

知识讲座

胶鞋胶料配方设计(二)

由顺先

(续上期)

1.3 围条胶料配方设计

1.3.1 性能要求

围条起连接大底与鞋帮的作用,并能避免鞋帮在起伏不平的地面上受到摩擦损伤。对围条的性能要求是具有良好的耐屈挠、耐疲劳、耐老化性能,以及与帮面或其他部件有良好的粘性。围条胶料还应具有收缩性小、尺寸稳定性好、花纹清晰、压延成型容易、表面光滑等工艺性能。

1.3.2 胶料配方设计原则

1. 生胶和含胶率

围条胶料中所用生胶一般为NR,如1#~3#烟胶片或标准胶,色彩鲜艳的围条或白围条胶料应选择浅色生胶。为改善围条胶料的工艺性能,配方中常并用一部分合成橡胶,如非污染型的ESBR、SSBR或高苯乙烯树脂等。

围条胶料的含胶率一般38%~50%,根据鞋的结构和档次而定。对于双层围条结构,胶料配方设计时应考虑内围条胶料含胶率高一些,以达到粘性好、耐屈挠的要求;外围条胶料含胶率可以低一些,达到条挺性好、花纹清晰的要求。对于单层围条结构,可对围条内层贴胶或刷胶以增加粘性。

2. 硫化体系

一般围条胶料以硫黄为硫化剂,用量2.1~2.3份,如并用合成橡胶时,可适当减少硫黄的用量。促进剂常采用促进剂M+促进剂DM/促进剂D并用体系(并用比为0.7:0.3或0.8:0.2),促进剂总用量一般为1.2~1.8份。活性剂一般选用间接法氧化锌,用量4~5份。硬脂酸应选择碘值低的品种,用量一般1.5~2份。含白炭黑的

配方还应加入醇类或胺类活性剂。

3. 防老剂

围条胶料要求选用耐屈挠、耐老化、不变色(浅色围条)的防老剂品种。黑色围条胶料一般使用防老剂RD,用量不大于1份,防老剂RD可与防老剂4010NA和防老剂H并用,防老剂4010NA有助于提高耐老化和耐屈挠性能,用量一般不超过0.5份,防老剂H的耐空气和耐日光老化性能均较好,用量一般不超过0.3份,以上2种防老剂均存在用量大易喷霜的缺点。

浅色围条胶料一般选用防老剂MB、防老剂SP或防老剂264。白围条胶料可只以石蜡作防老剂,用量一般为0.5~1份。

4. 增塑剂和增粘剂

深色围条胶料增塑剂一般选用固体古马隆树脂或机械油,浅色围条胶料常用石油树脂、机械油、凡士林。为提高浅色围条胶料粘性,可适当选用RX-80树脂或萘烯树脂等增粘剂。

5. 填充剂

填充剂一般可选用白炭黑、立德粉、轻质碳酸钙等。其中使用白炭黑的胶料,耐屈挠性、挺性以及与织物的粘合性都会提高,所以一般在高档鞋的围条胶料中多采用白炭黑与轻质碳酸钙并用的填充体系。立德粉可提高围条胶料的耐屈挠性能,并能代替部分钛白粉,所以一般的围条胶料还可采用立德粉与轻质碳酸钙并用的填充体系。在深色围条中,可并用部分陶土作填充剂,以改善围条的加工性能和提高围条的挺性。

6. 着色剂

围条的颜色是根据结构要求而设计的,除黑色以外,一般颜色需采用2种或2种以上着色剂

进行调配。对于彩色围条胶料,配方中还常需加入 5~20 份钛白粉或立德粉使颜色更加鲜艳。选用着色剂时,应在满足设计要求的前提下尽量使用价廉的无机着色剂,使用有机着色剂时应特别注意颜色迁移问题。着色剂一般用量较小,工艺中应注意准确称量和均匀分散,尤其有机着色剂在混炼时常以母炼胶形式加入。

1.3.3 配方举例

草绿围条胶料配方实例见表 12,蓝围条胶料配方实例见表 13,白围条胶料配方实例见表 14。

表 12 草绿围条胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3# 烟胶片)	100	轻质碳酸钙	70.72
硫黄	2.1	防老剂 SP	1
促进剂 M	0.8	柠檬黄	5.5
促进剂 D	0.15	铬黄	0.85
促进剂 DM	0.3	群青	0.03
硬脂酸	1.5	炭黑	0.38
氧化锌	5	立德粉	20
		合计	208.33

表 13 蓝围条胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3# 烟胶片)	100	石蜡	0.5
硫黄	2.1	钛白粉	10
促进剂 M	0.40	轻质碳酸钙	122.5
促进剂 D	0.25	酞菁蓝	1.5
促进剂 DM	0.55	RX-80 树脂	3
硬脂酸	2	安息香酸	0.2
氧化锌	5	机油	2
		合计	250

表 14 白围条胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(SCR 5)	80	立德粉	15
SBR1502	20	钛白粉	22
硫黄	2.1	轻质碳酸钙	95.5
促进剂 M	0.6	机油	4
促进剂 D	0.2	石油树脂	3
促进剂 DM	1.1	防老剂 SP	1
硬脂酸	2	聚乙二醇	1
氧化锌	5	群青	0.5
白炭黑	10	合计	263

1.4 外包头、梗子、里后跟胶料配方设计

1.4.1 性能要求

外包头和梗子这 2 个部件的作用都是增强鞋头坚韧性,因此要求外包头和梗子都具有耐屈挠、抗撕裂、耐老化性能并具有较好的弹性和强度。里后跟起加固鞋帮后跟的作用,一般情况下由 1 层胶片贴 1 层布制成,性能要求是既有韧性又有挺性,并具有耐屈挠性和耐磨性。

1.4.2 胶料配方设计原则

外包头和梗子的胶料配方与围条胶料基本相同,含胶率比围条胶料略低,一般为 38%~42%,梗子胶料的硬度比围条胶料稍高一些。在里后跟的胶料配方中,生胶一般使用 NR 或并用合成橡胶和再生胶,对硬度要求高的里后跟胶料,可并用高苯乙烯树脂。里后跟胶料的含胶率一般为 20%~35%,为提高里后跟胶料性能,配方中可用炭黑、陶土等作为补强剂。

硫化体系一般采用促进剂 M+促进剂 DM/促进剂 D 的并用体系,以氧化锌和硬脂酸为活性剂。增塑剂用量尽量减小,填充剂一般用轻质碳酸钙。防护体系用防老剂 RD 或防老剂 SP。

1.4.3 配方举例

草绿包头胶料配方实例见表 15,黄梗子胶料配方实例见表 16,黑里后跟胶料配方实例见表 17。

1.5 防护用布面胶鞋胶料配方设计

布面胶鞋各部件的胶料配方是根据不同穿用对象和功能要求而设计的,对于在特殊介质(如酸、碱、油类等)和特殊环境下(如绝缘、导电、高

表 15 草绿包头胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3# 烟胶片)	100	石蜡	0.5
硫黄	2.1	凡士林	2.5
促进剂 M	0.35	轻质碳酸钙	127
促进剂 D	0.2	立德粉	12
促进剂 DM	0.65	铬黄	2.5
硬脂酸	1.5	炭黑	0.3
氧化锌	5	安息香酸	0.4
机油	8	合计	263

表 16 黄梗子胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3# 烟胶片)	80	石蜡	0.5
SBR1502	20	轻质碳酸钙	169.7
硫黄	2.1	钛白粉	10
促进剂 M	0.35	凡士林	2
促进剂 D	0.1	RX-80 树脂	2
促进剂 DM	0.55	联苯胺黄	0.4
硬脂酸	2	安息香酸	0.3
氧化锌	4	机油	9
		合计	303

表 17 黑里后跟胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(5# 烟胶片)	20	轻质碳酸钙	122.5
SBR1500	80	炭黑 N330	30
再生胶	40	促进剂 M	1.25
硬脂酸	3	促进剂 D	1.2
氧化锌	5	促进剂 DM	0.75
防老剂 RD	1.5	硫黄	2.5
陶土	50	水杨酸	0.3
		合计	358

温、寒冷等)穿用的布面胶鞋,还应根据用途设计具有特种性能的配方。下面仅对耐油鞋和绝缘鞋作一简单介绍。

1.5.1 耐油鞋胶料配方设计原则

耐油鞋是接触油类作业的防护用鞋。当橡胶制品与各种油液长期接触时,油液会渗透到橡胶中,使之膨胀;另一方面,油类介质会从硫化胶中抽出可溶性的配合剂(如增塑剂等),导致硫化胶收缩,这是一个动态平衡过程。

1. 生胶

橡胶耐油性通常是指耐非极性油类(如燃料油、矿物油和合成润滑油)的能力,NBR、氯丁橡胶(CR)、氯醚橡胶(ECO)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、聚氨酯橡胶(PU)、氟橡胶(FKM)等极性较大的橡胶,对非极性油类具有良好的稳定性。在耐油胶料配方中,生胶选择总的原则是相似相溶。

目前,耐油鞋使用的橡胶通常是 NBR 和 CR,也可两者并用。NBR 随丙烯腈含量增加,其耐油性提高,但耐寒性却会降低,工艺性能也变

差。由于 NBR 在大部分溶剂中膨胀率较 CR 小,如两者并用,则膨胀率随 CR 比例的增大而增大。对于耐油性要求不高的产品,亦可掺用少量 NR 以改善工艺性能。

耐油鞋的生产方法有模压法和贴合法 2 种。模压法是大底、围条、包头胶料一次模压而成,含胶率一般为 40%~45%,采用活海绵;而贴合法各部件胶料可根据性能要求而定,一般大底胶料含胶率为 35%~40%,围条和包头胶料为 45%~50%,海绵胶料为 5%~10%。

2. 配合剂

耐油橡胶所用配合剂(尤其是增塑剂)要求不易被油类抽出。一般情况下,增加填充剂用量有助于提高耐油性。

在硫化体系的选用上,对于 NBR 常以硫黄作为硫化剂,用量一般 1.5~2 份,NR 所用促进剂都适用于 NBR。对于 CR,硫化体系则常用金属氧化物和硫脲类促进剂。

对于填充体系和增塑体系,填充剂一般选用炭黑或白炭黑、陶土等高活性品种,增塑剂选用不易被油类抽出的品种。对于 NBR,最好选用合成酯类增塑剂,为增加胶料粘性还可并用增粘剂。CR 也可选用酯类增塑剂及增粘树脂。

对于防护体系,通常选用胺类防老剂,如防老剂 BLE、防老剂 RD 等,用量 1.5~2 份。近年来已研制出能与橡胶大分子起反应、不易被抽出、不喷出的长效性防老剂,即高分子防老剂和反应性防老剂。

1.5.2 绝缘鞋胶料配方设计原则

本节介绍的绝缘鞋指一般电工作业用的防护用品,适合于在 1 kV 以下的低压作业电下工作。绝缘鞋在大底与海绵之间有一层绝缘层,绝缘层的胶料配方设计原则如下。

1. 生胶

通常非极性橡胶都具有电绝缘性,其中硅橡胶(MVQ)、乙丙橡胶(EPR)、丁基橡胶(IIR)等对高压电的绝缘性较好,还具有耐热性、耐臭氧、耐天候老化性能,是常用的电绝缘胶种。作为在低压作业电工作的绝缘鞋大底或绝缘层,通常可选用 NR 或 NR 与 SBR 或 BR 并用,含胶率一般为

40%~45%。

2. 配合剂

硫化体系对橡胶的电绝缘性有重要影响, NR 和 SBR 等通用合成橡胶硫化剂以硫黄为主, 并且以低硫和无硫硫化体系为适宜。常用的促进剂品种为噻唑类或与其与秋兰姆类并用。填充剂对鞋的电绝缘性能有很大影响, 炭黑会降低电绝缘性能, 因此除少量用作着色剂外一般不宜使用。其他常用填充剂有陶土、滑石粉、碳酸钙、云母粉、白炭黑等。为减少填充剂表面的亲水性, 可采用脂肪酸或硅烷偶联剂对陶土、白炭黑等无机填充剂进行表面改性, 防止蒸汽硫化或产品使用时长期浸水后电绝缘性降低。增塑剂可选择石蜡油和古马隆树脂并用以增加胶料自粘性。防护体系一般采用胺类防老剂, 还可并用抗氧化剂。

1.5.3 配方举例

耐油鞋底胶料配方实例见表 18, 低压绝缘鞋绝缘层胶料配方实例见表 19。

表 18 耐油鞋底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NBR	100	邻苯二甲酸二丁酯	28
硫黄	2	炭黑 N330	65
促进剂 M	2	陶土	11.5
促进剂 DM	2	防老剂 RD	1
促进剂 TMTD	0.3	松焦油	17
硬脂酸	1	水杨酸	0.2
氧化锌	5	固体古马隆树脂	15
		合计	250

表 19 低压绝缘鞋绝缘层胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(2# 或 3# 烟胶片)	80	凡士林	5
BR	20	萘烯树脂	17
硫黄	2.1	陶土	70
硬脂酸	1.5	轻质碳酸钙	75
氧化锌	5	防老剂 SP-C	3.5
促进剂 M	1.75	中铬黄	2.6
促进剂 D	0.75	促进剂 DM	0.8
		合计	285

(未完待续)

米其林报告全球轮胎市场增长情况

2010 年 5 月下旬, 法国米其林集团出版了一份《全球轮胎市场报告》, 介绍当前全球轮胎市场状况并发布世界主要地区轮胎市场的最新数据。

(1) 北美地区的轿车和轻型卡车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场与上年同期相比增长 12.4%, 而原配轮胎市场同比增长 45.8%; 2010 年 1~4 月替换轮胎市场增长 9.7%, 而原配轮胎市场增长 64.7%。(2) 北美地区的载重汽车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场增长 37.2%, 而原配轮胎市场增长 40.8%; 2010 年 1~4 月替换轮胎市场增长 24.7%, 而原配轮胎市场增长 18.1%。(3) 欧洲(包括土耳其, 但不包括俄罗斯)轿车和轻型商用车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场同比增长 13.4%, 而原配轮胎市场同比增长 21.2%; 2010 年 1~4 月替换轮胎市场增长 10.4%, 而原配轮胎市场增长 33.6%。(4) 欧洲载重汽车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场增长 22.7%, 而原配轮

胎市场增长 58.8%; 2010 年 1~4 月其替换轮胎市场增长 34.7%, 而原配轮胎市场增长 10.7%。(5) 中国轿车和轻型卡车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场同比增长 34.1%, 而原配轮胎市场同比增长 34.4%; 2010 年 1~4 月替换轮胎市场增长 24.8%, 而原配轮胎市场增长 66.5%。(6) 中国载重汽车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场增长 11.9%, 而原配轮胎市场增长 15.6%; 2010 年 1~4 月替换轮胎市场增长 13.4%, 而原配轮胎市场增长 17.2%。(7) 巴西载重汽车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场增长 22.7%, 而原配轮胎市场增长 60.1%; 2010 年 1~4 月替换轮胎和原配轮胎市场分别增长 32.0% 和 55.6%。(8) 日本载重汽车轮胎: 2010 年 4 月替换轮胎市场同比增长 15.2%, 而原配轮胎市场竟增长 160.9%; 2010 年 1~4 月替换轮胎和原配轮胎市场分别增长 14.4% 和 106.5%。

郭隽奎