



胶鞋胶料配方设计(四)

由顺先

(续上期)

2.6 胶浆

2.6.1 性能要求

胶浆主要用于粘合鞋面与里子布、大底与鞋跟、大底与中底、大底与鞋面等部件,以及织物的浸浆、喷浆、刮浆等。对胶浆的性能要求是粘性好、稳定性好、对织物的渗透性好、干燥快、操作方便以及环保节能。

2.6.2 配方设计原则

目前胶面胶鞋里子布浸浆或喷浆及中底布刮浆多采用天然胶乳浆或汽油胶浆,而大底与鞋跟或其他部件之间的粘合则多采用 NR 和树脂的汽油胶浆。

1. 汽油胶浆

用于刷里子布或其他部件之间粘合的汽油胶浆胶料含胶率一般为 75% 左右,用于大底与鞋跟粘合的汽油胶浆胶料含胶率一般为 85% 左右,胶种常选用 1* 和 2* 烟胶片,采用促进剂 M+促进剂 DM/促进剂 D 并用体系。为增加胶浆粘性,胶料可选用固体古马隆树脂、RX-80 树脂、萘烯树脂、酚醛树脂以及松香为增粘剂,用量一般为 1~2.5 份,鞋跟胶浆胶料的树脂则需 10~20 份。硬脂酸尽量少用或不用,避免胶浆粘性降低。

2. 胶乳胶浆

胶面胶鞋的里子布目前多以天然胶乳浆浸渍或静电喷涂。由于天然胶乳胶浆不用汽油,不但节约能源,还能减少有害气体对环境的污染。胶面胶鞋天然胶乳胶浆的配方设计原则基本同布面胶鞋,为使胶浆更具有工艺稳定性,以免在喷涂时堵塞喷嘴,在配方中可不加入硫化体系配合剂。

2.6.3 配方举例

1. 汽油胶浆

靴里子布汽油刷浆胶料配方实例见表 32,后跟汽油刷浆胶料配方实例见表 33。

2. 胶乳胶浆

靴里子布胶乳浸浆配方实例见表 34,靴里子布胶乳喷浆配方实例见表 35。

表 32 靴里子布刷浆胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(1* 烟胶片)	100	促进剂 M	0.45
氧化锌	5	促进剂 DM	0.35
硬脂酸	0.5	促进剂 D	0.2
立德粉	20.49	硫黄	2.2
RX-80 树脂	4	氧化铁红	0.14
		合计	133.33

表 33 后跟刷浆胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(1* 烟胶片)	100	促进剂 M	1
硫黄	2	促进剂 D	0.3
RX-80 树脂	15	合计	118.3

表 34 靴里子布胶乳浸浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
60% 天然胶乳 (按固含量计)	100	平平加 102	0.3
硫黄	0.5	拉开粉 BX	1.5
氧化锌	2.5	氢氧化钾	0.15
促进剂 DM	1.5	40% 甲醛	6.7
促进剂 D	0.5	防老剂 DNP	0.5
渗透剂 JFC	0.75	合计	114.9

注:换算成湿量比配方后,按总固体含量 50% 计算补加软水量。

表 35 靴里子布胶乳喷浆配方 份

组 分	用量	组 分	用量
60%天然胶乳 (按固含量计)	100	氢氧化钾	0.15
渗透剂 JFC	0.2	平平加 102	0.3
		合计	100.65

2.7 防护用胶面胶鞋

2.7.1 耐酸靴胶料配方设计原则

耐酸靴是在酸性工作环境下的防护用靴。耐酸靴胶料的硫化体系与其他胶面胶鞋基本相同,其组分选择原则如下。

1. 胶种

耐无机酸最好的胶种是硝基氟橡胶,其次是 CR 和 IIR。耐有机酸最好的胶种是 MVQ 和 IIR。作为防护用鞋,如所接触的是低浓度的酸性介质,也可以使用 NR、IR 及其他不饱和橡胶。

许多塑料具有较好的化学稳定性,与橡胶并用可获得较好的耐酸碱效果,如并用聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等,都能提高橡胶在化学介质中的耐腐蚀性。

2. 增塑剂

增塑剂应选择酸性条件下稳定的品种。酯类增塑剂在酸碱中易水解,应尽量少用或不用。

3. 填充剂

填充剂应选择耐酸材料,如沉淀法硫酸钡、陶土、滑石粉等。如将滑石粉与硫酸钡并用,可制作防护效果更好的耐酸制品,硫酸钡用量一般 50 份左右,滑石粉 20 份左右。应避免使用在酸性条件下不稳定的配合剂,如碳酸镁、碳酸钙、氧化镁等。为提高鞋面压延后的光洁度,减少收缩性,有时胶料中会掺用适量的碳酸钙,但碳酸钙会影响耐酸性能,应根据制品的使用条件慎用。

4. 防老剂

虽然防老剂 D 有助于提高胶料的耐酸碱性能,但受环保限制一般已停止使用,在胶料中常使用防老剂 RD 与防老剂 4010NA 并用体系。

5. 硫化体系

增加交联密度有助于提高胶料的耐腐蚀性能,所以在硫化体系的设计和工艺过程中,应使其硫化程度高为宜。

2.7.2 耐油靴胶料配方设计原则

耐油靴是接触油类作业的防护用靴,在配合

剂的选用上,与布面胶鞋中的耐油鞋有相似之处,其配方设计要点如下。

1. 生胶

生胶要选择与油类介质溶解度参数相差较大的橡胶,因为在实际穿用中,所接触到油的多数为石油系的非极性油,所以目前在耐油靴胶料生胶中应用最多的是极性橡胶,如 NBR 和 CR。由于 NBR 在大部分溶剂中的膨胀率较 CR 小,如 2 种胶并用,膨胀率会随 CR 用量的增大而增大,但粘合性能会有所改善。故 2 种胶并用胶不仅具有较好的耐油性,而且具有较佳的物理性能在贴合成型中具有较优的工艺性能。因 NBR 随丙烯腈含量提高工艺性能变差,一般情况下选用丙烯腈含量低的 NBR,同时对于耐油性要求不高的产品还可并用少量 NR 以改善工艺性能。

2. 其他配合剂

NBR 一般以硫黄作硫化剂,而 CR 则采用氧化锌和氧化镁为硫化剂。在硫化促进剂的选择上,NBR 一般采用促进剂 M/促进剂 D/促进剂 TMTD 的并用体系,CR 一般用促进剂 NA-22。

增塑剂以邻苯二甲酸二丁酯或二辛酯为主,并用部分固体古马隆树脂或松焦油。填充剂以轻质碳酸钙、陶土为主。填充剂用量适当增大,有助于减小胶料在油中的溶胀。同时,硫化程度要适当提高,交联密度愈高,橡胶的耐油效果也愈好。

2.7.3 绝缘靴胶料配方设计原则

此处所讨论的绝缘靴为电工作业的防护用靴,仅适合于在 1 kV 以下的低压作业电下工作,其生胶与配合剂的选用原则可参见布面胶鞋中的绝缘鞋,下面简述其配方设计原则要点。

1. 生胶

一般选用非极性橡胶,如果用手工贴成型,选用 1* 和 2* 烟胶片为宜,并要严格控制生胶中的杂质含量,因为多数杂质会降低橡胶的绝缘性。鉴于配合剂的体积电阻一般低于生胶,所以配方中含胶率应高一些。

2. 填充剂

填充剂对绝缘性能起着决定作用,通常使用陶土、碳酸钙、白炭黑、滑石粉等无机填料,其中以吸水性小的碳酸钙、滑石粉为佳。为提高无机填

剂与橡胶之间湿润性,可采用脂肪酸或硅烷偶联剂等对其进行表面处理,以防止硫化胶长期浸水时电阻率降低。炭黑易导致胶料绝缘性能下降,故不宜选用低结构炭黑,通常使用油溶炭黑(苯胺炭黑)。

3. 其他配合剂

选用配合剂时,应考虑其对胶料绝缘性能的影响。常用的促进剂、防老剂大多含有氮或硫,即使用量极小,也会影响绝缘性能。因此,配方设计中,硫黄用量必须减小,常用促进剂 TMTD 代替部分硫黄。促进剂通常使用噻唑类,金属氧化物(如氧化锌)用量尽量小。

防护体系应选用对有害金属有抑制作用的防老剂,如防老剂 A、防老剂 RD、防老剂 BLE 等,会有助于绝缘性能的提高。

增塑剂最好用石蜡烃油,也有助于绝缘性能的提高。

2.7.4 配方举例

1. 耐酸靴胶料配方举例

耐酸靴鞋面胶料配方实例见表 36,耐酸靴大底胶料配方实例见表 37。

表 36 耐酸靴鞋面胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(1* 和 2* 烟胶片)	92	硫酸钡	70
SBR1500	8	石蜡	0.3
液体古马隆树脂	1.5	工业脂	0.2
氧化锌	5	促进剂 M	0.6
硬脂酸	0.5	促进剂 D	0.3
防老剂 RD	1	促进剂 DM	0.5
防老剂 4010NA	1	硫黄	2.2
炭黑 N330	7	水杨酸	0.2
轻质碳酸钙	31.7	合计	222

表 37 耐酸靴大底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(3* 和 4* 烟胶片)	100	工业脂	9
氧化锌	5	促进剂 M	1.2
硬脂酸	2	促进剂 DM	0.9
防老剂 RD	0.5	促进剂 D	0.35
防老剂 4010NA	0.5	RX-80 树脂	3
炭黑 N330	40	水杨酸	0.2
硫酸钡	72.05	硫黄	2.3
液体古马隆树脂	13	合计	250

2. 耐油靴胶料配方举例

贴合法耐油靴外统面和大底胶料配方实例见表 38,注压法耐油靴鞋面和大底胶料配方实例见表 39。

表 38 贴合法耐油靴外统面和大底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NBR1704	80	松焦油	5
CR1212	20	邻苯二甲酸二丁脂	15
氧化锌	5	黑油膏	5
硬脂酸	1.5	氧化镁	4
防老剂 RD	1	促进剂 M	0.5
防老剂 4010NA	1	促进剂 D	0.1
炭黑 N330	40	硫黄	1.5
炭黑 N774	10	轻质碳酸钙	10.4
		合计	200

表 39 注压法耐油靴鞋面和大底胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NBR1704	100	古马隆树脂	10
氧化锌	5	促进剂 TMTD	0.2
硬脂酸	1	促进剂 M	0.5
防老剂 A	1	促进剂 D	0.2
防老剂 RD	1	促进剂 DM	1
炭黑 N330	25	硫黄	2
陶土	78.1	邻苯二甲酸二丁酯	25
		合计	250

3. 绝缘靴胶料配方举例

绝缘靴鞋面胶料配方实例见表 40,绝缘靴大底胶料配方实例见表 41。

表 40 绝缘靴鞋面胶料配方 份

组 分	用量	组 分	用量
NR(1* 烟胶片)	100	硬脂酸锌	2
氧化锌	2	油溶炭黑	1.3
硬脂酸	1.5	促进剂 M	0.5
防老剂 A	0.5	促进剂 D	0.4
防老剂 4010NA	1	促进剂 DM	0.3
轻质碳酸钙	86.6	促进剂 TMTD	0.6
蒙旦蜡 ¹⁾	1	硫黄	0.6
石蜡	1.5	邻苯二甲酸酐	0.2
		合计	200

注:1)地沥青中提炼的一种矿物质,熔点为 75℃,具有较好的绝缘性能。

表 41 绝缘靴大底胶料配方份			
组 分	用量	组 分	用量
NR(1# 烟胶片)	100	石蜡	1
氧化锌	5	硬脂酸锌	1
硬脂酸	1.5	油溶炭黑	3.9
防老剂 RD	1	促进剂 M	0.5
防老剂 4010NA	0.5	促进剂 DM	1.1
陶土	121.9	促进剂 TMTD	0.8
松焦油	8	硫黄	0.8
蒙旦蜡	1	凡士林	2
		合计	250

2.8 亮油

胶面胶鞋的表面,无论黑色还是彩色,常需浸涂一层亮油,除了增加美观外,还有防止老化的作用。目前使用的亮油有 3 种:一是黑色亮油,用于黑色胶面胶鞋上;二是透明亮油,用于彩色胶面胶鞋上;三是消光亮油,可消除任何颜色的胶面胶鞋表面光泽。

2.8.1 黑色亮油

目前黑色亮油主要原料常采用干性植物油(如亚麻仁油),硫化剂一般采用硫黄,催干剂用氧化铅,着色剂为油溶炭黑,溶剂一般使用 200# 汽油,以调节亮油浓度,适应工艺要求。

另外还有接枝型黑色亮油,其主要原料为橡胶与经亚麻仁油改性的醇酸树脂的接枝共聚物,硫化体系采用橡胶配方通用硫化体系,着色剂可用高色素炭黑或油溶炭黑,再加入少量防老剂和适量的交联剂(561 型氨基树脂)。该种合成亮油既具有漆膜伸长率高、弹性好、附着力强的橡胶特性,又具有光泽度高、手感好的醇酸树脂特性,但目前因价格等因素使用受限。

2.8.2 透明亮油

透明亮油品种较多,主要原料按鞋的品种而确定。目前工厂中应用较多的主要主体材料是 SBS 热塑性弹性体,先以少量甲苯或二甲苯将其溶解,再以汽油稀释至产品需要的浓度。这种亮油的优点是制作简单,其应用的浅色胶料中变色较轻,缺点是硫化后易失光,不耐老化,但目前这种亮油仍大量使用。此外还有以橡胶改性的 SBS 并用氯磺化聚乙烯(CSM)的透明亮油、以 CSM 为主体的透明亮油、BR 透明亮油以及醇酸树脂透明亮油等。

2.8.3 消光亮油

消光亮油基本上是在透明亮油配方基础上,加消光材料制造而成。消光剂用量可根据产品的具体要求而定。由于白炭黑的消光效果最好,故可选用沉淀法或气相法白炭黑作消光剂。为达到更好的消光效果,在设计鞋面胶料配方时就可使用一些消光效果好,同时需要的材料,如白炭黑、碳酸镁等。

2.8.4 配方举例

黑色亮油配方实例见表 42,透明亮油配方实例见表 43,耐日光老化透明亮油配方实例见表 44。

表 42 黑色亮油配方份			
组 分	用量	组 分	用量
亚麻仁油(精制)	100	硅油	0.0002
硫黄	0.5~0.6	油溶炭黑	8~10
氧化铅	5~6	汽油 ¹⁾	适量

注:1)充油及调节时加入。用 120# 汽油稀释,搅拌均匀后待用。

表 43 透明亮油配方份			
组 分	用量	组 分	用量
SBS	1	硅油	0.004
二甲苯	1	190# 汽油	17

注:先将 SBS 与二甲苯一起放入容器内,搅拌至全部溶解,再将汽油倒入容器内,继续搅拌 8 h 以上待用。

表 44 耐日光老化透明亮油配方份			
组 分	用量	组 分	用量
SBS	60	促进剂 TMTD	0.6
SSBR2003	25	硫黄	0.2
CSM(20#)	15	防老剂 CMA	1
紫外线吸收剂三嗪-5 ¹⁾	0.3	氧化镁	0.1
硬脂酸	0.5	促进剂 DM	0.2
溶剂(汽油/甲苯)	适量	合计	102.9

注:1)2,4,6-三(2'-羟基-4'-正丁氧基苯基)-1,3,5 三嗪。

(未完待续)

▲韩泰轮胎公司正逐步进入北美原配轮胎市场。2010 年晚些时候,该公司将第 1 次为北美地区的汽车制造商提供 20 英寸高性能轮胎,作为原配轮胎装配于加拿大市场的林肯 2011MKT 轿车,而其他型号的林肯 MKT 轿车将装配 19 英寸轮胎。

国 轶