

知识讲座

胶鞋胶料配方设计(一)

由顺先

摘要:分别介绍布面胶鞋、胶面胶鞋、冷粘胶鞋、注射鞋各主要部件胶料的性能要求和胶料配方设计原则,以及制鞋胶粘剂的应用,列举多个实用配方。并介绍胶鞋胶料生产过程中配方的质量管理及质量检测与控制。

关键词:胶鞋;配方设计;布面胶鞋;胶面胶鞋;冷粘胶鞋;注射鞋;胶粘剂;质量检测

胶料配方设计是鞋类生产中的重要环节,同时好的配方还需要稳定的原材料质量和严格的工艺控制来给予保证。本文将对目前胶鞋生产中不同材质胶料的胶料配方设计、原材料选择及生产过程中配方的质量管理与质量控制等方面进行介绍。

1 布面胶鞋胶料配方设计

1.1 大底胶料

1.1.1 性能要求

大底是胶鞋的主要组成部件之一,要求具有良好的耐磨、耐屈挠、耐老化性能,以及防滑、抗刺扎、高强伸度、高弹性,特种产品还要满足耐高温、耐酸碱、耐油、绝缘等特殊性能。

1.1.2 一般大底胶料

下面对一般黑大底胶料、浅色大底胶料配方设计原则进行介绍。

1.1.2.1 胶料配方设计原则

1. 含胶率

含胶率应根据产品的用途、穿用对象、执行标准及使用环境等因素,本着节约的原则来确定。一般情况下,黑大底胶料含胶率35%~40%;在浅色大底胶料中,普通运动鞋38%~45%,专业运动鞋50%~55%或以上,便鞋33%~38%。

2. 生胶

大底胶料生胶一般采用天然橡胶(NR)与丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)等通用合成橡胶并

用或全用合成橡胶,黑大底胶料还可掺用再生胶以降低含胶率。生胶体系常采用NR/SBR(并用比为70:30或60:40),或NR/SBR/BR(并用比为30:30:40或40:20:40)。

3. 再生胶和胶粉

再生胶和胶粉经常在黑大底胶料配方中代替部分生胶以降低含胶率,一般再生胶中橡胶烃含量以30%~50%计算。浅色大底胶料一般不用再生胶。胶粉主要用于海绵和黑大底胶料中,一般细度达到30~40目的胶粉即可掺用,在黑大底胶料中的用量一般为10份左右,在模压底胶料和模压海绵胶料中的用量可达40份。

4. 补强与填充体系

黑大底胶料的首选补强剂为高耐磨炭黑,其次是半补强炭黑。为降低成本,可并用陶土、超细碳酸钙等半补强剂。还可以根据性能需要,并用白炭黑以提高抗撕裂性和硬度等。浅色大底胶料以白炭黑、陶土作补强剂和半补强剂。白炭黑和陶土对促进剂有较强的吸附作用,在大量使用时应调整硫化体系。

5. 硫化体系

一般大底胶料常用硫黄为硫化剂,用量为2~2.3份。合成橡胶不饱和度低,与NR并用时可适当降低硫黄用量,常采用促进剂M+促进剂DM/促进剂D(并用比为7:3或6:4)并用体系。配方中如使用高耐磨炭黑,胶料易于焦烧,则

可选择促进剂 CZ、促进剂 NS 等后效性促进剂。在模压大底胶料配方中,常用促进剂 M+促进剂 CZ/促进剂 D 的并用体系。在厚模压制品胶料中还可使用促进剂 M+促进剂 DM(促进剂 CZ)/促进剂 TMTD(促进剂 TS)并用体系(并用比为 9:1 或 8:2)。

因为白炭黑对促进剂吸附性强,一般配方中,每增加 10 份白炭黑,促进剂总量要增加 10% 以上。

在大底胶料配方中最常用的活性剂是氧化锌和硬脂酸,在白炭黑用量较大的配方中还应增加醇类或胺类活性剂。

6. 增塑剂及增粘剂

大底胶料配方中的增塑剂(软化剂)及增粘剂要能赋予胶料良好的物理性能。一般来讲,非极性橡胶添加石油类增塑剂较好,极性橡胶则常用酯类增塑剂。在一般大底胶料配方中,常用的增塑剂是机械油、白矿油、石油树脂等。为增加粘性,经常并用 RX-80 树脂、古马隆树脂等。

增塑剂用量随配方中补强剂与填充剂用量的增大而增大,用白炭黑补强时,增塑剂用量较大;使用再生胶时,增塑剂用量可以减小。增塑剂应在满足操作要求和性能要求的前提下尽量减少使用。

7. 防老剂与防焦剂

有毒的防老剂 D 通常被防老剂 RD、防老剂 SP 和防老剂 4010NA 等替代。浅色大底胶料一般用防老剂 SP、防老剂 264 等,用量 1~2 份。要求较高的白大底胶料只用防老剂石蜡,用量 0.5~1 份。为防止胶料焦烧可使用防焦剂,一般用安息香酸,用量不超过 2 份。

1.1.2.2 配方举例

辊筒底胶料配方实例见表 1 和表 2,模压底胶料配方实例见表 3 和表 4,高耐磨鞋底胶料配方实例见表 5。

1.1.3 透明大底胶料

1.1.3.1 胶料配方设计原则

透明大底常被称为“牛筋底”,在鞋类中已成为高弹性、耐磨、外观协调和高档次的象征。制作透明大底胶料应满足如下 3 个条件:第一,生胶透

表 1 黑色辊筒底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(SMR 20)	30	机油	10
SBR1500	20	工业脂	10
BR	50	固体古马隆树脂	19
鞋类再生胶	50	炭黑 N330	75
促进剂 M	1.6	陶土	7
促进剂 D	1.65	防老剂 RD	0.5
促进剂 DM	1.25	硫黄	1.7
氧化锌	5	硬脂酸	3
		合计	285.7

表 2 白色辊筒底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
SBR2003	40	白炭黑	75
SBR1502	60	白艳华	50
促进剂 M	0.8	钛白粉	15
促进剂 DM	2.5	群青	0.2
促进剂 TMTD	0.4	环烷油	20
氧化锌	5	硫黄	1
硬脂酸	1	二甘醇	5.5
		合计	276.4

表 3 黑色模压底(一般穿用)胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(SMR 20)	40	机油	10
SBR1500	60	固体古马隆树脂	18
胶鞋再生胶	20	工业脂	5
胶粉(40 目)	20	炭黑 N330	60
促进剂 M	0.8	陶土	30
促进剂 D	0.6	水杨酸	0.2
促进剂 CZ	1.0	防老剂 RD	0.5
氧化锌	5	硫黄	2.1
硬脂酸	3	合计	276.2

表 4 绿色模压底(篮球鞋)胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3* 烟胶片)	100	防老剂 SP	0.5
促进剂 M	0.8	立德粉	10.5
促进剂 D	0.3	陶土	50
促进剂 DM	1.15	酞菁绿	1.5
促进剂 TMTD	0.05	炭黑	0.01
活性氧化锌	3.5	硫黄	2.2
硬脂酸	1.5	合计	172.01

表 5 高耐磨鞋底(一般穿用)胶料配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
NR(3#烟胶片)	15	硅烷偶联剂 Si69	2
BR	60	低相对分子质量聚乙烯	3
丁腈橡胶(NBR)	25	促进剂 M	1
硬脂酸	1.5	促进剂 DM	0.7
活性氧化锌	3	促进剂 TMTD	0.1
防老剂 264	1	硫黄	2.2
白炭黑	42	颜色母胶	3
石蜡油	2.5	聚乙二醇(4000)	1
		合计	163

明;第二,配合剂与橡胶折光率相近且粒径尽可能小;第三,工艺条件适宜。

1. 生胶

自身透明的生胶,其硫化胶也有一定透明性。在常用的橡胶中,透明性由大到小依次为:溶聚丁苯橡胶(SSBR),BR,非污染型乳聚丁苯橡胶(ESBR),异戊橡胶(IR),NR 中的白给片,浅色颗粒橡胶(标准胶)。乙丙橡胶(EPR)由于其高透明性通常被称为“玻璃胶”,但因性能及其他原因还没有大量用于制鞋工业上。目前已经研究出了 BR/IR/SSBR 并用的第 2 代“玻璃胶”配方,用于生产多色高透明运动鞋底。

2. 含胶率

一般情况下,含胶率愈高透明性愈好。考虑到综合物理性能和工艺性能,实际生产中的透明大底胶料或半透明大底胶料,常采用 BR 和 SBR1502 并用,还可并用 10~20 份 NR,含胶率一般为 45%~55%。

3. 硫化体系

硫化剂通常选用硫黄,用量 1.8~2 份。促进剂通常为噻唑类和秋兰姆类并用,以噻唑类为主。例如促进剂 M+促进剂 DM/促进剂 TMTD(促进剂 TS)并用,透明性较好。促进剂 H 虽然是一种弱促进剂,但它能促使透明制品色相变浅,并能赋予硫化体系活性,也可选用。

活性剂品种对透明性影响也很大,氧化锌对可见光的遮盖力很强,所以在透明大底胶料中常选用碳酸锌或活性氧化锌与硬脂酸并用。另外,透明大底胶料中常用白炭黑补强,配方中需加入醇类或胺类活性剂。

4. 补强与填充体系

透明大底胶料最适宜的补强填充剂是白炭黑,它粒径小,折光率与 NR、SBR 及 BR 均比较接近,用量一般为 30~60 份。碱式碳酸镁因在胶料中易发生焦烧,耐老化性差,只能偶尔代替白炭黑在半透明底胶料中使用。

5. 其他配合剂

透明大底胶料所用增塑剂一般为无色操作油,如环烷油、白矿油、变压器油。因合成橡胶用量较大,配方中还应选用一些非污染型并具有软化性的增粘剂,如萜烯树脂、RX-80 树脂等。常用防护体系为防老剂 264、防老剂 SP 等,一般用量 0.5~1 份。制造各种彩色透明底胶料时,需加入微量有机着色剂,其用量在 0.01 份以下,并预先制成母粒在混炼时加入。

1.1.3.2 配方举例

辊筒底胶料配方实例见表 6 和表 7,模压底胶料配方实例见表 8 和表 9。

表 6 透明辊筒底胶料配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
BR	100	白矿油	15
促进剂 M	0.5	RX-80 树脂	2
促进剂 D	1.07	丙三醇	6
促进剂 DM	1.6	白炭黑	64.83
碳酸锌	4	硫黄	2
硬脂酸	2	着色剂	微量
防老剂 264	1	合计	200

表 7 半透明辊筒底胶料配方 份			
组 分	用量	组 分	用量
SBR1778	70	浅色操作油	20
BR	30	石蜡油	5
活性氧化锌	1	白炭黑	50
硬脂酸	2	碳酸镁	36
微晶蜡	1.5	硫黄	1.5
混合促进剂 ¹⁾	2.7	丙三醇	5
促进剂 TMTD	0.3	合计	225

注: 1)促进剂 DM 和促进剂 H 的混合物。

1.2 海绵中底胶料

1.2.1 性能要求

海绵在鞋中作为中底主要起减震、缓冲作用。

表 8 透明模压底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
BR	75	石蜡	0.6
SBR1502	25	丙三醇	4
促进剂 D	0.8	白炭黑	48
促进剂 DM	1.9	白矿油	19
碳酸锌	3	硫黄	2
硬脂酸	1.5	着色剂	微量
防老剂 264	1	合计	181.8

表 9 半透明模压底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
SBR1502	80	RX-80 树脂	2
BR	20	促进剂 M	0.8
碳酸锌	4	促进剂 DM	2
硬脂酸	0.5	促进剂 TMTD	0.37
白炭黑	53.73	防老剂 264	1
轻质碳酸钙	1.5	橙色母胶	0.1
机油	26	硫黄	2
二甘醇	6	合计	200

因此要求海绵中底弹性好、柔软性好、压缩永久变形小、有一定的强度和耐老化性能。

1.2.2 海绵分类及孔眼结构

在胶鞋制造工艺中,按鞋的品种和档次不同,所用海绵基本可分为 2 种,即一次硫化海绵(与整鞋同步硫化)和二次硫化海绵(第 1 次采用模型单体硫化或预制成海绵片后裁剪,第 2 次与整鞋成型后同步硫化)。海绵可用于胶制造,也可用胶乳制造,以下仅介绍以干胶制造的海绵。

海绵的性能与孔眼结构密切相关,其孔眼结构可分为如下 3 种,开孔结构(孔眼之间相互联通)、闭孔结构(孔眼之间被孔壁隔离)、混合孔结构(开孔、闭孔兼有)。为得到优质的海绵和孔眼结构,必须使发泡速度与硫化速度相互匹配,这也是海绵胶料配方设计的核心。

1.2.3 胶料配方设计原则

1. 胶种

以干胶制作海绵,按其发泡主体材料不同,可分为生胶海绵和再生胶海绵。

(1) 生胶海绵

主体材料一般选用 NR 或 NR 与通用合成橡胶并用,含胶率为 25%~40%。生胶海绵一般为

二次硫化的模压海绵。

(2) 再生胶海绵

主体材料通常为污染性小的海绵专用再生胶(或鞋用再生胶)与生胶并用,鞋用再生胶的橡胶烃含量一般在 30% 左右。优质再生胶海绵也可以不用生胶,即全再生胶海绵。无论是生胶海绵还是再生胶海绵,其胶料都必须达到门尼粘度(或塑性值)的要求。

2. 发泡体系

发泡体系是海绵胶料配方的重要组成部分,发泡剂的品种、数量、分散性、溶解度及其与硫化体系的匹配都关系到海绵的质量。对发泡剂的基本要求是,粒度均匀、易分散、无毒、无臭、发泡后无污染、贮存稳定性好。在一次硫化海绵胶料配方中,最常用碳酸氢钠/发泡剂 H/明矾/硬脂酸的发泡体系。在二次硫化海绵(模压海绵)胶料配方中,常选用碳酸氢钠/发泡剂 H/发泡剂 AC/明矾/硬脂酸并用发泡体系。

3. 硫化体系

海绵中底胶料配方应选择硫化诱导期较长,且硫化速度较快的促进剂体系,一般选用促进剂 M+促进剂 DM/促进剂 D 并用体系。要注意发泡速度与硫化速度的相互配合。对于一次硫化海绵还应特别注意海绵胶料与大底胶料之间硫化速度的匹配,对于再生胶海绵胶料,其促进剂用量还应随再生胶的品种和质量不同而调整。对于二次硫化海绵,延缓胶料起硫时间,使胶料在定型前易于充满模型。

硫黄在生胶海绵胶料中的用量一般为 2.5 份左右,在再生胶海绵胶料中为 6~8 份。氧化锌用量一般为 3~5 份,在使用大量再生胶时,氧化锌可以减少甚至不用。硬脂酸除作硫化活性剂外,还有助发泡剂的作用,并可防止混炼时胶料粘辊,所以用量较大,一般为 5~10 份。

4. 增塑体系

增塑剂能降低胶料的门尼粘度,提高发泡倍率,增加海绵柔软性,改善胶料性能,并防止配合剂的喷出。对于生胶海绵胶料配方,增塑剂一般选用机械油、凡士林、石油树脂等;对于再生胶海绵胶料一般选用黑油膏、凡士林、古马隆

树脂等。

5. 防护体系

海绵是多孔结构,因表面积增大而容易老化,特别是开孔结构更是如此,所以胶料配方中应加入高效防老剂。黑海绵胶料常用防老剂 D,浅色海绵胶料常用防老剂 SP。

6. 填充体系

海绵胶料要求填充剂密度小、分散性好、使胶料流动性好,并有助于海绵的发泡等。一般来说,各种填充剂对发泡剂的分解温度和速度影响不大,但填充剂的分散性很重要,其粒子的均匀分散能促进孔坯的形成。填充剂还能提高海绵的挺性,防止孔眼塌陷。海绵胶料配方中常用的填充剂有陶土、轻质碳酸钙等,一般用量 40~60 份。其中以陶土作填充剂较好,它对改善海绵的孔眼结构和柔软性有一定作用。

1.2.4 配方举例

一次硫化海绵胶料配方实例见表 10,二次硫化海绵胶料配方实例见表 11。

表 10 一次硫化海绵胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(5# 烟胶片)	100	防老剂	7
鞋类再生胶	1450	黑油膏	160
硫黄	18	机油	30
促进剂 D	3.4	发泡剂 H	13.5
促进剂 M	4.6	小苏打	48
促进剂 DM	7	明矾	32
硬脂酸	6.5	陶土	120
		合计	2000

表 11 二次硫化海绵胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(4# 烟胶片)	100	小苏打	8
硬脂酸	11	明矾	1
氧化锌	5	促进剂 D	0.6
防老剂 SP	1	促进剂 M	0.8
轻质碳酸钙	67.35	促进剂 DM	1.25
陶土	102	硫黄	2
机油	28	发泡剂 H	5
		合计	333

(未完待续)

黄海公司围绕对标持续改进

为继续做好 2010 年持续改进工作,青岛黄海橡胶股份有限公司根据中国化工橡胶总公司《关于 2010 年持续改进工作总体安排的通知》要求,在吸取 2009 年持续改进工作经验的基础上,进一步加大了精益六西格玛项目的实施力度和范围。近期,公司正在抓紧进行项目及带级人员的选择工作,已正式确定的 6 个持续改进项目是:全钢分厂的提高挤出全钢轮胎胎冠合格率、提高三鼓成型班产量、降低钢丝帘线消耗率;半钢分厂的增加硫化胶囊平均使用次数、提高 155R13LT 轮胎 A 级品率;炼胶厂的降低每千克混炼胶用电量。

作为橡胶总公司第 1 批持续改进试点企业,黄海公司自推进精益六西格玛管理以来,通过第 1 期 5 个改进项目的实施,公司注重质量的氛围更加浓厚,管理人员的工作方式明显改善,工作能

力和水平大幅提升,更重要的是持续改进的文化理念在企业逐步形成。与第 1 期持续改进项目大都围绕提高质量所不同的是,第 2 期项目重点围绕对标环节,结合企业实际,在提高产能、降低消耗方面开展项目选择工作。

经测算,第 2 期确定的 6 个持续改进项目都将获得可观的经济收益。其中挤出全钢轮胎胎冠合格率提高 5%,年生产成本可降低 75 万元;三鼓成型班产量提高 20 条以上,年利润可增加 90 万元;钢丝帘线消耗率降低 0.05%,年钢丝成本可降低 9.8 万元;半钢子午线轮胎硫化胶囊平均使用次数增加 60 次以上,年用胶囊减少 2000 个,年用胶囊费用可降低 65 万元;提高 155R13LT 轮胎 A 级品率 5.5%,年净收入可增加 24.75 万元;胶料混炼采用峰谷电,并减少回车,用电量减小 42 kW·h·t⁻¹。

吕晓梅