

ICS 83.180
G 38



中华人民共和国国家标准

GB 19340—2003

鞋和箱包用胶粘剂

Adhesives for footwear and base and bag

2003-10-09 发布

2004-06-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准中第 3 章第 4 条为强制性条款,其余为推荐性条款。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国胶粘剂标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:上海橡胶制品研究所、化学工业胶粘剂质量监督检验中心、中国胶粘剂工业协会。

本标准参加起草单位:南海南光化工包装有限公司、南海霸力化工制品有限公司、镇江金宝粘合剂有限公司。

本标准起草人:王丁林、金卫星、沈忆华、王美芬、居隐翰、李宪权、龚辈凡。

本标准代替 HG/T 2493—1993《鞋用氯丁橡胶胶粘剂》。

本标准委托全国胶粘剂标准化技术委员会负责解释。

鞋和箱包用胶粘剂

1 范围

本标准规定了鞋和箱包用胶粘剂的粘接性能、有害物质限量及其试验方法。

本标准适用于鞋和箱包用胶粘剂。

本标准不包括与使用者有关的所有安全问题,因此使用者有责任在使用前建立有关的安全和卫生条款以及确立所规定的使用范围,以满足国家的有关规定(如车间空气中有害物质的浓度等)。

2 规范性引用文件

下列文件中条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 532 硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定(idt ISO 36)

GB/T 7124 胶粘剂拉伸剪切强度试验方法(金属对金属)(eqv ISO 4587)

GB 18583 室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量

HG/T 2815 鞋用胶粘剂耐热性试验方法 蠕变法

HG/T 3075 胶粘剂产品的包装、标志、运输和贮存的规定

3 技术要求

3.1 用于鞋帮与鞋底以及鞋底重叠粘接的鞋用胶粘剂的粘接性能应符合表1的规定。

表1 鞋用胶粘剂的粘接性能

项 目	指 标
初粘性/(N/mm) \geq	1.0
剥离强度/(N/mm) \geq	4.0
耐热老化性/(N/mm) \geq	4.0
剪切强度/MPa \geq	1.8
蠕变性/mm \leq	15

这些粘接性能要求仅涉及在正常条件下穿着的鞋子。对于需经受附加负荷和/或其他外部条件的特种鞋类,如安全鞋、工作鞋或运动鞋,需进行附加试验。

3.2 推荐试验材料

3.2.1 试验材料和粘接工艺可以由生产商和用户指定,但粘接性能不能低于表1中对应项目的指标值。一种胶粘剂用某一种试验材料得出的试验结果不可无条件地运用到相类似的鞋料上去。必须用该种胶粘剂去检验实际使用的鞋料,以确保满足上表的规定。推荐下列试验材料:

- a) 推荐试验材料皮革 1:铬鞣制面革;
- b) 推荐试验材料皮革 2:底革,植物鞣制;
- c) 推荐试验材料 SBR 1:丁苯橡胶,邵尔 A 硬度 95;
- d) 推荐试验材料 SBR 2:丁苯橡胶,邵尔 A 硬度 70;
- e) 推荐试验材料 NBR:丁腈橡胶,邵尔 A 硬度 80;

GB 19340—2003

- f) 推荐试验材料 SBSR:热塑性橡胶,邵尔 A 硬度 60;
h) 推荐试验材料 PVC:软聚氯乙烯,邵尔 A 硬度 70。

上述推荐试验材料的性能应不影响到胶粘剂的粘接性能试验。作为特征给出的邵尔 A 硬度仅用来需要时区别各种不同的材料。

3.2.2 推荐试验材料用下列材料组合制备试样:

- 皮革 1/SBR1
皮革 1/皮革 2
SBR1/SBR1
SBR2/SBR2
NBR/NBR
SBSR/SBSR
PVC/PVC

皮革 1/SBR1 试样用来判定胶粘剂对于制鞋工业中用的最多的面革——鞋底的粘接性能。

用来判定具有比皮革 1 更高本体强度的胶粘剂时采用推荐试验材料皮革 2, SBR1, SBR2, NBR, SBSR 和 PVC 两条相同的推荐试验材料制成的试样。

可采用皮革 1/SBR1 试样(如聚氯丁二烯胶粘剂)或皮革 1/PVC 试样(如聚氨酯胶粘剂)来进行蠕变剥离试验($50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$)

3.3 除仅用于工艺定位外,箱包用胶粘剂的剥离强度应不低于 2.0 N/mm。试验材料和粘接工艺可以由生产商和用户指定,但剥离强度值不能低于 2.0 N/mm。

3.4 胶粘剂中有害物质限量要求

鞋和箱包用胶粘剂中有害物质的限量应符合表 2 的规定。

表 2 鞋和箱包用胶粘剂中有害物质限量

项 目		指 标	
苯	≤	5.0 g/kg	
甲苯+二甲苯	≤	200 g/kg	
游离甲苯二异氰酸酯 ^a	≤	10.0 g/kg	
正己烷	≤	150 g/kg	
二氯甲烷	卤代烃	≤	50.0 g/kg
1,2-二氯乙烷			
1,1,2-三氯乙烷			
三氯乙烯			
总挥发性有机物	≤	750 g/L	
a 聚氨酯胶粘剂测试本项目。			

4 试验方法

4.1 被粘材料和其表面处理及试样制备

4.1.1 被粘材料和表面处理

被粘试验材料和表面处理由生产商和用户指定。如无指定,按附录 A 进行。

4.1.2 试样制备

4.1.2.1 试样的形状和尺寸及试样数量

4.1.2.1.1 初粘性、剥离强度、耐热老化性和蠕变试样

试片长 $100\text{ mm}\pm 2\text{ mm}$ ，宽 $30\text{ mm}\pm 0.5\text{ mm}$ ，两试片叠合，粘接长度为 $60\text{ mm}\pm 2\text{ mm}$ 。

4.1.2.1.2 剪切强度试样

试片长 $80\text{ mm}\pm 2\text{ mm}$ ，宽 $20\text{ mm}\pm 0.2\text{ mm}$ ，两试片单搭接，搭接长度为 $10\text{ mm}\pm 0.2\text{ mm}$ 。

4.1.2.1.3 试样数量

试样数量至少为 3 个；仲裁试验不少于 5 个。

4.1.3 试样粘接工艺

试样粘接工艺如胶粘剂配比、涂胶量、涂胶次数、晾置时间、固化温度、压力、加压时间等由生产商和用户指定。如无指定，按附录 A 进行。

4.2 初粘性

试样制备后停放 2 min，按 GB/T 532 规定进行剥离试验。试样夹持器的分离速度为 $100\text{ mm/min}\pm 10\text{ mm/min}$ 。

4.3 剥离强度

试样制备后，在温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $50\%\pm 5\%$ 停放 5 天，按 GB/T 532 的规定进行剥离试验。试样夹持器的分离速度为 $100\text{ mm/min}\pm 10\text{ mm/min}$ 。

4.4 耐热老化性

试样制备后，在温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $50\%\pm 5\%$ 停放 5 天后，再在温度 $50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 停放 5 天，按 GB/T 532 的规定进行剥离试验。试样夹持器的分离速度为 $100\text{ mm/min}\pm 10\text{ mm/min}$ 。

4.5 剪切强度

试样制备后，在温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $50\%\pm 5\%$ 停放 5 天后，按 GB/T 7124 的规定进行剪切试验。试样夹持器的分离速度为 $25\text{ mm/min}\pm 2\text{ mm/min}$ 。

4.6 蠕变性

试样制备后，在温度 $23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 $50\%\pm 5\%$ 停放 5 天后，按 HG/T 2815 规定进行。试验温度为 $50^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，加载砝码与钩子总质量为 1.5 kg，试验时间 10 min。

4.7 苯含量测定按 GB 18583 规定进行。

4.8 甲苯和二甲苯含量测定按 GB 18583 规定进行。

4.9 游离甲苯二异氰酸酯含量测定按 GB 18583 规定进行。

4.10 正己烷含量测定按本标准附录 B 规定进行。

4.11 二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和三氯乙烯含量测定按本标准附录 C 规定进行。

4.12 总挥发性有机物含量测定按 GB 18583 规定进行。

5 检验规则

5.1 检验分类

产品按本标准检验合格后方可出厂，并附产品合格证。

产品检验分出厂检验和型式检验两类。

5.1.1 出厂检验

鞋用胶粘剂出厂检验项目：初粘性、剥离强度、耐热老化性。被粘材料选用本标准推荐的材料。

箱包胶粘剂出厂检验项目：剥离强度。

5.1.2 型式检验

5.1.2.1 有下列情况之一时，应进行型式检验：

a) 正常生产一年后，或配方、工艺有较大改变，可能影响质量时；

b) 停产半年以上恢复生产时；

c) 国家质量监督机构或用户提出要求时。

5.1.2.2 型式检验项目

GB 19340—2003

鞋用胶粘剂型式检验项目：有害物质限量、初粘性、剥离强度、剪切强度、耐热老化性和蠕变性。被粘材料选用本标准推荐材料。

箱包胶粘剂型式检验项目：有害物质限量、剥离强度。

5.2 组批与检验

每一釜生产的产品为一批，按批进行检验。

5.3 采样

5.3.1 产品采样数量按表 3 规定进行。

表 3 产品采样数量

容器数	最低采样个数	容器数	最低采样个数
2~8	2	217~343	7
9~27	3	344~512	8
28~64	4	513~729	9
65~125	5	730~1 000	10
126~216	6	1 000 以上	11

5.3.2 采取的样品经混合后组成试验用混合试样总量不少于 1.5 kg，分成 3 个试验样品，将试验样品存放在密闭容器内保存。

5.4 检验结果判定

检验结果如有一项不符合本标准要求指标值时，取双倍样品对不合格项目进行复检，复检后仍未达到相应的指标值时，则判定该批胶粘剂为不合格品。

6 标志、包装、运输和贮存

按 HG/T 3075 规定进行。鞋和箱包用胶粘剂必须在外包装上标明有害物质含量及涉及健康安全的使用方法。

7 检验报告

检验报告应包括下列内容：

- a) 本标准名称和编号；
- b) 胶粘剂名称、生产单位及批号；
- c) 采样方法；
- d) 使用仪器名称及型号；
- e) 检验结果；
- f) 在检验过程中出现的异常情况；
- g) 检验人和检验日期。

附 录 A
(规范性附录)
粘接性能试样制备

A.1 范围

本附录规定了测定鞋和箱包用胶粘剂粘接性能的试样制备。

A.2 试验材料及表面处理

被粘试验材料的选用和表面处理由生产商和用户指定。如无指定,可采用牛皮或丁苯橡胶。

A.2.1 牛皮

牛皮革规格为一级品,取其脊背部位。

牛皮须用砂轮打磨至皮面革起绒。打磨的试片应彻底刷除磨屑。

A.2.2 丁苯橡胶片

a) 胶料配方(质量份)

丁苯橡胶(SBR 1502)	100.0
氧化锌	50.0
硬酯酸	1.5
促进剂 M	1.2
促进剂 DM	2.0
促进剂 TMTD	0.6
高耐磨炭黑	60.0
陶土	20.0
机油(20号)	10.0
硫黄	2.0

b) 硫化条件: $(150^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}) \times 8 \text{ min}$ 。

c) 丁苯橡胶片厚度: $(2 \pm 0.3) \text{ mm}$, 背面衬棉布。

d) 丁苯橡胶片制备后在室温下放置 24 h。

e) 丁苯橡胶片打磨及刷除磨屑。

A.3 试样制备

试样制备的粘接工艺如表面处理剂的应用,胶粘剂配比、涂胶量、涂胶次数、晾置时间、固化温度、压力、加压时间等由生产商和用户指定。如无指定,则按以下方法进行。胶粘剂在使用前如需配制,则按胶粘剂生产商的规定进行配制。胶粘剂涂布,一般可将已配制混合均匀的胶粘剂分别涂布于试验材料的两个被粘面上,涂刷二次。涂布后晾置约 15 min。对于吸附性材料要求在粘接面上多次涂布时,则应在检测报告中标明次数。晾置后将粘界面互相叠合,叠合时要防止错位和夹带气泡,然后用手辊沿纵向滚压 3~5 次,再施加 $(0.4 \sim 0.6) \text{ MPa}$ 的均匀压力,时间为 15 s。试样制备后放置的条件和时间按各性能试验的规定进行。

GB 19340—2003

附录 B

(规范性附录)

鞋和箱包用胶粘剂中正己烷含量测定 气相色谱法

B.1 范围

本方法规定了鞋和箱包用胶粘剂中有害物质正己烷含量的测定方法。

本方法适用于正己烷含量在 0.1 g/kg 以上的鞋和箱包用胶粘剂测定。

B.2 原理

试样用适当的溶剂溶解后,直接用微量注射器将稀释后的试样溶液注入进样装置,并被载气带入色谱柱,在色谱柱内被分离成相应的组分,用氢火焰离子化检测器检测并记录色谱图,用外标法计算试样溶液中有害物质的含量。

B.3 试剂

B.3.1 正己烷:色谱纯。

B.3.2 乙酸丁酯:分析纯。

B.4 仪器

B.4.1 进样器:5 μ L 的微量注射器。

B.4.2 色谱仪:带氢火焰离子化检测器。

B.4.3 色谱柱:毛细管柱(50 m \times 0.20 mm \times 0.5 μ m),固定液为聚硅氧烷¹⁾。

B.4.4 记录装置:积分仪或色谱工作站。

B.4.5 测定条件

B.4.5.1 汽化室温度:200 $^{\circ}$ C;

B.4.5.2 检测室温度:250 $^{\circ}$ C;

B.4.5.3 氮气:纯度大于 99.999%,硅胶除水,柱前压为 70 kPa(30 $^{\circ}$ C);

B.4.5.4 氢气:纯度大于 99.999%,硅胶除水,柱前压为 65 kPa;

B.4.5.5 空气:硅胶除水,柱前压为 55 kPa;

B.4.5.6 分流,分流比为 20:1;

B.4.5.7 尾吹:30 mL;

B.4.5.8 程序升温

第 1 阶:初始温度 30 $^{\circ}$ C,保持时间 30 min,升温速率 2 $^{\circ}$ C/min,终了温度 60 $^{\circ}$ C。

第 2 阶:初始温度 60 $^{\circ}$ C,保持时间 0 min,升温速率 5 $^{\circ}$ C/min,终了温度 90 $^{\circ}$ C。

第 3 阶:初始温度 90 $^{\circ}$ C,保持时间 0 min,升温速率 10 $^{\circ}$ C/min,终了温度 150 $^{\circ}$ C,保持时间 10 min。

B.5 分析步骤

称取 0.2 g~0.3 g(精确至 0.1 mg)试样,置于 50 mL 容量瓶中,用乙酸丁酯溶解并稀释至刻度,摇匀。用 5 μ L 注射器取 2.0 μ L 进样,测其峰面积。若试样溶液的峰面积大于表 B.1 中最大浓度的峰面积,用移液管准确移取适量体积的试样溶液于 50 mL 容量瓶中,用乙酸丁酯稀释至刻度,摇匀后再

1) 当有其他组分与被测组分的峰难以分开时,此时需换用不同极性柱子在合适条件下进行试验。

测定。

B.6 标准溶液的配制

B.6.1 标准溶液:约 10 mg/mL

称取约 1 g(精确至 0.1 mg)正己烷,置于 100 mL 容量瓶中,用乙酸丁酯稀释至刻度,摇匀。

B.6.2 标准溶液:500 μg/mL

取适量体积的正己烷标准溶液(B.6.1),置于 100 mL 容量瓶中,用乙酸丁酯稀释至刻度,摇匀即得正己烷浓度为 500 μg/mL 的标准溶液。

B.6.3 系列标准溶液的配制

移取表 B.1 中所列体积的标准溶液(B.6.2),分别置于六个 25 mL 容量瓶中,用乙酸丁酯稀释至刻度,摇匀。

表 B.1 系列标准溶液的体积与相应浓度

移取的体积 /mL	正己烷的浓度/ (μg/mL)
25.00	500.0
10.00	200.0
5.00	100.0
2.50	50.0
1.00	20.0
0.50	10.0

B.6.4 系列标准溶液峰面积的测定

开启气相色谱仪,对色谱条件进行设定,待基线稳定后,用 5 μL 注射器取 2.0 μL 标准溶液进样,测定峰面积,每一标准溶液进样三次,取其平均值。

B.6.5 标准曲线的绘制

以正己烷峰的峰面积 A 为纵坐标,相应浓度 c (μg/mL)为横坐标,即得正己烷的标准曲线。

B.7 结果表述

直接从标准曲线上读取或根据回归方程计算出试样溶液中正己烷浓度。

试样中正己烷含量 X ,计算公式为:

$$X = \frac{cVf}{1\ 000\ m} \dots\dots\dots(B.1)$$

式中:

X ——试样中正己烷含量,单位为克每千克(g/kg);

c ——试样溶液中正己烷浓度,单位为微克每毫升(μg/mL);

V ——试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

f ——试样溶液的稀释倍数。

GB 19340—2003

附 录 C (规范性附录)

鞋和箱包用胶粘剂中卤代烃含量测定 气相色谱法

C.1 范围

本方法规定了鞋和箱包用胶粘剂中有害物质二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯含量的测定方法。

本方法适用于二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯含量在 0.1 g/kg 以上的鞋和箱包用胶粘剂测定。

C.2 原理

试样用适当的溶剂溶解后,直接用微量注射器将稀释后的试样溶液注入进样装置,并被载气带入色谱柱,在色谱柱内被分离成相应的组分,用氢火焰离子化检测器检测并记录色谱图,用外标法计算试样溶液中待测组分的含量。

C.3 试剂

C.3.1 二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯均为色谱纯。

C.3.2 乙酸乙酯:分析纯。

C.4 仪器

C.4.1 进样器:5 μL 的微量注射器。

C.4.2 色谱仪:带氢火焰离子化检测器。

C.4.3 色谱柱:毛细管柱(50 m \times 0.20 mm \times 0.5 μm),固定液为聚硅氧烷¹⁾。

C.4.4 记录装置:积分仪或色谱工作站。

C.4.5 测定条件

C.4.5.1 汽化室温度:200 $^{\circ}\text{C}$;

C.4.5.2 检测室温度:250 $^{\circ}\text{C}$;

C.4.5.3 氮气:纯度大于 99.999%,硅胶除水,柱前压为 70 kPa(30 $^{\circ}\text{C}$);

C.4.5.4 氢气:纯度大于 99.999%,硅胶除水,柱前压为 65 kPa;

C.4.5.5 空气:硅胶除水,柱前压为 55 kPa;

C.4.5.6 分流,分流比为 20:1;

C.4.5.7 尾吹:30 mL;

C.4.5.8 程序升温

第 1 阶:初始温度 30 $^{\circ}\text{C}$,保持时间 30 min,升温速率 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终了温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 。

第 2 阶:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$,保持时间 0 min,升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终了温度 90 $^{\circ}\text{C}$ 。

第 3 阶:初始温度 90 $^{\circ}\text{C}$,保持时间 0 min,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,终了温度 150 $^{\circ}\text{C}$,保持时间 10 min。

C.5 分析步骤

称取 0.2 g~0.3 g(精确至 0.1 mg)试样,置于 50 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯溶解并稀释至刻度,摇匀。

1) 当有其他组分与被测组分的峰难以分开时,此时需换用不同极性柱子在合适的条件下进行试验。

用 5 μL 注射器取 2.0 μL 进样,测其峰面积。若试样溶液的峰面积大于表 C.1 中最大浓度的峰面积,用移液管准确移取适量体积的试样溶液于 50 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀后再测定。

C.6 标准溶液的配制

C.6.1 标准溶液:约 10 mg/mL

分别称取约 1 g(精确至 0.1 mg)二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和三氯乙烯,分别置于四个 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀。

C.6.2 标准溶液:500 $\mu\text{g}/\text{mL}$

分别移取适量体积的二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和三氯乙烯标准溶液(C.6.1),置于一个 100 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀即得二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和三氯乙烯浓度均为 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液。

C.6.3 系列标准溶液的配制

移取表 C.1 中所列体积的标准溶液(C.6.2),分别置于六个 25 mL 容量瓶中,用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀。

表 C.1 系列标准溶液的体积与相应的浓度

移取的体积 /mL	二氯甲烷的浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	1,2-二氯乙烷的浓度/ ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	1,1,2-三氯乙烷的浓度 /($\mu\text{g}/\text{mL}$)	三氯乙烯的浓度 /($\mu\text{g}/\text{mL}$)
25.00	500.0	500.0	500.0	500.0
10.00	200.0	200.0	200.0	200.0
5.00	100.0	100.0	100.0	100.0
2.50	50.0	50.0	50.0	50.0
1.00	20.0	20.0	20.0	20.0
0.50	10.0	10.0	10.0	10.0

C.6.4 系列标准溶液峰面积的测定

开启气相色谱仪,对色谱条件进行设定,待基线稳定后,用 5 μL 的注射器取 2.0 μL 标准溶液进样,测定峰面积,每一标准溶液进样三次,取其平均值。

C.6.5 标准曲线的绘制

分别以二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和三氯乙烯的峰面积 A 为纵坐标,相应标准溶液的浓度 $c(\mu\text{g}/\text{mL})$ 为横坐标,即得二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和三氯乙烯的标准曲线。

C.7 结果表述

直接从标准曲线上读取或根据回归方程计算出试样溶液中待测组分浓度。

试样中待测组分含量 X ,计算公式为:

$$X = \frac{cVf}{1\ 000\ m} \dots\dots\dots(\text{C.1})$$

式中:

X ——试样中待测组分含量,单位为克每千克(g/kg);

c ——试样溶液中待测组分浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试样溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

f ——试样溶液的稀释倍数。