



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 119144062 B

(45) 授权公告日 2025.03.14

(21) 申请号 202411660992.0 C08L 15/00 (2006.01)
(22) 申请日 2024.11.20 C08L 71/02 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 C08L 51/00 (2006.01)
申请公布号 CN 119144062 A C08K 7/26 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
(43) 申请公布日 2024.12.17
(73) 专利权人 安踏(中国)有限公司
地址 361100 福建省泉州市晋江市池店镇
东山工业区
(72) 发明人 雷世源 丁世家
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 关浩坚
(51) Int. Cl.
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 13/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107011556 A, 2017.08.04
CN 116535749 A, 2023.08.04
审查员 吴茜茜

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称
一种高动态止滑橡胶鞋底及其制备方法

(57) 摘要
本发明提供了一种高动态止滑橡胶鞋底及其制备方法。本发明选择稀土顺丁橡胶、极性羧基丁腈橡胶、极性氨基溶聚丁苯橡胶以及饱和的极性氯醇橡胶共同作为基体橡胶,搭配活性羧基白炭黑作为补强剂,极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂作为增粘剂,使得最终制备的橡胶鞋底的硬密度为 $1.0\sim 1.1\text{ g/cm}^3$ 、硬度为 $60\pm 3\text{ A}$ 、动态止滑 ≥ 0.6 、DIN耐磨 $\leq 60\text{ mm}^3$ 、拉伸强度 $>15\text{ MPa}$ 、直角撕裂强度 $\geq 30\text{ N/mm}$ 、耐黄变 ≥ 4 级、耐臭氧 ≥ 4 级,满足了户内外湿地的运动场景需求,提高了运动安全性。

1. 一种高动态止滑橡胶鞋底,其特征在於,按重量份数计,包括:稀土顺丁橡胶40~60份,羧基丁腈橡胶10~20份,氨基溶聚丁苯橡胶5~20份,氯醇橡胶5~20份,活性羧基白炭黑30~40份,极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂5~10份,软化油4~8份,氧化锌2.0~3.0份,聚乙二醇1.5~2.5份,硬脂酸0.5~1.0份,防老剂0.4~0.8份,抗氧化剂0.4~0.8份,微晶石蜡2.0~3.0份,吸酸剂0.5~2份,交联剂2.0~3.0份,促进剂1.5~2.5份;

所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂由甲基丙烯酸和 α -甲基苯乙烯对脂环族双环戊二烯氢化石油树脂进行改性后得到。

2. 根据权利要求1所述的高动态止滑橡胶鞋底,其特征在於,所述稀土顺丁橡胶中的顺式-1,4丁二烯含量 ≥ 97 wt%,所述稀土顺丁橡胶的ML1+4@100°C门尼粘度为 60 ± 5 ;

所述氨基溶聚丁苯橡胶中的氨基含量为0.5~4 wt%,苯乙烯含量为18~35 wt%,ML1+4@100°C门尼粘度为 47 ± 5 ;

所述氯醇橡胶的ML1+4@100°C门尼粘度 58 ± 5 。

3. 根据权利要求1或2所述的高动态止滑橡胶鞋底,其特征在於,所述羧基丁腈橡胶由丁二烯、丙烯腈和有机酸共聚得到;

所述有机酸选自丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

4. 根据权利要求3所述的高动态止滑橡胶鞋底,其特征在於,所述羧基丁腈橡胶的羧基含量为1.5~5 wt%,丙烯腈含量为25~35 wt%;

所述羧基丁腈橡胶的ML1+4@100°C门尼粘度为 45 ± 5 。

5. 根据权利要求1所述的高动态止滑橡胶鞋底,其特征在於,所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂中的甲基丙烯酸含量为10~15 wt%, α -甲基苯乙烯含量为8~12 wt%;所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂的软化点为100~106°C,加德纳色度为1.1~2.2,平均分子量为460~720。

6. 根据权利要求1所述的高动态止滑橡胶鞋底,其特征在於,所述活性羧基白炭黑为甲基丙烯酸改性的白炭黑;

所述软化油包括石蜡油和/或环烷油;

所述防老剂包括胺类防老剂和/或酚类防老剂;

所述抗氧化剂包括亚磷酸酯类抗氧化剂和/或苯酚类抗氧化剂;

所述微晶石蜡包括C25~C30的微晶石蜡;

所述吸酸剂选自氧化镁;

所述交联剂选自硫磺;

所述促进剂包括次磺酰胺类促进剂、噻唑类促进剂、秋兰姆类促进剂、胍类促进剂、硫脲类促进剂或二硫代氨基甲酸盐促进剂中的任意一种或多种。

7. 根据权利要求6所述的高动态止滑橡胶鞋底,其特征在於,所述防老剂选自苯乙烯化苯酚;

所述抗氧化剂选自二丁基羟基甲苯;

所述氧化锌的比表面积为 25 ± 5 m²/g,所述氧化锌的纯度 $\geq 95\%$;

所述聚乙二醇的平均相对分子质量为3600~4200;

所述硫磺的硫总含量 ≥ 70 wt%,所述硫磺的充油含量为19~21%;

所述促进剂包括促进剂DM、促进剂D和促进剂TS。

8. 一种高动态止滑橡胶鞋底, 其特征在于, 按重量份数计, 包括: 稀土顺丁橡胶40~60份, 羧基丁腈橡胶10~20份, 氨基溶聚丁苯橡胶5~20份, 氯醇橡胶5~20份, 活性羧基白炭黑30~40份, 极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂5~10份, 软化油4~8份, 氧化锌2.0~3.0份, 聚乙二醇1.5~2.5份, 硬脂酸0.5~1.0份, 防老剂0.4~0.8份, 抗氧化剂0.4~0.8份, 微晶石蜡2.0~3.0份, 氧化镁0.5~2份, 硫磺2.0~3.0份, 促进剂DM 1~2份, 促进剂D 0.5~1.0份, 促进剂TS 0.05~0.1份;

所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂由甲基丙烯酸和 α -甲基苯乙烯对脂环族双环戊二烯氢化石油树脂进行改性后得到。

9. 一种如权利要求1~8中任一项所述的高动态止滑橡胶鞋底的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

S1: 将稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶和极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂混炼, 在100~110°C下排胶出片;

S2: 将步骤S1得到的混炼组分与除促进剂、硫磺以外的其它组分混炼均匀后, 将得到的混炼组分与促进剂、硫磺继续混炼, 出片;

S3: 将得到的混炼片裁剪后, 于鞋底模具内硫化, 得到高动态止滑橡胶鞋底。

10. 根据权利要求9所述的制备方法, 其特征在于, 所述硫化的温度为150~180°C; 所述硫化的时间为220~260 s。

一种高动态止滑橡胶鞋底及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于橡胶材料领域,具体涉及一种高动态止滑橡胶鞋底及其制备方法。

背景技术

[0002] 鞋底的止滑性直接影响着消费者在穿用鞋子时的舒适性和安全性。目前越来越多的消费者热衷于户外越野运动,但在崎岖的山路徒步或者登山时,不可避免要经常遇到湿地的情况,而对于湿润、光滑的路面上,如果鞋子的止滑性差,则容易导致消费者滑倒。因此,鉴于以上的运动场景,消费者对运动鞋底提出了高止滑的性能要求,从而为更多的消费者提供足够的安全保护。

[0003] 一般,橡胶鞋底的材料和纹路设计对户外徒步鞋、越野跑鞋的性能有很大影响。橡胶鞋底的配方中包含各类橡胶基体,不同的橡胶具备的性能不同,比如顺丁橡胶的耐磨性能好,但止滑性能极差和力学性能差;天然橡胶的力学性能好,但耐磨止滑性能一般;丁苯橡胶的耐磨性和干止滑性好,但加工性差、自粘性差、湿止滑性能一般;丁基橡胶的减震性、气密性、止滑性好,但耐磨性差、粘性差;氯丁橡胶的耐油性、耐臭氧性好,但耐磨止滑一般等。因此行业内往往是通过不同的橡胶搭配来实现不同鞋子的性能目标。

[0004] 现有技术中,专利CN 113444303 A公开了一种抗湿滑生物基橡胶鞋底,包括以下重量份组分:生物基溶聚丁苯橡胶50份、羧化丁腈橡胶26~34份、环氧化天然橡胶16~24份、白炭黑35~50份、硅烷偶联剂2.1~2.8份、硬脂酸1.2~1.5份、防老剂1.0~1.3份、活性剂1.9~2.5份、氧化锌4~6份、聚乙烯蜡1.2~1.5份、防吐霜剂1.4~1.8份、增粘树脂1.3~1.7份、硫化促进剂1.0~1.2份、不溶性硫磺1.1~1.5份。

[0005] 专利CN 110577680 A公开了一种轻质防滑橡胶鞋底材料,包括:溴化丁基橡胶15~30份、溶聚丁苯橡胶15~30份、钕系顺丁橡胶15~30份、间规聚丁二烯树脂10~30份、天然橡胶5~20份、增粘树脂1~2份、气相白炭黑10~15份、氧化锌3~5份、白炭黑活性剂1~3份、硅烷偶联剂0.5~2.0份、硬脂酸0.5~1.0份、化学防老剂3~4份、物理防老剂0.5~1.0份、不溶性硫磺0.5~1.5份、促进剂1~2份。

[0006] 上述专利CN 113444303 A和CN 110577680 A均是侧重于基体橡胶的设计,采用增粘树脂来实现止滑性能,在增粘树脂方面一般是直接选用选自C5石油树脂、C9石油树脂、萘烯树脂、碳五树脂、碳九树脂、酚醛树脂或古马隆-茛树脂中的任意一种或多种。然而,上述增粘树脂均未经改性,虽然添加一定量后可以产生微弱的增粘效果来提升整体橡胶的相容性,但由于上述增粘树脂本身存在着分子量较低、分子链刚性较大、脆性大、成膜性差、分子结构中无与其他树脂相容化的极性基团等缺点,因此与极性的基体橡胶相容性差,且本身的低分子量对整体橡胶的耐磨性产生了不利的影 响。因此专利CN 113444303 A公开的橡胶鞋底的耐磨性能 $>150 \text{ mm}^3$,而动态湿滑性能为0.68~0.79;专利CN 110577680 A公开的橡胶鞋底的耐磨性能 $>100 \text{ mm}^3$,而静态干滑性能为0.82~1.02,静态湿滑性能为0.58~0.72,难以做到兼具优异的止滑性和耐磨性。

[0007] 专利CN 102964646 A公开了一种双环戊二烯石油树脂改性橡胶的制备方法,包括

以下步骤:将橡胶胶乳与双环戊二烯石油树脂及配合剂在有机溶剂中混合,凝聚,经挤出干燥得到改性生胶;将所述改性生胶与硬脂酸、氧化锌、硫磺、硫化促进剂及炭黑进行混炼,压片硫化后得到双环戊二烯石油树脂改性橡胶。通常各类橡胶生胶呈固态,该方法将固态橡胶变成胶乳需要添加大量的乳化剂、水等液体,不仅后续的凝聚、干燥等工艺繁琐增加了生产成本,而且形成橡胶胶乳之后,也失去了橡胶原本的弹性和耐磨等性能。并且,双环戊二烯石油树脂通过此技术方案仅仅是分散在橡胶乳液中,并未提升极性或者增加其他功能性基团,因此对双环戊二烯石油树脂本身的性能而言并未达到提升的效果。由此推断可知,通过此方法制备双环戊二烯石油树脂改性橡胶并不能提升整体橡胶的止滑和耐磨性能。

发明内容

[0008] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种高动态止滑橡胶鞋底及其制备方法。所述橡胶鞋底具有极佳的湿止滑性能,同时还具有优异的耐磨性能。

[0009] 为达到此目的,本发明采用以下技术方案:

[0010] 第一方面,本发明提供了一种高动态止滑橡胶鞋底,按重量份数计,包括:稀土顺丁橡胶40~60份,羧基丁腈橡胶10~20份,氨基溶聚丁苯橡胶5~20份,氯醇橡胶5~20份,活性羧基白炭黑30~40份,极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂5~10份,软化油4~8份,氧化锌2.0~3.0份,聚乙二醇1.5~2.5份,硬脂酸0.5~1.0份,防老剂0.4~0.8份,抗氧化剂0.4~0.8份,微晶石蜡2.0~3.0份,吸酸剂0.5~2份,交联剂2.0~3.0份,促进剂1.5~2.5份。

[0011] 优选地,所述稀土顺丁橡胶中的顺式-1,4丁二烯含量 ≥ 97 wt%,所述稀土顺丁橡胶的门尼粘度为 60 ± 5 (ML1+4@100°C)。

[0012] 优选地,所述氨基溶聚丁苯橡胶中的氨基含量为0.5~4 wt%,苯乙烯含量为18~35 wt%,门尼粘度为 47 ± 5 (ML1+4@100°C)。

[0013] 优选地,所述氯醇橡胶的门尼粘度 58 ± 5 (ML1+4@100°C)。

[0014] 优选地,所述羧基丁腈橡胶由丁二烯、丙烯腈和有机酸共聚得到。

[0015] 优选地,所述有机酸选自丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0016] 优选地,所述羧基丁腈橡胶的羧基含量为1.5~5 wt%,丙烯腈含量为25~35 wt%。

[0017] 优选地,所述羧基丁腈橡胶的门尼粘度为 45 ± 5 (ML1+4@100°C)。

[0018] 优选地,所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂由甲基丙烯酸和 α -甲基苯乙烯对脂环族双环戊二烯氢化石油树脂进行改性后得到。

[0019] 优选地,所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂中的甲基丙烯酸含量为10~15 wt%, α -甲基苯乙烯含量为8~12 wt%;所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂的软化点为100~106°C,加德纳色度为1.1~2.2,平均分子量为460~720。

[0020] 优选地,所述活性羧基白炭黑为甲基丙烯酸改性的白炭黑。

[0021] 优选地,所述软化油包括石蜡油和/或环烷油。

[0022] 优选地,所述防老剂包括胺类防老剂和/或酚类防老剂。

[0023] 优选地,所述抗氧化剂包括亚磷酸酯类抗氧化剂和/或苯酚类抗氧化剂。

[0024] 优选地,所述微晶石蜡包括C25~C30的微晶石蜡。

[0025] 优选地,所述吸酸剂选自氧化镁。

[0026] 优选地,所述交联剂选自硫磺。

[0027] 优选地,所述促进剂包括次磺酰胺类促进剂、噻唑类促进剂、秋兰姆类促进剂、胍类促进剂、硫脲类促进剂或二硫代氨基甲酸盐促进剂中的任意一种或多种。

[0028] 优选地,所述防老剂选自苯乙烯化苯酚。

[0029] 优选地,所述抗氧化剂选自苯二丁基羟基甲苯。

[0030] 优选地,所述氧化锌的比表面积为 $25 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$,所述氧化锌的纯度 $\geq 95\%$ 。

[0031] 优选地,所述聚乙二醇的平均相对分子质量为3600~4200。

[0032] 优选地,所述硫磺的硫总含量 $\geq 70 \text{ wt}\%$,所述硫磺的充油含量为19~21%。

[0033] 优选地,所述促进剂包括促进剂DM、促进剂D和促进剂TS。

[0034] 优选地,所述高动态止滑橡胶鞋底,按重量份数计,包括:稀土顺丁橡胶40~60份,羧基丁腈橡胶10~20份,氨基溶聚丁苯橡胶5~20份,氯醇橡胶5~20份,活性羧基白炭黑30~40份,极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂5~10份,软化油4~8份,氧化锌2.0~3.0份,聚乙二醇1.5~2.5份,硬脂酸0.5~1.0份,防老剂0.4~0.8份,抗氧化剂0.4~0.8份,微晶石蜡2.0~3.0份,氧化镁0.5~2份,硫磺2.0~3.0份,促进剂DM 1~2份,促进剂D 0.5~1.0份,促进剂TS 0.05~0.1份。

[0035] 第二方面,本发明提供一种上述高动态止滑橡胶鞋底的制备方法,包括以下步骤:

[0036] S1:将稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶和极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂混炼,在 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ 下排胶出片;

[0037] S2:将步骤S1得到的混炼组分与除促进剂、硫磺以外的其它组分混炼均匀后,将得到的混炼组分与促进剂、硫磺继续混炼,出片;

[0038] S3:将得到的混炼片裁剪后,于鞋底模具内硫化,得到高动态止滑橡胶鞋底。

[0039] 优选地,所述硫化的温度为 $150 \sim 180^\circ\text{C}$;所述硫化的时间为220~260 s。

[0040] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0041] 第一,橡胶鞋底配方搭配的创新性:本发明通过搭配稀土顺丁橡胶,极性羧基丁腈橡胶和极性氨基溶聚丁苯橡胶、饱和的极性氯醇橡胶为基体橡胶,再结合极性的活性羧基白炭黑作为补强剂,以及极性的芳香烃改性脂环族氢化石油树脂作为增粘剂,共同制备得到一种耐湿滑、耐磨、耐臭氧黄变且力学性能良好的橡胶鞋底。其中,稀土顺丁橡胶贡献极佳的耐磨性能,而极性橡胶中羧基丁腈橡胶的羧基、氨基溶聚丁苯橡胶的氨基、氯醇橡胶的氯甲基等极性基团能够与活性羧基白炭黑和极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂中的羧基基团发生反应,形成了坚固的化学键和共价键,且极性橡胶与极性补强剂、极性石油树脂之间的相容性极好,提升了补强效果,整体上提高了橡胶鞋底的湿止滑性、耐磨性、耐臭氧性及物理机械性能;

[0042] 第二,增粘剂材料选择的创新性:与传统的橡胶增粘技术相比,本发明首次使用粘合性和极性优异的极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂替换现有的C5石油树脂、C9石油树脂或者环戊二烯石油树脂,在同等添加量的情况下,橡胶鞋底的耐磨/湿滑/拉伸强度/撕裂强度等均有较大程度的提升。因此,本发明不仅通过基体橡胶的设计来提升动态湿滑性能,更创造性地选择新的增粘剂来助力提升性能,在行业内具有创造性;

[0043] 第三,技术的先进性:与现有的止滑橡胶技术相比,本发明主要采用含羧基、氨基、氯甲基的极性橡胶,橡胶经过交联和化学反应后分子结构中具有较多亲水性的酰胺键、氯化酰链段,还有部分未反应的羧基、氨基等亲水性基团,因此共混硫化交联后的橡胶鞋底整

体呈现亲水性。在与水接触时,这些亲水性的极性基团能够与水形成微弱的共价力,增加水与橡胶鞋底的接触面积和结合力,从而增强湿滑场地的抓地力,进一步提升了橡胶鞋底的湿止滑性能,在技术水平上取得了较大的进步。

[0044] 经测试,按照本发明的配方,最终制备的橡胶鞋底的硬密度为 $1.0\sim 1.1\text{ g/cm}^3$ 、硬度 $60\pm 3\text{ A}$ 、动态止滑 ≥ 0.6 、DIN耐磨 $\leq 60\text{ mm}^3$ 、拉伸强度 $>15\text{ MPa}$ 、直角撕裂强度 $\geq 30\text{ N/mm}$ 、耐黄变 ≥ 4 级、耐臭氧 ≥ 4 级。可见,本发明提供的橡胶鞋底具有极佳的湿止滑性能,同时还具有优异的耐磨性能,满足了户内外湿地的运动场景需求,提高了运动安全性。

具体实施方式

[0045] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0046] 基于现有技术中消费者对于户外用鞋止滑性能的要求,本发明提供了一种高动态止滑橡胶鞋底,其按重量份数计,包括:稀土顺丁橡胶40~60份,羧基丁腈橡胶10~20份,氨基溶聚丁苯橡胶5~20份,氯醇橡胶5~20份,活性羧基白炭黑30~40份,极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂5~10份,软化油4~8份,氧化锌2.0~3.0份,聚乙二醇1.5~2.5份,硬脂酸0.5~1.0份,防老剂0.4~0.8份,抗氧化剂0.4~0.8份,微晶石蜡2.0~3.0份,吸酸剂0.5~2份,交联剂2.0~3.0份,促进剂1.5~2.5份。

[0047] 作为优选技术方案,所述高动态止滑橡胶鞋底,按重量份数计,包括:稀土顺丁橡胶40~60份,羧基丁腈橡胶10~20份,氨基溶聚丁苯橡胶5~20份,氯醇橡胶5~20份,活性羧基白炭黑30~40份,极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂5~10份,软化油4~8份,氧化锌2.0~3.0份,聚乙二醇1.5~2.5份,硬脂酸0.5~1.0份,防老剂0.4~0.8份,抗氧化剂0.4~0.8份,微晶石蜡2.0~3.0份,氧化镁0.5~2份,硫磺2.0~3.0份,促进剂DM 1~2份,促进剂D 0.5~1.0份,促进剂TS 0.05~0.1份。

[0048] 在本发明中,所述稀土顺丁橡胶,又称为钕系顺丁橡胶,是以稀土金属钕为主体的催化体系聚合的一种顺丁橡胶,其超高的顺式结构含量使分子链具有高度立构规整结构,在撕裂强度、生热、滞后损失、磨耗等方面优于传统钛、钴、镍系顺丁橡胶。本发明选用稀土顺丁橡胶不仅保持了顺丁橡胶的优异耐磨性,而且不影响橡胶鞋底的止滑。在本发明的一些实施方案中,所述稀土顺丁橡胶为包括顺式-1,4丁二烯含量 $\geq 97\text{ wt}\%$ 、门尼粘度 $60\pm 5\text{ (ML1+4@100}^\circ\text{C)}$ 的产品。

[0049] 在本发明中,所述羧基丁腈橡胶由丁二烯、丙烯腈和有机酸(丙烯酸、甲基丙烯酸等)三元共聚而成,由于引入了极性的羧基,增大了橡胶基体的极性,具有良好的止滑性、粘接性和耐老化性,改进了普通丁腈橡胶的耐磨性和撕裂强度,提高了橡胶强度。在本发明的一些实施方案中,所述羧基丁腈橡胶为包括羧基含量 $1.5\sim 5\text{ wt}\%$,优选 $2.0\sim 4\text{ wt}\%$;丙烯腈含量 $25\sim 35\text{ wt}\%$,优选为 $30\sim 35\text{ wt}\%$;门尼粘度 $45\pm 5\text{ (ML1+4@100}^\circ\text{C)}$ 的产品。

[0050] 需要说明,溶聚丁苯橡胶为非极性,与作为极性补强剂的极性白炭黑的相容性差,通过氨基改性溶聚丁苯橡胶,提高了溶聚丁苯橡胶的极性,与极性橡胶和极性补强剂等共混时相容性更佳,从而更好地发挥其本身的性能。因此,本发明优选采用氨基溶聚丁苯橡

胶,所述氨基溶聚丁苯橡胶在溶聚丁苯橡胶的基体上进行端基的官能化改性得到。在本发明的一些实施方案中,所述氨基溶聚丁苯橡胶由中国石油化工研究院提供,具体为包括氨基含量0.5~4 wt%,优选1.0~3 wt%;苯乙烯含量18%~35 wt%,优选30%~35 wt%;门尼粘度 47 ± 5 (ML1+4@100°C)的产品。

[0051] 在本发明中,所述氯醇橡胶是以环氧化合物(环氧氯丙烷、环氧乙烷或环氧丙烷中的任意一种或多种)为单体,在催化剂的作用下开环聚合而成的一种聚醚弹性体。由于分子量较高,氯醇橡胶以醚键-O-为主链,结构高度饱和,带有含庞大的氯甲基极性侧链,因此兼有饱和橡胶和极性橡胶的通性,与极性橡胶、极性补强剂的相容性较好。在本发明的一些实施方案中,所述氯醇橡胶为包括门尼粘度 58 ± 5 (ML1+4@100°C)的产品。

[0052] 本发明通过引入上述稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶四种基体橡胶进行有机配合,其中,稀土顺丁橡胶具有极致耐磨、高强度、抗湿滑的特点,性能优于常规的镍系顺丁橡胶,能够提升整体配方的耐磨性能,且不影响橡胶鞋底的止滑;羧基丁腈橡胶由于在分子结构中引入了强极性的羧基,增大了橡胶基体的极性,具有良好的止滑性、粘接性和耐老化性,而且也比普通丁腈橡胶的耐磨性和撕裂强度更优异;氨基溶聚丁苯橡胶通过在分子结构中引入了极性的氨基,提高了溶聚丁苯橡胶的极性,能够与极性的白炭黑和其他极性橡胶有更好的相容性,从而抗湿滑性能更优异;氯醇橡胶的主链主要是醚键,结构高度饱和,带有含庞大的氯甲基极性侧链,因此其兼有饱和橡胶和极性橡胶的通性,具有优异的耐臭氧性、减震、气密性和止滑性。

[0053] 在本发明中,所述活性羧基白炭黑作为极性补强剂,优选为甲基丙烯酸改性的白炭黑。本发明通过采用甲基丙烯酸改性的白炭黑,提高了白炭黑的极性,使得其与基体橡胶中的极性羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶等具有更好的相容性,且甲基丙烯酸含有的羧基与氨基溶聚丁苯橡胶的氨基可以形成坚固的酰胺键化学键,与氯醇橡胶的氯甲基之间可以形成氯化酰的化学键,使其补强效果更为优异,不仅提高了橡胶鞋底的耐磨性、拉伸强度、撕裂强度,而且有利于提高橡胶的抗湿滑性和降低橡胶的滚动阻力。在本发明的一些实施方案中,所述甲基丙烯酸改性的白炭黑为包括甲基丙烯酸含量为2~4 wt%,优选为2.5~3.5 wt%,且比表面积 $>160 \text{ m}^2/\text{g}$,优选 $>170 \text{ m}^2/\text{g}$ 的产品。

[0054] 需要说明,在本领域内,虽然在橡胶鞋底生产过程中引入石油树脂,可以产生微弱的增粘效果来提升整体橡胶的相容性和均匀性,但是由于石油树脂本身存在着分子量较低、分子链刚性较大、脆性大、成膜性差、分子结构中无与其他树脂相容化的极性基团等不足,因此与极性的基体橡胶相容性差,同时,其本身分子量低,对整体橡胶的耐磨性能产生了不利的影响。因此,本发明从石油树脂化学改性的角度出发,优选采用极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂作为添加剂,具体优选为甲基丙烯酸和 α -甲基苯乙烯改性的脂环族双环戊二烯氢化石油树脂。一方面, α -甲基苯乙烯可以增加脂环族双环戊二烯石油树脂的分子量,通过将脂环族石油树脂芳香化,可以改善脂环族双环戊二烯石油树脂的色相深、粘结性差、热稳定性差等问题,最终可以获得粘结性更强、物理机械性能更优异的改性石油树脂。另一方面,本发明将极性官能团羧基引入其中,使其具备一定的极性,以达到改善粘合性、稳定性以及耐候性的目的。同时,极性的羧基能够与氨基溶聚丁苯橡胶的氨基形成坚固的酰胺键化学键,与氯醇橡胶的氯甲基之间形成氯化酰的化学键,以及与活性羧基白炭黑中的羧基形成较强的共价键,从而在提高整体橡胶湿止滑性能的同时,还保持优异的耐磨性

能。

[0055] 在本发明的一些实施方案中,所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂优选为包括甲基丙烯酸含量为10~15 wt%,优选为11~13 wt%;且 α -甲基苯乙烯含量为8~12 wt%,优选为9~11 wt%的产品。在本发明的一些实施方案中,所述极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂的软化点为100~106°C,优选为102~104°C;加德纳色度为1.1~2.2,优选为1.3~2.0;平均分子量为460~720,优选为500~600。

[0056] 在本发明中,所述软化油包括石蜡油和/或环烷油,优选为石蜡油。

[0057] 在发明中,所述氧化锌作为硫化活性剂,用于促进橡胶交联密度的提高,以及提升各项物理机械性能。在本发明的一些实施方案中,优选采用比表面积 $25 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$,纯度 $\geq 95 \text{ wt}\%$ 的氧化锌产品。

[0058] 在发明中,所述聚乙二醇作为活化分散剂,有利于提高硫化速率,提高胶料的压出速度。在本发明的一些实施方案中,优选采用平均相对分子质量3600~4200,优选为3800~4000的聚乙二醇产品。

[0059] 在发明中,所述硬脂酸作为润滑剂和防粘模剂,有助于减少加工过程中的摩擦。

[0060] 所述防老剂包括胺类防老剂和/或酚类防老剂。本发明对胺类防老剂、酚类防老剂的来源没有特别限制,为一般市售品即可。在本发明的一些实施方案中,所述防老剂优选采用酚类防老剂,更优选为苯乙烯化苯酚。

[0061] 在本发明中,所述抗氧化剂包括亚磷酸酯类抗氧化剂和/或苯酚类抗氧化剂。本发明对亚磷酸酯类抗氧化剂、苯酚类抗氧化剂的来源没有特别限制,为一般市售品即可。在本发明的一些实施方案中,所述抗氧化剂优选为苯酚类抗氧化剂,更优选为苯二丁基羟基甲苯。

[0062] 在本发明中,所述微晶石蜡优选作为润滑剂使用,防止粘膜,所述微晶石蜡优选包括C25~C30的微晶石蜡。

[0063] 在本发明中,所述吸酸剂优选选自氧化镁,用于中和氯醇橡胶硫化时释放的HCl,促进硫化,防止粘膜和腐蚀模具。

[0064] 在本发明中,所述交联剂优选选自硫磺。在本发明的一些实施方案中,所述硫磺包括不溶性元素硫总含量 $\geq 70 \text{ wt}\%$,优选 $\geq 75 \text{ wt}\%$;充油含量19~21 wt%,优选为19.5~20 wt%的产品。

[0065] 在本发明中,所述促进剂包括次磺酰胺类促进剂、噻唑类促进剂、秋兰姆类促进剂、胍类促进剂、硫脲类促进剂或二硫代氨基甲酸盐促进剂中的任意一种或多种。在本发明的一些实施方案中,优选选择促进剂DM(2,2'-二硫代二苯并噻唑)、促进剂D(二苯胍)和促进剂TS(一硫化四甲基秋兰姆)三种复配。其中,促进剂DM具有较好的硫化特性,能够显著改善硫化胶的性能,同时其抗焦烧性能良好;促进剂D作为一种酸性促进剂,具有较高的硫化活性,能够赋予橡胶良好的耐老化性能和耐疲劳性能;促进剂TS常用于缩短硫化时间,提高生产效率。本发明将上述三种促进剂复配使用,可以互补彼此的优点,缩短硫化时间,减少硫磺用量,降低硫化温度,还能改善胶料的焦烧性能,使得胶料在加工过程中不易过早硫化,使得硫化过程更加平稳,硫化胶的性能更加优异,此外,还能提高生产效率和降低成本。

[0066] 综上,本发明通过搭配稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶为基体橡胶,再结合活性羧基白炭黑以及极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂,其中的

稀土顺丁橡胶贡献极佳的耐磨性能,而极性橡胶中羧基丁腈橡胶的羧基、氨基溶聚丁苯橡胶的氨基、氯醇橡胶的氯甲基等极性基团能够与活性羧基白炭黑和极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂中的羧基发生反应,形成坚固的化学键和共价键。而且,极性橡胶与作为极性补强剂的活性羧基白炭黑、作为增粘剂的极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂之间的相容性极好,大大提升了补强效果,整体上提高了橡胶鞋底的湿止滑性、耐磨性、耐臭氧性及物理机械性能。进一步,本发明采用含羧基、胺基、氯甲基的极性橡胶,橡胶经过交联和化学反应后分子结构中具有较多亲水性的酰胺键、氯化酰胺链段,还有部分未反应的羧基、胺基等亲水性基团,因此共混硫化交联后的橡胶鞋底整体呈现亲水性。在与水接触时,这些亲水性的极性基团能够与水形成微弱的共价力,增加水与橡胶鞋底的接触面积和结合力,从而增强湿滑场地的抓地力,以提升橡胶鞋底的湿止滑性能。因此,本发明按照上述配方的设计,最终制备得到硬密度 $1.0\sim 1.1\text{ g/cm}^3$ 、硬度 $60\pm 3\text{ A}$ 、动态止滑 ≥ 0.6 (现有技术中,一般的橡胶鞋底的动态止滑在 $0.25\sim 0.35$ 之间)、DIN耐磨 $\leq 60\text{ mm}^3$ 、拉伸强度 $>15\text{ MPa}$ 、直角撕裂强度 $\geq 30\text{ N/mm}$ 、耐黄变 ≥ 4 级、耐臭氧 ≥ 4 级等各项性能优异的橡胶鞋底。

[0067] 综上,本发明提供的橡胶鞋底具有极佳的湿止滑性能,同时保持优异的耐磨性能,满足了户内外湿地的运动场景需求,提高了运动安全性。

[0068] 本发明还提供了一种上述高动态止滑橡胶鞋底的制备方法,包括以下步骤:

[0069] S1:将稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶和极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂混炼,在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 下排胶出片;

[0070] S2:将步骤S1得到的混炼组分与除促进剂、硫磺以外的其它组分混炼均匀后,将得到的混炼组分与促进剂、硫磺继续混炼,出片;

[0071] S3:将得到的混炼片裁剪后,于鞋底模具内硫化,得到高动态止滑橡胶鞋底。

[0072] 在本发明中,所述硫化的温度为 $150\sim 180^\circ\text{C}$,优选为 $155\sim 175^\circ\text{C}$;所述硫化的时间为 $220\sim 260\text{ s}$,优选为 $225\sim 245\text{ s}$ 。

[0073] 在本发明中,最后加入促进剂和硫磺的原因是为了确保橡胶分子已经充分混合,避免结团,从而保证硫化效果的均匀性和有效性。

[0074] 在本发明的一些实施方案中,所述高动态止滑橡胶鞋底的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 混炼1:将稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶和极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂倒入密炼机内,启动密炼机,混炼8-10分钟,使基体橡胶与极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂充分混合,密炼机温度升至 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 时,倒出混合后的胶料;

[0076] 出片1:将混合后的胶料放入开炼机内,连续翻滚5-10次,并出成 $1\sim 2\text{ cm}$ 厚度的薄片,停放5~10小时,待用;

[0077] 混炼2:将停放5~10小时后的混合胶料再次倒入密炼机,并将除促进剂和交联剂硫磺以外的其它助剂一并倒入密炼机,混炼8-10分钟,密炼机温度升至 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 时,倒出混合后的胶料;

[0078] 出片2:将混合后的胶料倒入开炼机内,连续翻滚5-8次,并加入促进剂和交联剂硫磺,并出成 $0.5\sim 0.8\text{ cm}$ 厚的薄片;

[0079] 硫化:将 $0.5\sim 0.8\text{ cm}$ 厚的薄片裁剪成模具需要的大小,放入鞋底模具内,在 160°C

温度下,使用平板硫化机硫化220~260 s,取出硫化后的橡胶鞋底。

[0080] 本发明提供的上述制备方法,简单方便,便于实现产业化或工业化生产。

[0081] 为了进一步说明本发明,下面通过以下实施例进行详细说明。本发明以下实施例中所用的实验原料中,稀土顺丁橡胶:CB22,德国朗盛公司,顺式-1,4丁二烯含量为97 wt%,门尼粘度为63 (ML1+4@100°C);羧基丁腈橡胶,X146,德国朗盛公司,羧基含量为2 wt%,丙烯腈含量为32.5 wt%,门尼粘度为45 (ML1+4@100°C);氨基溶聚丁苯橡胶由中国石油化工研究院提供,氨基含量为2wt%,苯乙烯含量为30 wt%,门尼粘度为48 (ML1+4@100°C);氯醇橡胶:C55,日本大曹公司,门尼粘度为55 (ML1+4@100°C);活性羧基白炭黑:HB152,湖北汇富纳米材料股份有限公司;极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂:T-REZ HB103,日本ENEOS公司,甲基丙烯酸含量为12wt%, α -甲基苯乙烯含量为10wt%;平均分子量为580;软化油:石蜡油150N,山东助友润滑科技有限公司;氧化锌:ZnO 997,台翔公司;聚乙二醇:PEG 4000,江苏省海安石油化工厂;硬脂酸:印尼杜库达公司;抗氧化剂BHT:郑州德鑫化工实业有限公司;防老剂:SP-GR:广东杜巴新材料科技有限公司;微晶石蜡:RW-159,连云港锐巴化工有限公司;促进剂DM:蔚林新材料科技股份有限公司;促进剂D:蔚林新材料科技股份有限公司;促进剂TS:蔚林新材料科技股份有限公司;硫磺:S-80,东莞欧文新材料有限公司。

[0082] 实施例1~12

[0083] 本实施例1~12提供不同配方的橡胶鞋底,其具体配方如表1和表2所示:

[0084] 表1

组成	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数
稀土顺丁橡胶	50	50	50	50	50	50
羧基丁腈橡胶	20	20	20	20	20	20
氨基溶聚丁苯橡胶	15	15	15	15	15	15
氯醇橡胶	15	15	15	15	15	15
活性羧基白炭黑	35	35	35	35	35	35
极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂	5	6	7	8	9	10
软化油	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
聚乙二醇	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬脂酸	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
防老剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
抗氧化剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
微晶石蜡	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
氧化镁	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫磺	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
促进剂 D	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
促进剂 DM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂 TS	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075

[0085] 表2

[0086] 表2

组成	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数
稀土顺丁橡胶	40	60	60	60	60	60
羧基丁腈橡胶	20	20	15	10	15	15
氨基溶聚丁苯橡胶	20	10	15	15	20	5
氯醇橡胶	20	10	10	15	5	20
活性羧基白炭黑	30	40	40	40	40	40
极性芳香烃改性 脂环族氢化石油树脂	8	8	8	8	8	8
软化油	4.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
氧化锌	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
聚乙二醇	1.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
硬脂酸	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防老剂	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
抗氧化剂	0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
微晶石蜡	2.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
氧化镁	2.0	1.0	1.0	1.5	0.5	2.0
硫磺	3.0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
促进剂 D	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂 DM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂 TS	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0087] 具体制备方法如下：

[0089] (1) 混练1: 将基体橡胶(稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶和氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶)和极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂倒入密炼机内,启动密炼机,混炼9分钟,使橡胶与石油树脂充分混合,密炼机温度升至105℃时,倒出混合后的胶料。

[0090] (2) 出片1: 将混合后的胶料放入开炼机内,连续翻滚7次,并出成1 cm厚度的薄片,停放8小时,待用。

[0091] (3) 混练2: 将停放8小时后的混合胶料再次倒入密炼机,并将除促进剂和交联剂硫磺以外的其它助剂(包括:活性羧基白炭黑、软化油、氧化锌、聚乙二醇、硬脂酸、防老剂、抗氧化剂、微晶石蜡、氧化镁)一并倒入密炼机,混炼8分钟,密炼机温度升至105℃时,倒出混合后的胶料。

[0092] (4) 出片2: 将混合后的胶料倒入开炼机内,连续翻滚7次,并加入促进剂和交联剂硫磺,并出成0.5 cm厚的薄片。

[0093] (5) 硫化: 将0.5 cm厚的薄片裁剪成模具需要的大小,放入鞋底模具内,在160℃温度下,使用平板硫化机硫化240秒,取出硫化后的橡胶鞋底。

[0094] 对比例1~10

[0095] 本对比例1~10提供不同配方的橡胶鞋底,其具体配方如表3和表4所示:

[0096] 表3

[0097]

组成	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数
稀土顺丁橡胶	-	50	50	65	50
镍系顺丁橡胶	50	-	-	-	-
羧基丁腈橡胶	20	-	20	20	20
丁腈橡胶	-	20	-		-
氨基溶聚丁苯橡胶	15	15	-	15	-
溶聚丁苯橡胶	-	-	15		15
氯醇橡胶	15	15	15	0	15
活性羧基白炭黑	35	35	35	35	-
普通白炭黑	-	-	-	-	35
极性芳香烃改性 脂环族氯化石油树脂	8	8	8	8	8
软化油	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
聚乙二醇	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬脂酸	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
防老剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
抗氧化剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
微晶石蜡	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
氧化镁	1.5	1.5	1.5	0	1.5
硫磺	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
促进剂 D	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
促进剂 DM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂 TS	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075

[0098] 表4

组成	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	对比例 10
	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数	质量份数
稀土顺丁橡胶	50	50	50	50	50
羧基丁腈橡胶	20	20	20	20	20
氨基溶聚丁苯橡胶	15	15	15	15	15
氯醇橡胶	15	15	15	15	15
活性羧基白炭黑	35	35	35	35	35
极性芳香烃改性 脂环族氢化石油树脂	4	12	-	-	-
C5 石油树脂	-	-	8	-	-
C9 石油树脂	-	-	-	8	-
环戊二烯石油树脂	-	-	-	-	8
软化油	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
氧化锌	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
聚乙二醇	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硬脂酸	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
防老剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
抗氧化剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
微晶石蜡	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
氧化镁	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫磺	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
促进剂 D	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
促进剂 DM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
促进剂 TS	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075

[0099]

[0100] 具体制备方法参考实施例1~12。

[0101] 性能测试

[0102] 针对实施例1~12和对比例1~10得到的橡胶鞋底进行性能测试,其中,实施例1~12的测试方法和结果如表5所示,对比例1~10的测试方法和结果如表6所示:

[0103] 表5

[0104]

序号	检测项目	试验方法	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
1	密度 g/cm ³	DIN 53479	1.051	1.052	1.052	1.053	1.053	1.054	1.001	1.100	1.098	1.095	1.093	1.092
2	硬度 A	DIN 55305	58	58	59	59	59	60	57	61	62	63	61	63
3	DIN 耐磨 mm ³	GB/T 9867	57.2	54.5	52.9	51.0	50.1	49.7	59.2	46.2	475	48.9	47.0	49.5
4	动态湿滑	SATRA TM 144 2011	0.63	0.67	0.72	0.77	0.81	0.82	0.85	0.68	0.66	0.063	0.65	0.61
5	拉伸强度 MPa	DIN 53543	17.5	17.8	18.0	18.2	18.5	18.5	15.4	18.8	18.5	18.0	17.3	17.1
6	撕裂强度 N/mm	DIN 53543	35.2	37.3	39.5	40.6	41.2	41.5	30.5	44.2	43.8	42.5	43.0	46.5
7	耐臭氧	GB/T 7762-2003	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	5	4	4	4	4	5
8	耐黄变	HG/T 3689-2014	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	5	4	4	4.5	4	5

[0105] 表6

[0106]

序号	检测项目	试验方法	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	对比 例 5	对比 例 6	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9	对比 例 10
1	密度 g/cm ³	DIN 53479	1.055	1.052	1.053	1.065	1.054	1.051	1.054	1.049	1.048	1.050
2	硬度 A	DIN 55305	60	61	59	58	58	58	61	56	57	58
3	DIN 耐磨 mm ³	GB/T 9867	62.5	53.2	54.0	49.8	64.8	60.2	50.3	65.8	66.1	64.6
4	动态湿滑	SATRA TM 144 2011	0.45	0.55	0.58	0.71	0.53	0.58	0.77	0.57	0.54	0.56
5	拉伸强度 MPa	DIN 53543	17.9	16.2	17.5	16.8	14.2	17.2	17.7	14.2	14.7	15.2
6	撕裂强度 N/mm	DIN 53543	35.2	37.8	38.5	37.6	29.8	33.5	39.8	30.6	31.5	36.8
7	耐臭氧	GB/T 7762-2003	4	4	4	3	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
8	耐黄变	HG/T 3689-2014	4.5	4.5	4.5	3.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

[0107] 结论如下：

[0108] (1) 从实施例1~6与对比例6~7的对比数据可以看出：当极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂的添加量为4~10份时，橡胶鞋底的DIN耐磨性能和动态湿滑性能随着极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂的添加量增加而提升，当添加量为5份时，比添加量为4份时提升效果较为明显，但随着添加量增加到8~10份后对耐磨止滑性能的提升减缓。而当添加量到12份时，DIN耐磨和动态湿滑反而比添加量为10份时下降，这主要是因为：极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂中的极性羧基能够与氨基溶聚丁苯橡胶的氨基形成了坚固的酰胺键化学键、与氯醇橡胶的氯甲基之间形成了氯化酰的化学键以及与活性羧基白炭黑中的羧

基形成较强的共价键,从而有利于提升湿止滑性能和耐磨性能,但随着添加量超过10份后,过量的极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂在体系中不再产生化学键作用,而是游离在橡胶基体中,作为小分子的这部分石油树脂的力学性能弱,导致橡胶鞋底的止滑、耐磨、拉伸、撕裂等各项性能下降,因此极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂的添加量优选为5~10份。

[0109] (2) 从实施例4、7~12的对比数据可以看出:固定极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂的添加量为8份,调整稀土顺丁橡胶40~60份,羧基丁腈橡胶10~20份,氨基溶聚丁苯橡胶5~20份、氯醇橡胶5~20份,活性羧基白炭黑30~40份后均能够制备出密度 $1.0\sim 1.1\text{ g/cm}^3$ 、硬度 $60\pm 3\text{ A}$ 、动态止滑 ≥ 0.6 、DIN耐磨 $\leq 60\text{ mm}^3$ 、拉伸强度 $> 15\text{ MPa}$ 、直角撕裂强度 $\geq 30\text{ N/mm}$ 、耐黄变 ≥ 4 级、耐臭氧 ≥ 4 级等各项性能优异的橡胶鞋底。其中,随着稀土顺丁橡胶添加量越大,橡胶鞋底的耐磨越优异;羧基丁腈橡胶或氨基溶聚丁苯橡胶的添加量越大,则有利于提升橡胶鞋底的湿止滑和撕裂强度;氯醇橡胶的添加量越大,则耐臭氧、耐黄变性能更佳,拉伸强度和撕裂强度更强。

[0110] (3) 从对比例1与实施例4的对比数据可以看出:当将配方中的稀土顺丁橡胶替换为镍系顺丁橡胶后,耐磨性能和动态湿滑性能下降明显,这主要是因为稀土顺丁橡胶与普通顺丁橡胶相比具有更高的顺式结构含量使分子链具有高度立构规整结构,在耐磨、撕裂强度等方面优于传统镍系顺丁橡胶,而且不影响橡胶鞋底的止滑。因此本发明选用稀土顺丁橡胶来打造极致的耐磨性能。

[0111] (4) 从对比例2与实施例4的对比数据可以看出:当将配方中的羧基丁腈橡胶替换为丁腈橡胶后,动态湿滑性能下降明显,耐磨性、拉伸强度、撕裂强度等有轻微下降,这主要是因为羧基丁腈橡胶与普通的丁腈橡胶相比因为引入了极性的羧基,增大了橡胶基体的极性,具有更好的止滑性、同时亦较普通丁腈橡胶具有更高的耐磨性和撕裂强度。因此本发明选用羧基丁腈橡胶来提升湿止滑性能。

[0112] (5) 从对比例3与实施例4的对比数据可以看出:当将配方中的氨基溶聚丁苯橡胶替换为丁苯橡胶后,动态湿滑性能下降明显,耐磨性、拉伸强度、撕裂强度等有轻微下降,这主要是因为溶聚丁苯橡胶为非极性,与极性白炭黑的相容性差,通过氨基改性溶聚丁苯橡胶,提高了溶聚丁苯橡胶的极性,与白炭黑等共混时发现能够有效提高补强剂的分散,从而更好地提升了止滑、耐磨及其他力学性能。因此本发明选用氨基溶聚丁苯橡胶来提升湿止滑性能。

[0113] (6) 从对比例4与实施例4的对比数据可以看出:当去除配方中的氯醇橡胶后,耐臭氧和耐黄变性能急剧变差,这主要是因为氯醇橡胶主链以醚键-O-为主链,结构高度饱和,带有含庞大的氯甲基极性侧链,因此兼有饱和橡胶和极性橡胶的通性,较稀土顺丁橡胶、羧基丁腈橡胶和氨基溶聚丁苯橡胶等具有更好的耐黄变和耐臭氧特性。因此本发明选用耐磨止滑良好的氯醇橡胶来改善配方的耐黄变和耐臭氧性能。

[0114] (7) 从对比例5与实施例4的对比数据可以看出:当将配方中的活性羧基白炭黑替换为普通白炭黑后,耐磨性、湿滑性、拉伸强度、撕裂强度等有较大程度下降。这是因为经过甲基丙烯酸改性的白炭黑与极性羧基丁腈橡胶、氨基溶聚丁苯橡胶、氯醇橡胶等具有更好的相容性,且甲基丙烯酸的羧基与氨基溶聚丁苯橡胶的氨基形成了坚固的酰胺键化学键、与氯醇橡胶的氯甲基之间形成了氯化酰的化学键,与普通白炭黑相比其补强效果更为优异,不仅提高了橡胶鞋底的耐磨性、拉伸强度、撕裂强度,而且有利于提高橡胶的抗湿滑性。

因此本发明专利选用活性羧基白炭黑作为补强剂。

[0115] (8)从对比例8~10与实施例4的对比数据可以看出:当将配方中的极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂换成未改性的C5石油树脂、C9石油树脂或者环戊二烯石油树脂后,在同等添加量的情况下,耐磨性、湿滑性、拉伸强度、撕裂强度等均有较大程度下降。结果表明对脂环族双环戊二烯氢化石油树脂进行极性改性和芳香改性后,其具备了更强的粘合性和极性,粘合性有利于提升湿滑性能,极性有利于与配方中的极性橡胶和极性补强剂产生化学作用,从而在提高整体橡胶湿止滑性能的同时,还保持了优异的耐磨性能。

[0116] 因此本发明选用极性芳香烃改性脂环族氢化石油树脂来改善橡胶鞋底的湿止滑性能。

[0117] 所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。