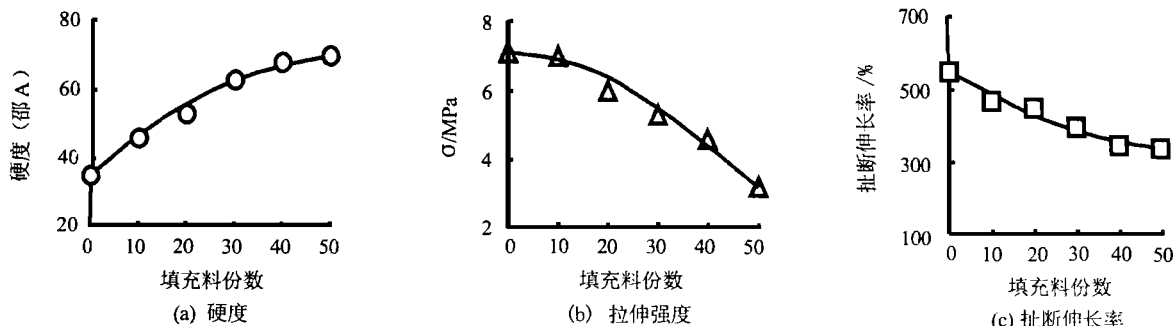


图 3 填充料含量对 TPR 力学性能的影响

2.4 光—氧稳定剂对 TPR 鞋料性能的影响

苯乙烯类热塑性弹性体比普通硫化橡胶易老化, 大量软化剂又使产品耐老化性变差, 加上制品多为浅色或半透明, 抗紫外线能力差. 为了防止在共混塑化和使用时期降解变黄, 有必要加入抗紫外线吸收剂和防老抗氧化剂^[3], 筛选有效的防老化剂和抗紫外线吸收剂体系也是本项目的关键之一. 为了缩短实验时间, 设计了高压汞灯人工快速老化箱来考察光稳定效果. 表 2 为光—氧复合稳定剂对 TPR 鞋料的耐老化性能的影响. 从表 2 可知, 光—氧复合稳定剂 I 的稳定效果最好, 经用户一年半的使用也证实光—氧复合稳定剂 I 效果最好.

表 2 光—氧复合稳定剂对 TPR 鞋料的耐老化性能的影响

高压汞灯照射时间 t/d	光—氧复合稳定剂 I	光—氧复合稳定剂 II	光—氧复合稳定剂 III
0	4.7(白、光洁)	4.6(白、光洁)	4.7(白、光洁)
5	4.5(白、光洁)	4.0(白、光洁)	4.5(白、光洁)
10	4.0(白、光洁)	3.0(白、光洁)	3.1(白、光洁)
15	3.8(白、光洁)	2.0(微黄、光洁)	2.5(微黄、光洁)
20	3.0(微黄、光洁)	1.7(黄、裂痕)	2.2(黄、裂痕)

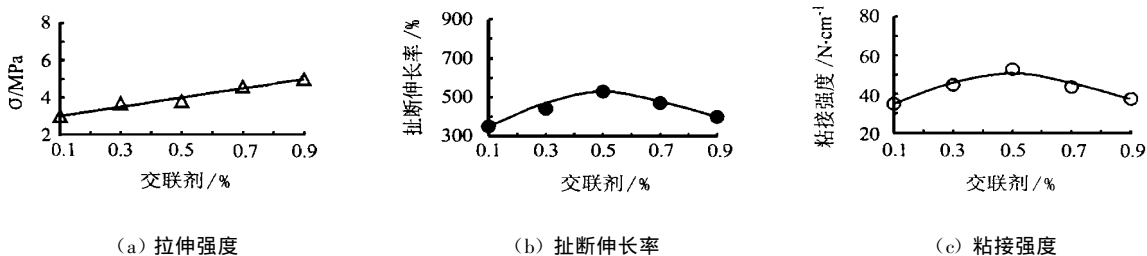


图 4 交联剂含量(重量比)对 TPR 性能的影响图

2.5 交联剂对 TPR 鞋料性能的影响

图 4 为交联剂对 TPR 性能的影响. 从图 4 可知, 加入少量 DCP 进行交联对 TPR 拉伸强度和粘接强度有较大的改善, 但其用量不能超过弹性体含量的 0.7%.

在注射流道, 产品厚薄交接处或注射压力不足时, 注射产品会有凹陷现象. 在配方中加入 AC 发泡剂增加 TPR 材料的膨胀力, 可有效地克服凹陷现象, 产品表面光洁度均匀一致. 微发泡可使鞋材的比重下降, 有利成本的降低, 但过度发泡, 会影响产品硬度和强度等质量指标, 其用量控制在 0.5% 为宜^[3].

2.6 TPR 鞋料的综合力学性能

TPR 鞋材既具有橡胶方面的高弹性和耐低温性等特点, 又具有塑料方面的易加工、可连续生产、边角料易回收等特点, 是一种高性能、易加工的新型材料. 表 3 为 TPR 鞋料的力学性能; 表 4 为 TPR 鞋底的主要力学性能. 由表 3 可知, TPR 鞋料具有优良的拉伸强度、拉伸伸长率、硬度和耐低温性. 从表 4 可

见, 用 TPR 鞋料生产的鞋底符合轻工部颁发的 ZBY 78006-90 要求, 与美国棕洋公司的产品性能相当.

表 3 不同工艺的 TPR 鞋料的力学性能

工艺	熔体流动速率/ $g \cdot min^{-1}$	拉伸强度 σ /MPa	扯断伸长率/%	硬度(邵氏 A)	耐低温/ $^{\circ}C$	适用范围
1	1.0	> 3	> 350	45~70	< -45	布鞋
2	0.4	> 4.5	> 500	60~70	< -45	练习鞋
3	0.2	> 3.5	> 450	70~85	< -45	皮鞋
4	0.82	> 8	> 450	60~70	< -45	高档鞋

表 4 TPR 鞋底的主要力学性能

项目	耐折/mm	耐磨/mm
ZBY78006-90	< 12	< 16
TPR 鞋底	5.5~7.0	8.0~11.0
美国棕洋公司	9.0	9.3

3 结语

- 1) TPR 弹性鞋料具有橡胶的高弹性和塑料的易加工性, 做为制鞋材料具有优良的弹性、耐寒性、拉伸强度、硬度、扯断伸长率等综合性能.
- 2) 增加填料量, 可提高 TPR 鞋料的硬度, 但降低了拉伸强度和扯断伸长率, 故填料量不宜过高.
- 3) 加入适量交联剂, 能改善 TPR 鞋料与皮革等的粘接力.
- 4) TPR 鞋料根据对各类鞋的要求不同, 调节配方, 可应用于各种鞋底的生产.

参考文献:

- [1] 山西省化工研究所. 塑料橡胶加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983. 231-233.
- [2] 吴培熙. 聚合物共混改性原理及工艺[M]. 北京: 轻工业出版社, 1984. 320-350.
- [3] 陈庆华, 钱庆荣. 新型 SBS 鞋用材料的配方设计与工艺研究[J]. 现代塑料加工应用, 1998(6): 23-25.

TPR shoe materials

ZHENG Yu-ying

(Department of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: The paper reports the composition, processing techniques, property and application performance, low temperature resistance and high strength of TPR materials. The materials can be used for different types of shoes.

Keywords: TPR; shoe; materials

更正:

2001 年第 1 期第 29 页中, M 进制 QAM 解调器的输出误码率公式更正如下:

$$p_M = 2\left(1 - \frac{1}{\sqrt{M}}\right) \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{3}{2(M-1)}} K \gamma$$

特此致歉.