



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109265843 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

(21) 申请号 201811062241.3

C08K 3/04 (2006.01)

(22) 申请日 2018.09.12

C08K 3/36 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 3/22 (2006.01)

申请公布号 CN 109265843 A

C08K 5/09 (2006.01)

A43B 13/04 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.01.25

(56) 对比文件

(73) 专利权人 浙江安宝乐科技有限公司

CN 201048609 Y, 2008.04.23

地址 325000 浙江省温州市瓯海经济开发

CN 108264694 A, 2018.07.10

区东方南路50号温州市国家大学科技

CN 201048609 Y, 2008.04.23

园孵化器8号楼5楼510-520室

CN 108264694 A, 2018.07.10

(72) 发明人 郑国超

CN 107759859 A, 2018.03.06

(74) 专利代理机构 浙江纳祺律师事务所 33257

CN 106117765 A, 2016.11.16

代理人 应毓婷

CN 107099067 A, 2017.08.29

CN 105482193 A, 2016.04.13

(51) Int. Cl.

CN 105694461 A, 2016.06.22

C08L 23/22 (2006.01)

CN 103756079 A, 2014.04.30

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 61/14 (2006.01)

C08L 93/04 (2006.01)

C08L 91/06 (2006.01)

C08K 13/02 (2006.01)

王博. 铈基化合物补强天然橡胶及其机理的研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2015, (第02期), B016-272.

审查员 井磊

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

安全止滑孕妇鞋

(57) 摘要

本发明公开了一种安全止滑孕妇鞋,所述安全止滑孕妇鞋包括耐磨止滑橡胶鞋底和鞋身。本发明安全止滑孕妇鞋具有强度高、止滑性能好、耐磨性能与加工性能优异等优点,鞋底的高度耐磨性配合本身的止滑材料,即使长时间穿着摩擦,也能有效止滑,不仅能够在于式地面或单一场景止滑,还可以实现多场景止滑,如在抛光砖、大理石、地面玻璃、钢板等光滑路面上均具有止滑效果,也适应更多种常见湿滑液体,如在食用油、水、洗洁精、沐浴露等造成的湿滑地面上具有止滑效果。

1. 一种安全止滑孕妇鞋,其特征在于,包括耐磨止滑橡胶鞋底和鞋身;

所述耐磨止滑橡胶鞋底的原料按质量份计,包括:丁基橡胶40-60份、顺丁橡胶30-70份、炭黑20-40份、白炭黑15-20份、萘烯酚醛树脂1-8份、异戊橡胶5-12份、松香1-8份、氧化锌2-10份、防老剂1-4份、增塑剂5-20份、促进剂1-4份、硬脂酸1-5份、石蜡油6-18份、硫磺1.5-4份、改性剂4-10份、耐磨剂3-9份;

所述耐磨剂由纳米碳化硅、纳米二氧化硅、改性氧化石墨烯按质量比(1-5):(1-5):(1-5)混合而成;

所述改性剂由氧化铝、改性氧化铈按质量比(1-5):(1-5)混合而成;

所述改性氧化铈的制备方法为:将氧化铈置于150-200℃干燥12-24 h,冷却至20-35℃后,加入水,所述氧化铈、水的质量体积比为1:(50-150)(g/mL),在20-90℃下搅拌均匀后,得到氧化铈粉体混合液;称取氧化铈质量2-7%的氧化铈改性剂,向氧化铈改性剂中加入无水乙醇,所述氧化铈改性剂、无水乙醇的质量体积比为1:(400-800)(g/mL),在20-90℃下搅拌均匀后,加入至上述氧化铈粉体混合液中,维持温度和转速不变,继续搅拌60-120 min,抽滤,将抽滤所得固体置于60-80℃下干燥12-28 h,即得;

所述氧化铈改性剂为十二烷基磺酸钠、月桂酸、硬脂酸中的一种或多种;

所述改性氧化石墨烯的制备方法为:向氧化石墨烯中加入水、无水乙醇,所述氧化石墨烯、水、无水乙醇的质量体积比为1:(4-7):(10-20)(g/mL/mL),超声波处理,调节pH至8-9,得到氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氧化石墨烯分散液质量0.2-0.6%的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,在20-30℃下搅拌均匀后,离心处理,去除上清液后再用水洗涤至中性,最后置于80-90℃下干燥1-10h,得到改性氧化石墨烯。

2. 如权利要求1所述安全止滑孕妇鞋,其特征在于,所述防老剂包括2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、N-苯基-1-萘胺、对二叔丁基苯酚、2-巯基苯并咪唑中的一种或多种;

所述增塑剂包括酞酸双(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二乙酯中的一种或多种;

所述促进剂包括N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺中的一种或多种。

3. 如权利要求1所述安全止滑孕妇鞋,其特征在于,所述白炭黑为改性白炭黑,其制备方法为:将双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物、无水乙醇、水混合,所述双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物、无水乙醇、水的质量比为1:(0.5-2.5):(3-6),在80-95℃下搅拌均匀后,得到混合液;向白炭黑中加入白炭黑质量20-60%的上述混合液,在80-95℃下搅拌均匀后,再置于60-80℃下干燥12-30h,即得。

4. 如权利要求1所述安全止滑孕妇鞋,其特征在于,所述耐磨止滑橡胶鞋底的制备方法包括下述步骤:

I. 称重:按质量份比例称取各原料;

II. 第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在80-100℃下混炼1-5min;接着投入炭黑、白炭黑,在90-110℃下混炼1-5min,过水冷却,得到第一段母炼胶;

III. 第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在80-100℃下塑炼1-5min,接着投入氧化锌、防老剂、增塑剂、硬脂酸、石蜡油,在90-110℃下混炼1-5min;接着投入改性剂、

耐磨剂,在100-120℃下混炼1-5min,过水冷却,得到第二段母炼胶;

IV.开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂、硫磺,在50-70℃下混炼5-15min,得到终炼胶;

V.硫化:将终炼胶置于20-35℃下停放20-36h后,加入鞋底模具中,置于150-180℃下硫化3-20min,得到所述耐磨止滑橡胶鞋底。

安全止滑孕妇鞋

技术领域

[0001] 本发明涉及鞋材领域,具体涉及安全止滑孕妇鞋。

背景技术

[0002] 我国是世界最大的鞋类产品制造和出口大国,鞋类产量占世界总产品的53%,出口占世界出口问题的60%以上,而广东的制鞋业居全国首位,止滑胶材料的开发及产业化应用,不仅填补了我国在该系列产品上的技术空白,使我国的鞋材制造行业紧跟世界的步伐,达到国际同类产品先进水平,而且也将提升我国鞋材制造业的质量水平,使我国的鞋材更具有国际竞争力。鞋底的止滑性直接影响鞋穿用时的舒适性和安全性。很多国家和地区已经把鞋底的止滑性列入到生产和进出口鞋质量检测的必检项目之一。鞋底止滑性的改善可以进一步提高鞋的质量。保证消费者穿着的安全性,有利于我国冲破鞋类进口国的重量贸易壁垒继续保持鞋类出口大国的地位,赢得高质量鞋类出口国的声誉。

[0003] 根据目前鞋类行业的研究现状来看,板鞋、注塑鞋等注塑鞋底重而硬,影响穿着舒适性,普通塑料的注塑鞋底的防滑性能较差;从基质橡胶来看,主要还是使用天然橡胶为主体材料进行止滑鞋体的制作。另外,现有技术中,部分鞋底起初有花纹条件下防滑性能好,但是鞋底磨损快,防滑性能很快下降。当人们走在冰雪路面、雨水路面、大理石地面等易滑路面(或光滑地面)时,若鞋底与路面(或地面)没有良好的抓着力和摩擦力,则鞋底与路面(或地面)易产生小距离乃至大距离的相对滑动,导致人们无防备性摔倒,使身体受到伤害。

[0004] 鞋的防滑性在于提高橡胶鞋底材料中中的填料配比,现有的防滑橡胶鞋底的防滑性能和耐磨性能无法达到有效统一,故亟待研制出一种高止滑耐磨橡胶鞋底材料。

发明内容

[0005] 针对上述现有技术中存在的不足,本发明提供了一种安全止滑孕妇鞋。

[0006] 一种安全止滑孕妇鞋,包括耐磨止滑橡胶鞋底和鞋身。

[0007] 所述耐磨止滑橡胶鞋底的原料包括:丁基橡胶、顺丁橡胶、炭黑、白炭黑或改性白炭黑、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香、氧化锌、防老剂、增塑剂、促进剂、硬脂酸、石蜡油、硫磺、改性剂、耐磨剂。

[0008] 具体地,所述耐磨止滑橡胶鞋底的原料按质量份计,包括:丁基橡胶40-60份、顺丁橡胶30-70份、炭黑20-40份、白炭黑或改性白炭黑15-20份、萘烯酚醛树脂1-8份、异戊橡胶5-12份、松香1-8份、氧化锌2-10份、防老剂1-4份、增塑剂5-20份、促进剂1-4份、硬脂酸1-5份、石蜡油6-18份、硫磺1.5-4份、改性剂4-10份、耐磨剂3-9份。

[0009] 优选地,所述耐磨止滑橡胶鞋底的原料按质量份计,包括:丁基橡胶40-60份、顺丁橡胶30-70份、炭黑20-40份、改性白炭黑15-20份、萘烯酚醛树脂1-8份、异戊橡胶5-12份、松香1-8份、氧化锌2-10份、防老剂1-4份、增塑剂5-20份、促进剂1-4份、硬脂酸1-5份、石蜡油6-18份、硫磺1.5-4份、改性剂4-10份、耐磨剂3-9份。

[0010] 所述防老剂包括2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、N-苯基-1-萘胺、对二叔

丁基苯酚、2-巯基苯并咪唑中的一种或多种。

[0011] 所述增塑剂包括酞酸双(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二乙酯中的一种或多种。

[0012] 所述促进剂包括N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺、N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺中的一种或多种。

[0013] 所述改性剂包括氧化铝、氧化铈、改性氧化铈中的一种或多种。

[0014] 优选地,所述改性剂由氧化铝、氧化铈按质量比(1-5):(1-5)混合而成。

[0015] 更优选地,所述改性剂由氧化铝、改性氧化铈按质量比(1-5):(1-5)混合而成。

[0016] 所述耐磨剂包括纳米碳化硅、纳米二氧化硅、改性氧化石墨烯中的一种或多种。

[0017] 优选地,所述耐磨剂由纳米碳化硅、纳米二氧化硅、改性氧化石墨烯按质量比(1-5):(1-5):(1-5)混合而成。

[0018] 所述改性氧化铈的制备方法为:将氧化铈置于150-200℃干燥12-24h,冷却至20-35℃后,加入水,所述氧化铈、水的质量体积比为1:(50-150)(g/mL),在20-90℃下搅拌均匀后,得到氧化铈粉体混合液;称取氧化铈质量2-7%的氧化铈改性剂,向氧化铈改性剂中加入无水乙醇,所述氧化铈改性剂、无水乙醇的质量体积比为1:(400-800)(g/mL),在20-90℃下搅拌均匀后,加入至上述氧化铈粉体混合液中,维持温度和转速不变,继续搅拌60-120min,抽滤,将抽滤所得固体置于60-80℃下干燥12-28h,即得;所述氧化铈改性剂为十二烷基磺酸钠、月桂酸、硬脂酸中的一种或多种。

[0019] 所述改性氧化石墨烯的制备方法为:向氧化石墨烯中加入水、无水乙醇,所述氧化石墨烯、水、无水乙醇的质量体积比为1:(4-7):(10-20)(g/mL/mL),超声波处理,调节pH至8-9,得到氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氧化石墨烯分散液质量0.2-0.6%的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,在20-30℃下搅拌均匀后,离心处理,去除上清液后再用水洗涤至中性,最后置于80-90℃下干燥1-10h,得到改性氧化石墨烯。

[0020] 所述改性白炭黑的制备方法为:将双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物、无水乙醇、水混合,所述双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物、无水乙醇、水的质量比为1:(0.5-2.5):(3-6),在80-95℃下搅拌均匀后,得到混合液;向白炭黑中加入白炭黑质量20-60%的上述混合液,在80-95℃下搅拌均匀后,再置于60-80℃下干燥12-30h,即得。

[0021] 所述耐磨止滑橡胶鞋底的制备方法,包括下述步骤:

[0022] I. 称重:按质量份比例称取各原料;

[0023] II. 第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在80-100℃下混炼1-5min;接着投入炭黑、白炭黑,在90-110℃下混炼1-5min,过水冷却,得到第一段母炼胶;

[0024] III. 第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在80-100℃下塑炼1-5min,接着投入氧化锌、防老剂、增塑剂、硬脂酸、石蜡油,在90-110℃下混炼1-5min;接着投入改性剂、耐磨剂,在100-120℃下混炼1-5min,过水冷却,得到第二段母炼胶;

[0025] IV. 开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂、硫磺,在50-70℃下混炼5-15min,得到终炼胶;

[0026] V. 硫化:将终炼胶置于20-35℃下停放20-36h后,加入鞋底模具中,置于150-180℃下硫化3-20min,得到所述耐磨止滑橡胶鞋底。

[0027] 由于采用了上述技术方案,本发明与现有技术相比具有如下有益效果:本发明耐磨止滑橡胶鞋底中添加了一定配比的改性剂和耐磨剂进行补强,大幅提高了材料的力学性能和耐磨性能,使改性的耐磨止滑橡胶鞋底具有优异的综合性能。本发明安全止滑孕妇鞋具有强度高、止滑性能好、耐磨性能与加工性能优异等优点,鞋底的高度耐磨性配合本身的止滑材料,即使长时间穿着摩擦,也能有效止滑,不仅能够在于式地面或单一场景止滑,还可以实现多场景止滑,如在抛光砖、大理石、地面玻璃、钢板等光滑路面上均具有止滑效果,也适应更多种常见湿滑液体,如在食用油、水、洗洁精、沐浴露等造成的湿滑地面上具有止滑效果。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施方式对本发明的上述发明内容作进一步的详细描述,但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例。

[0029] 实施例中各原料及设备介绍:

[0030] 丁基橡胶,型号为268,相对密度(25℃)为0.91,购自美国埃克森美孚公司。

[0031] 顺丁橡胶,型号为BR9000,相对密度(25℃)为0.90,购自上海多康实业有限公司。拉伸强度13.2MPa。

[0032] 炭黑,粒径为25nm,比表面积为180m²/g,工业级,购自上海晟浦信息科技发展有限公司。

[0033] 白炭黑,粒径为12nm,比表面积为200±30m²/g,工业级,购自上海晟浦信息科技发展有限公司。

[0034] 萜烯酚醛树脂,粘度(150℃)为1126mPa·s,相对密度(20℃)为0.91,型号803L,购自日本荒川化学工业株式。

[0035] 异戊橡胶,型号为IR2200,由异戊二烯制得的合成橡胶,顺式构型含量为92%-97%,购自上海三连实业有限公司。

[0036] 松香,CAS号:8050-09-7,牌号HY,购自山东豪耀新材料有限公司。

[0037] 氧化锌,粒径2000目,型号6000,购自灵寿县鹏源矿物粉体加工厂。

[0038] 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体,CAS号:26780-96-1,分子量为173.25,产品编号:P824729,购自上海麦克林生化科技有限公司。

[0039] 酞酸双(2-乙基己基)酯,CAS号:117-81-7,产品编号:D109648,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

[0040] N,N'-四甲基二硫双硫羰胺,CAS号:137-26-8,产品编号:M05833,购自上海迈瑞尔化学技术有限公司。

[0041] 硬脂酸,CAS号:57-11-4,产品编号为S108289,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

[0042] 石蜡油,CAS号:8042-47-5,相对密度为0.86-0.89,产品编号:P815707,购自上海麦克林生化科技有限公司。

[0043] 硫磺,工业级,购自广东省广州市金昌盛科技有限公司。

[0044] 氧化铝,粒径为100nm,货号为N0-0-005-1,购自上海乃欧纳米科技有限公司。

[0045] 氧化铈,粒径为20-50nm,购自阿拉丁试剂公司。

[0046] 纳米碳化硅,粒径50nm,型号SiCW-80,购自徐州捷创新材料科技有限公司。

[0047] 纳米二氧化硅,粒径为100nm,型号为M368452,购自西化仪(北京)科技有限公司。

[0048] 石墨,晶体粒径为0.01mm,购自青岛盛平石墨厂。

[0049] 氧化石墨烯的制备方法为:将石墨和混合酸按1:100(g/mL)的质量体积比混合得到混合物,所述混合酸是由98wt%浓硫酸和65wt%浓硝酸按9:3的体积比混合而成,将得到混合物置于4℃下以350r/min搅拌20min后,加入石墨质量6倍的高锰酸钾,保持温度和转速不变搅拌1h,升温至85℃,保温30min,加入混合物同等质量的去离子水,在85℃下继续保温30min后,加入混合物质量0.1倍的30wt%过氧化氢溶液,在85℃、350r/min条件下搅拌10min,抽滤,所得产物再依次用稀盐酸和去离子水进行洗涤,所述混合酸、稀盐酸、去离子水的体积比为1:1:1.5,将所得固体物质置于60℃下干燥12h,即得到氧化石墨;将氧化石墨与去离子水按0.5:1(g/mL)的质量体积比混合,置于50℃下超声1.5h,所述超声处理的超声功率为350W、超声频率为30kHz,抽滤,将得到的固体物质置于60℃下干燥12h,即得到氧化石墨烯。

[0050] γ -氨丙基三乙氧基硅烷,CAS号:919-30-2,产品编号:A10668,购自阿法埃莎(中国)化学有限公司。

[0051] 双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物,CAS号:254-896-5,分子量:538.95,产品编号:B803049,购自上海麦克林生化科技有限公司。

[0052] 混炼机为DR-160型开放式混炼机,购自扬州瑞优试验设备有限公司。

[0053] 超声设备为KQ-2500E型超声波清洗器,购自昆山禾创仪器有限公司。

[0054] 实施例1

[0055] 一种安全止滑孕妇鞋,包括耐磨止滑橡胶和鞋身。

[0056] 所述耐磨止滑橡胶鞋底由下述质量份原料制备而成:丁基橡胶50份、顺丁橡胶40份、炭黑20份、白炭黑18份、萘烯酚醛树脂5份、异戊橡胶7份、松香3份、氧化锌5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体1.5份、酞酸双(2-乙基己基)酯6份、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺2份、硬脂酸3份、石蜡油8份、硫磺2.5份、氧化铝3份、氧化铈3份、耐磨剂4.5份。

[0057] 所述耐磨剂由纳米碳化硅、纳米二氧化硅、改性氧化石墨烯按质量比1:1:1混合而成。

[0058] 所述改性氧化石墨烯的制备方法为:向氧化石墨烯中加入去离子水、无水乙醇,所述氧化石墨烯、去离子水、无水乙醇的质量体积比为1:5:11(g/mL/mL),在超声功率为350W、超声频率为30kHz的条件下超声波处理3h,加入三乙醇胺,调节pH为8,得到氧化石墨烯分散液;向氧化石墨烯分散液中加入氧化石墨烯分散液质量0.3%的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷,在25℃、150r/min的条件下搅拌8h,接着在25℃、4000r/min的条件下离心10min,去除上清液后再用蒸馏水洗涤至中性,置于85℃下干燥5h,得到改性氧化石墨烯。

[0059] 所述耐磨止滑橡胶鞋底,包括下述步骤:

[0060] I. 称重:按质量份比例称取各原料;

[0061] II. 第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入炭黑、白炭黑,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min,过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0062] III. 第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在90℃、螺杆转速为18r/min

的条件下塑炼2min,接着投入氧化锌、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、酞酸双(2-乙基己基)酯、硬脂酸、石蜡油,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入氧化铝、氧化铈、耐磨剂,在110℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼1min,过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0063] IV.开炼:向第二段母炼胶中加入N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、硫磺,在60℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼10min,得到终炼胶;

[0064] V.硫化:将终炼胶置于25℃下停放24h后,加入鞋底模具中,置于160℃下硫化4min,得到耐磨止滑橡胶鞋底。

[0065] 实施例2

[0066] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨剂由纳米碳化硅、纳米二氧化硅按质量比1:1混合而成。

[0067] 实施例3

[0068] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨剂由纳米二氧化硅、改性氧化石墨烯按质量比1:1混合而成。

[0069] 实施例4

[0070] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨剂由纳米碳化硅、改性氧化石墨烯按质量比1:1混合而成。

[0071] 实施例5

[0072] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨止滑橡胶鞋底由下述质量份原料制备而成:丁基橡胶50份、顺丁橡胶40份、炭黑20份、白炭黑18份、萘烯酚醛树脂5份、异戊橡胶7份、松香3份、氧化锌5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体1.5份、酞酸双(2-乙基己基)酯6份、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺2份、硬脂酸3份、石蜡油8份、硫磺2.5份、氧化铝6份、耐磨剂4.5份。

[0073] 所述耐磨止滑橡胶鞋底,包括下述步骤:

[0074] I.称重:按质量份比例称取各原料;

[0075] II.第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入炭黑、白炭黑,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min,过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0076] III.第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下塑炼2min,接着投入氧化锌、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、酞酸双(2-乙基己基)酯、硬脂酸、石蜡油,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入氧化铝、耐磨剂,在110℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼1min,过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0077] IV.开炼:向第二段母炼胶中加入N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、硫磺,在60℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼10min,得到终炼胶;

[0078] V.硫化:将终炼胶置于25℃下停放24h后,加入鞋底模具中,置于160℃下硫化4min,得到耐磨止滑橡胶鞋底。

[0079] 实施例6

[0080] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨止滑橡胶鞋底由下述质量份原料制

备而成:丁基橡胶50份、顺丁橡胶40份、炭黑20份、白炭黑18份、萘烯酚醛树脂5份、异戊橡胶7份、松香3份、氧化锌5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体1.5份、酞酸双(2-乙基己基)酯6份、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺2份、硬脂酸3份、石蜡油8份、硫磺2.5份、氧化铈6份、耐磨剂4.5份。

[0081] 所述耐磨止滑橡胶鞋底,包括下述步骤:

[0082] I. 称重:按质量份比例称取各原料;

[0083] II. 第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入炭黑、白炭黑,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min,过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0084] III. 第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下塑炼2min,接着投入氧化锌、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、酞酸双(2-乙基己基)酯、硬脂酸、石蜡油,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入氧化铈、耐磨剂,在110℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼1min,过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0085] IV. 开炼:向第二段母炼胶中加入N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、硫磺,在60℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼10min,得到终炼胶;

[0086] V. 硫化:将终炼胶置于25℃下停放24h后,加入鞋底模具中,置于160℃下硫化4min,得到耐磨止滑橡胶鞋底。

[0087] 实施例7

[0088] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨止滑橡胶鞋底由下述质量份原料制备而成:丁基橡胶50份、顺丁橡胶40份、炭黑20份、白炭黑18份、萘烯酚醛树脂5份、异戊橡胶7份、松香3份、氧化锌5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体1.5份、酞酸双(2-乙基己基)酯6份、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺2份、硬脂酸3份、石蜡油8份、硫磺2.5份、氧化铝3份、改性氧化铈3份、耐磨剂4.5份。

[0089] 所述改性氧化铈的制备方法为:将氧化铈置于200℃干燥24h,冷却至30℃后,加入蒸馏水,所述氧化铈、蒸馏水的质量体积比为1:100(g/mL),在70℃下以900r/min的转速下搅拌0.5h,得到氧化铈粉体混合液;称取氧化铈质量3%的氧化铈改性剂,向氧化铈改性剂中加入无水乙醇,所述氧化铈改性剂、无水乙醇的质量体积比为1:500(g/mL),在70℃下以900r/min的转速下搅拌0.5h,加入至上述氧化铈粉体混合液中,维持温度和转速不变,继续搅拌1.5h,抽滤,将抽滤所得固体置于80℃下干燥20h,即得;所述氧化铈改性剂由十二烷基磺酸钠、月桂酸、硬脂酸按质量比1:1:3混合而成。

[0090] 所述耐磨止滑橡胶鞋底,包括下述步骤:

[0091] I. 称重:按质量份比例称取各原料;

[0092] II. 第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入炭黑、白炭黑,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min,过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0093] III. 第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下塑炼2min,接着投入氧化锌、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、酞酸双(2-乙基己基)酯、硬脂酸、石蜡油,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入氧

化铝、改性氧化铈、耐磨剂,在110℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼1min,过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0094] IV.开炼:向第二段母炼胶中加入N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、硫磺,在60℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼10min,得到终炼胶;

[0095] V.硫化:将终炼胶置于25℃下停放24h后,加入鞋底模具中,置于160℃下硫化4min,得到耐磨止滑橡胶鞋底。

[0096] 实施例8

[0097] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨止滑橡胶鞋底由下述质量份原料制备而成:丁基橡胶50份、顺丁橡胶40份、炭黑20份、改性白炭黑18份、萘烯酚醛树脂5份、异戊橡胶7份、松香3份、氧化锌5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体1.5份、酞酸双(2-乙基己基)酯6份、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺2份、硬脂酸3份、石蜡油8份、硫磺2.5份、氧化铝3份、改性氧化铈3份、耐磨剂4.5份。

[0098] 所述改性氧化铈的制备方法为:将氧化铈置于200℃干燥24h,冷却至30℃后,加入蒸馏水,所述氧化铈、蒸馏水的质量体积比为1:100(g/mL),在70℃下以900r/min的转速下搅拌0.5h,得到氧化铈粉体混合液;称取氧化铈质量3%的氧化铈改性剂,向氧化铈改性剂中加入无水乙醇,所述氧化铈改性剂、无水乙醇的质量体积比为1:500(g/mL),在70℃下以900r/min的转速下搅拌0.5h,加入至上述氧化铈粉体混合液中,维持温度和转速不变,继续搅拌1.5h,抽滤,将抽滤所得固体置于80℃下干燥20h,即得;所述氧化铈改性剂由十二烷基磺酸钠、月桂酸、硬脂酸按质量比1:1:3混合而成。

[0099] 所述改性白炭黑的制备方法为:将双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物、无水乙醇、去离子水混合,所述双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物、无水乙醇、去离子水的质量比为1:1.5:4,在90℃、50r/min的条件下搅拌10min,得到混合液;向白炭黑中加入白炭黑质量30%的上述混合液,在90℃、50r/min的条件下搅拌25min,置于80℃下干燥20h,混匀后即得。

[0100] 所述耐磨止滑橡胶鞋底,包括下述步骤:

[0101] I.称重:按质量份比例称取各原料;

[0102] II.第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入炭黑、改性白炭黑,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min,过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0103] III.第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下塑炼2min,接着投入氧化锌、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、酞酸双(2-乙基己基)酯、硬脂酸、石蜡油,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入氧化铝、改性氧化铈、耐磨剂,在110℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼1min,过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0104] IV.开炼:向第二段母炼胶中加入N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、硫磺,在60℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼10min,得到终炼胶;

[0105] V.硫化:将终炼胶置于25℃下停放24h后,加入鞋底模具中,置于160℃下硫化4min,得到耐磨止滑橡胶鞋底。

[0106] 对比例1

[0107] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨止滑橡胶鞋底由下述质量份原料制备而成:丁基橡胶50份、顺丁橡胶40份、炭黑20份、白炭黑18份、萘烯酚醛树脂5份、异戊橡胶7份、松香3份、氧化锌5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体1.5份、酞酸双(2-乙基己基)酯6份、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺2份、硬脂酸3份、石蜡油8份、硫磺2.5份、氧化铝3份、氧化铈3份。

[0108] 所述耐磨止滑橡胶鞋底,包括下述步骤:

[0109] I. 称重:按质量份比例称取各原料;

[0110] II. 第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入炭黑、白炭黑,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min,过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0111] III. 第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下塑炼2min,接着投入氧化锌、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、酞酸双(2-乙基己基)酯、硬脂酸、石蜡油,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入氧化铝、氧化铈,在110℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼1min,过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0112] IV. 开炼:向第二段母炼胶中加入N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、硫磺,在60℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼10min,得到终炼胶;

[0113] V. 硫化:将终炼胶置于25℃下停放24h后,加入鞋底模具中,置于160℃下硫化4min,得到耐磨止滑橡胶鞋底。

[0114] 对比例2

[0115] 与实施例1基本相同,区别仅仅在于:所述耐磨止滑橡胶鞋底由下述质量份原料制备而成:丁基橡胶50份、顺丁橡胶40份、炭黑20份、白炭黑18份、萘烯酚醛树脂5份、异戊橡胶7份、松香3份、氧化锌5份、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体1.5份、酞酸双(2-乙基己基)酯6份、N,N'-四甲基二硫双硫羰胺2份、硬脂酸3份、石蜡油8份、硫磺2.5份、耐磨剂4.5份。

[0116] 所述耐磨止滑橡胶鞋底,包括下述步骤:

[0117] I. 称重:按质量份比例称取各原料;

[0118] II. 第一段密炼程序:向混炼机中投入丁基橡胶、顺丁橡胶、萘烯酚醛树脂、异戊橡胶、松香,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入炭黑、白炭黑,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min,过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0119] III. 第二段密炼程序:向混炼机中投入第一段母炼胶,在90℃、螺杆转速为18r/min的条件下塑炼2min,接着投入氧化锌、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体、酞酸双(2-乙基己基)酯、硬脂酸、石蜡油,在100℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼2min;接着投入耐磨剂,在110℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼1min,过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0120] IV. 开炼:向第二段母炼胶中加入N,N'-四甲基二硫双硫羰胺、硫磺,在60℃、螺杆转速为18r/min的条件下混炼10min,得到终炼胶;

[0121] V. 硫化:将终炼胶置于25℃下停放24h后,加入鞋底模具中,置于160℃下硫化4min,得到耐磨止滑橡胶鞋底。

[0122] 测试例1

[0123] 耐磨性能测试:参照国家标准《GB/T9867-2008硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定》中的方法对本发明耐磨止滑橡胶鞋底的耐磨性能进行测试,测试仪器为DIN旋转辊筒式磨耗试验机(出厂编号0218,电压220V,购自温州市诚志机电仪器设备有限公司制造的),具体测试结果见表1。

[0124] 表1:耐磨性能测试结果表

[0125]	样品	耐磨性/mm ³
	实施例1	107
	实施例2	125
	实施例3	121
	实施例4	123
	实施例5	118
	实施例6	117
	实施例7	93
	实施例8	80
	对比例1	150

[0126] 由测试结果可知,实施例1耐磨止滑橡胶鞋底中耐磨剂由纳米碳化硅、纳米二氧化硅、改性氧化石墨烯混合而成,其耐磨性能优于实施例2-4(纳米碳化硅、纳米二氧化硅、改性氧化石墨烯任意两种组合的交联剂)以及对比例1(未使用耐磨剂)。

[0127] 测试例2

[0128] 物理性能测试:按照国标《GB/T 528-1998硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》和《GB/T 529-1999硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》中的方法,对本发明耐磨止滑橡胶鞋底进行力学性能检测,测试仪器为拉力试验机(型号为HY-6004B,购自温州恒润检测仪器有限公司),具体测试结果见表2。

[0129] 表2:力学性能测试结果表

	样品	拉伸强度/MPa	撕裂强度/(kN·m ⁻¹)
[0130]	实施例 1	20.5	55.7
	实施例 2	18.2	51.3

[0131]

实施例 3	18.5	51.9
实施例 4	18.0	51.8
实施例 5	17.5	49.1
实施例 6	17.9	47.8
实施例 7	23.8	64.6
实施例 8	27.5	74.2
对比例 2	15.3	43.6

[0132] 由测试结果可知,实施例1耐磨止滑橡胶鞋底采用由氧化铝、氧化铈组合的改性剂,其力学性能优于实施例5-6(氧化铝、氧化铈任意一种)以及对比例2(未使用改性剂);实施例7中氧化铈由改性氧化铈代替,相对于实施例1而言,提高了耐磨止滑橡胶鞋底的力学性能;而实施例8进一步对白炭黑进行改性处理,所得耐磨止滑橡胶鞋底的力学性能得到进一步地改善。

[0133] 测试例3

[0134] 止滑效果测试:参照《GB/T 28287-2012足部防护鞋防滑性测试方法》中的方法对本发明耐磨止滑橡胶鞋底的止滑性能进行测定,其中实验条件:在温度22℃、相对湿度53%的实验环境下,对待测试样施加 (500 ± 25) N,试验速度 (0.3 ± 0.03) m/s,分别在干的压制陶瓷地板砖上测定干式摩擦系数;在 (0.5 ± 0.05) wt%十二烷基硫酸钠水溶液的压制陶瓷地板砖上测定湿式摩擦系数,结果见表3。

[0135] 表3:止滑性能测试结果表

[0136]

测试内容	本发明
干式摩擦系数	≥ 1.04
湿式摩擦系数	≥ 0.80

[0137] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明做任何形式上的限制,故凡依本发明专利构思所述的原理所做的等效或简单变化,均包括于本发明专利的保护范围内;本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离本发明的结构或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。