

# 耐油解放鞋的研制

闫新杰

(中国人民解放军第三五一九工厂, 河南 郑州 450052)

**摘要:** 介绍了耐油解放鞋的胶料配方设计、加工工艺和产品性能。耐油解放鞋外底与围条包头的主体材料采用 CR/NR/BR(并用比 80/10/10)并用体系;胶浆的主体材料采用 CR/NR(并用比 90/10)并用体系;硫化体系选用 CR 的硫化体系,硫化剂为氧化锌/氧化镁并用;补强填充剂选择高耐磨炉黑/通用炉黑/白炭黑/陶土或碳酸钙[并用比为(15~20)/(10~50)/(10~20)/(5~40)]并用体系;软化剂为酯类增塑剂与机油(2~4份)并用;胶浆以乙酸乙酯/汽油(体积比为 10:1)作为混合溶剂;分散剂选用胶富丽 B-52(0.5份)。胶料的物理性能良好,成品性能满足设计要求。

**关键词:** 耐油解放鞋;并用胶;物理性能

中图分类号: TQ330.6<sup>+</sup>1      文献标识码: B      文章编号: 1000-890X(2000)10-0603-04

解放鞋属布面胶鞋,是低档普通劳保型产品,其成型工艺采用辊筒压延、气压贴合及硫化罐硫化等工序;胶部件以 NR、SBR 和 BR 等通用型橡胶作主体材料。近期我厂以 CR/NR/BR 并用胶作解放鞋外底和围条包头的主体材料,以 CR/NR 作胶浆的主体材料,采用传统设备及刀模器具,研制出具有耐油、耐酸碱、防水等功能的耐油解放鞋。产品结构类同普通解放鞋,由鞋帮、中底布、外底、围条包头及海绵中底等部件组成,鞋帮为草绿色帆布,鞋帮里布为原色帆布,外底、围条包头和海绵中底均为黑色。现将研制情况介绍如下。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR, 牌号 SCR10, 海南省农垦总公司产品; CR, 牌号 CR3211, 山西大同化工厂产品; BR, 牌号 BR9000, 北京燕山石化股份有限公司产品;胶富丽 B-52, 青岛昂记橡塑科技有限公司产品;其它原材料均为市售工业品。

### 1.2 试验仪器与设备

XK-160型开炼机, 25 t电热平板硫化机,

GK-1 型硫化仪, XLL-50 型拉力试验机, LX-A 型邵尔橡塑硬度计, DL401A 型老化试验箱, MH-74 型阿克隆磨耗试验机。

### 1.3 性能测试

成品的物理性能按相应的国家标准进行测试。耐油试验按 GB/T 1690—92 进行测试,试验油为 40<sup>#</sup>机油,浸泡温度为(23±2)℃,浸泡周期为 24 h。硫化胶试样从成品鞋上获取,其长、宽均为(25.0±0.1)mm,厚度为(2.0±0.2)mm;机油膨胀率用质量变化率表示,并按下列公式计算。

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

式中  $\Delta m$  —— 质量变化率, %;  
 $m_1$  —— 浸泡前试样在空气中的质量, g;  
 $m_2$  —— 浸泡后试样在空气中的质量, g。

### 1.4 成品性能要求

(1)外底:拉伸强度  $\geq 9.9$  MPa;扯断伸长率  $\geq 300\%$ ;阿克隆磨耗量  $\leq 1.0$  cm<sup>3</sup>;邵尔 A 型硬度 55~65 度。

(2)围条与鞋帮:粘合强度  $\geq 2.16$  kN·m<sup>-1</sup>。

(3)(100±2)℃×12 h 热空气老化后性能变化率(绝对值):外底与围条的拉伸强度  $\geq 10\%$ ;扯断伸长率  $\geq 45\%$ 。

作者简介: 闫新杰(1966-), 男, 河南济源人, 中国人民解放军第三五一九工厂工程师, 学士, 主要从事橡胶配方及工艺管理工作。

(4)外底与围条:机油膨胀率  $\leq 5\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶料配方设计

#### 2.1.1 主体材料的选择

CR 的主要物理性能与 NR 十分相似,且 CR 的耐油性比 NR 好,但 CR 的工艺性能较差,故采用 CR/NR/BR 并用胶作外底与围条包头的主体材料,用 CR/NR 并用胶作胶浆的主体材料,既可满足解放鞋的物理性能和耐油性,又可按现有的生产设备组织生产。在 CR/NR/BR 并用胶中,NR 和 BR 作为 CR 的加工助剂,可改善 CR 的工艺性能,但同时也会降低并用胶的耐油性能,故 NR 和 BR 用量不能超过 20 份,CR 用量不能低于 80 份。CR/NR/BR 的并用比以 80/10/10 为宜。海绵中底因不与外界环境接触,故仍采用 NR 作主体材料,本研究未对其进行对比试验。

#### 2.1.2 硫化体系的选择

选用 CR 的硫化体系,硫化剂为氧化锌/氧化镁并用,但氧化镁有促进 NR 焦烧作用,氧化锌可加快 CR 的焦烧<sup>[1]</sup>。试验表明,在 CR/NR/BR 并用胶中,氧化锌/氧化镁并用比为 (4~5)/(2~3);CR/NR 并用胶中,氧化锌/氧化镁的并用比为 5/4,这种配比可使并用胶的加工安全性和硫化速度达到平衡。选用乙烯基硫脲(促进剂 NA-22)作促进剂,用量为 0.3~0.7 份,可使并用胶的硫化时间缩短至与以 NR 作主体材料的解放鞋相同。

#### 2.1.3 补强填充剂的选择

炭黑可与橡胶作用形成炭黑凝胶,有效提高胶料的耐油性。因此,炭黑是最佳的补强填充剂<sup>[2]</sup>。CR 的工艺性能较差,主要表现为粘辊、易焦烧和收缩变形大,CR 属结晶型橡胶,炭黑粒径对其补强作用不太显著<sup>[3]</sup>,故应选择可改善 CR 工艺性能的炭黑品种。通过对高耐磨炉黑(HAF)、喷雾炭黑、通用炉黑(GPF)和白炭黑工艺性能的试验表明,HAF 可显著改善 CR 的收缩变形,其次为喷雾炭黑、GPF 和白炭黑,但 HAF 有加速 CR 生热、出现粘辊和焦烧现象;喷雾炭黑可降低 CR 的粘性,其次为

GPF;白炭黑既不降低 CR 的粘性,又能克服 CR 的压延粘辊缺陷。综合平衡几种炭黑的性能,确定在 CR/NR/BR 并用胶中选用 HAF/GPF/白炭黑并用体系,并用比为 (15~20)/(10~50)/(10~20)时可满足胶料的加工工艺要求,另外并用 5~40 份的陶土或碳酸钙,可调节胶料粘性、降低产品成本。

#### 2.1.4 软化剂及胶浆溶剂的选择

DBP 等酯类增塑剂是 CR 常用软化剂,但在工艺过程中易引起混炼打滑和热炼粘辊,用量受限制。主体材料中因有 NR 与 BR,并用 2~4 份机油不会对 CR 的耐油性产生影响,故软化剂采用酯类增塑剂与机油并用。

胶浆一般采用乙酸乙酯/汽油作混合溶剂。乙酸乙酯/汽油的比例对 CR/NR(并用比 90/10)并用胶的溶解性能影响很大。试验表明,乙酸乙酯与汽油的比例(体积比)为 19:1~8:1 时,混合溶剂能够使 CR/NR 并用胶溶解,随着乙酸乙酯比例的增大,混合溶剂对并用胶的溶解能力相应增大,考虑到环境与成本的因素,二者比例为 10:1 即可够满足胶浆的要求。

#### 2.1.5 其它助剂的选择

胶富丽 B-52 作为白炭黑等补强填充剂的分散剂,能缩短胶料混炼时间,降低胶料的门尼粘度,用量为 0.5 份即有十分显著的效果。

经过多次变量试验,确定各胶部件及胶浆配方如下。

##### (1)外底

CR 80;NR 10;BR 10;促进剂 DM 0.5;醋酸钠 0.5;氧化锌 4;氧化镁 2;硬脂酸 4;促进剂 NA-22 0.3;胶富丽 B-52 0.2;补强填充剂 86;软化剂 15。

##### (2)围条包头

CR 80;NR 10;BR 10;促进剂 DM 0.5;醋酸钠 0.5;氧化锌 5;氧化镁 3;硬脂酸 4;促进剂 NA-22 0.5;胶富丽 B-52 0.5;补强填充剂 80;软化剂 15。

##### (3)胶浆

CR 90;NR 10;氧化锌 5;氧化镁 4;促进剂 NA-22 0.5;促进剂 DM 0.5;补强填充剂 6。

## 2.2 加工工艺

耐油解放鞋胶料加工工艺如图 1 所示。在整个工艺流程中, 关键的工序有 NR、BR、促进剂 DM 和醋酸钠的合并塑炼、混炼、压延及混合溶剂的添加程序。

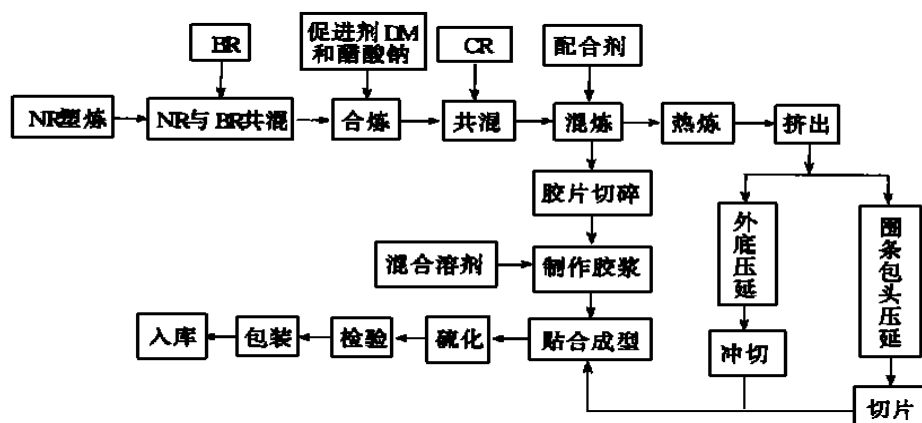


图 1 耐油解放鞋胶料生产工艺流程图

BR 合并塑炼, 塑炼后期加入促进剂 DM 和醋酸钠, 制成促进剂 DM 和醋酸钠的母炼胶, 以母炼胶形式再与 CR 合炼, 此工艺可改善 CR/NR/BR 并用胶的共混特性; 促进剂 DM 和醋酸钠分别作为 CR 的塑解剂和防焦剂, 起稳定 CR 工艺特性的作用。

### (2) 混炼

混炼应在密炼机中进行。首先在密炼机中进行短时间混炼, 然后快速排胶, 再用压片机补充加工, 解决分散不均问题。氧化镁易吸收水分而失去活性, 应单独配制, 密封保管, 并在混炼初期加入; 氧化锌和促进剂 NA-22 在排料时加入密炼机中。

### (3) 压延

CR 的操作与 NR 不同, 不需要充分热炼, 只要均匀加热使之软化即可。挤出温度为: 机筒 50~60℃; 机头 70~80℃; 压延机花辊 85~95℃; 光辊 75~85℃。压延机温度的控制对挤出胶片质量和压延操作难易程度影响很大。

### (4) 混合溶剂的添加程序

胶浆在卧式搅拌锅中制备。先加入乙酸乙酯, 再投入混炼胶片, 搅拌 3 h 后投入 1/2 汽

(1) NR、BR、促进剂 DM 及醋酸钠的合并塑炼

CR, NR 和 BR 的门尼粘度相差较大, CR/NR 及 NR/BR 的共混性均优于 CR/BR。先薄通 NR, 使其威氏塑性值达到 0.4 以上, 再与

油, 然后再搅拌 4 h, 待胶片基本溶解后倒入剩余汽油, 继续搅拌至规定要求。

## 2.3 成品物理性能

在耐油解放鞋成品物理性能测试中, 热空气老化试验项目中的围条试样从围条包头混炼胶片上制取, 模压硫化获得, 硫化条件为  $(132 \pm 2)^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ , 与硫化罐等效硫化, 其余试样均取自成品耐油解放鞋。耐油解放鞋成品物理性能如下。

(1) 外底: 拉伸强度 12.0 MPa; 扯断伸长率 315%; 阿克隆磨耗量  $0.5 \text{ cm}^3$ ; 邵尔 A 型硬度 61 度。

(2) 围条与鞋帮: 粘合强度  $2.34 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(3)  $(100 \pm 2)^\circ\text{C} \times 12 \text{ h}$  热空气老化后性能变化率: 外底拉伸强度 12%; 扯断伸长率 -24%; 围条拉伸强度 11%; 扯断伸长率 -18%。

(4) 机油膨胀率: 外底 1.88%; 围条 2.25%。

## 3 结语

耐油解放鞋的外底和围条包头采用 CR/

NR/BR 并用胶为主体材料, 胶浆采用 CR/NR 并用胶为主体材料, 并按传统工艺制作, 技术配方合理, 加工工艺可行, 产品性能良好。

参考文献:

[1] 周 琼. 橡胶配合加工技术 讲座 第 7 讲 氯丁橡胶[J].

橡胶工业, 1998, 45(11): 697-700.

[2] 张 军. 橡塑制鞋材料及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 372  
[3] 卿田兼成. 氯丁橡胶加工技术[M]. 刘登祥译. 北京: 化学工业出版社, 1980. 45.

收稿日期: 2000-05-24

化纤行业用硬质橡胶衬里的改进

中图分类号: TQ336.4<sup>+</sup>1 文献标识码: D

普通硬质橡胶衬里具有使用温度范围窄、耐热性差等缺点。近年由于橡胶品种增加、加工技术进步、施工设备及检测手段的完善, 橡胶衬里行业又取得了新的发展。我公司的耐高温硬质胶就是通过适当的配合及加工, 将硬质胶的使用温度上限从 80℃提高到 110℃。

1 胶料配方的改进

合理的聚合物并用可以显著改善硬质胶的性能。NR 具有工艺性能好、价格便宜等优点, 而SBR 的分子链上含有苯环结构, 具有较好的耐热性能。经过适当配合, SBR 硬质胶的耐热温度可比 NR 硬质胶的耐热温度提高 10~20℃。另外, SBR 的硫化生热曲线与 NR 硬质胶不同。当硫黄用量在 40 份时, 其硫化生热小于 NR 硬质胶, 而当硫黄用量高于 40 份时, 其硫化生热大于 NR 硬质胶。利用这一特点, 将 NR 与 SBR 并用, 可以控制硬质胶硫化时的生热, 但冲击强度下降。为了提高常温下硬质胶的抗冲击性, 在胶料中又并用了另一聚合物, 使硬质胶的常温抗冲击性由 0.10 MPa 提高至 0.20~0.25 MPa, 而耐热性无明显下降。耐高温硬质胶的基本配方(质量份)为: 聚合物(并用) 100; 硫黄 38~50; 填料 80~120; 软化剂 5~10; 促进剂 1~3; 活性剂 1~5。硫化胶主要性能见表 1。

2 胶板生产工艺的改进

按照传统工艺, 混炼好的胶料在返炼后就直接在三辊压延机上出片。这种做法的缺点是

劳动强度大, 胶板表面相对粗糙且压延胶板上容易有气泡。目前, 我公司的胶板全部采用冷喂料挤出机生产, 使产品质量得以提高。为进一步提高胶板质量, 所有胶料在出片前都经过过滤, 以去除胶料中可能存在的杂质。

表 1 硫化胶主要性能

| 项 目            | 实 测       | 指标(GB 5575—85) |
|----------------|-----------|----------------|
| 抗弯强度/MPa       | 75~80     | 65             |
| 冲击强度/MPa       | 0.20~0.29 | 0.20           |
| 马丁耐热温度/℃       | 65~75     | 55             |
| 耐酸碱因数(室温×20 d) |           |                |
| 60%硫酸          | ≥0.95     | ≥0.9           |
| 30%盐酸          | ≥0.95     | ≥0.90          |
| 40%氢氧化钠        | ≥0.95     | ≥0.80          |

3 胶浆性能的改进

为了解决高温下粘合的难题, 经过反复试验, 通过在配方中采用耐高温的特殊粘合体系, 终于使粘合胶浆达到了使用要求。其在常温下的粘合性能也很好, 在拉力机拉开粘合试样时, 拉力高达 5 000 N 都未能使试样拉开(粘合试样为标准试样)。

4 结语

化纤厂酸站的衬胶设备要求能在 110℃的 10%稀硫酸中长期运行。另外, 由于闪蒸要求负压操作, 因此其衬里还必须经受高真空度的长期考验。

经过几年的实际使用证明, 我公司的耐高温防腐硬质橡胶衬里完全能在化纤厂的酸站系统内使用。

(西北橡胶塑料研究院赛福防腐衬里公司  
冯水龙 杨护国供稿)