



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109135078 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

(21) 申请号 201811065838.3

C08K 13/06 (2006.01)

(22) 申请日 2018.09.13

C08K 9/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 9/02 (2006.01)

申请公布号 CN 109135078 A

C08K 9/06 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.01.04

C08K 3/04 (2006.01)

(73) 专利权人 浙江安宝乐科技有限公司

C08K 3/22 (2006.01)

地址 325000 浙江省温州市瓯海经济开发
区东方南路50号温州市国家大学科技
园孵化器8号楼5楼510-520室

C08K 5/09 (2006.01)

(72) 发明人 郑国超

(56) 对比文件

(74) 专利代理机构 浙江纳祺律师事务所 33257

CN 201048609 Y, 2008.04.23

代理人 应毓婷

CN 108264694 A, 2018.07.10

(51) Int. Cl.

CN 201048609 Y, 2008.04.23

C08L 23/22 (2006.01)

CN 108264694 A, 2018.07.10

C08L 9/00 (2006.01)

CN 104530500 A, 2015.04.22

C08L 45/00 (2006.01)

陈义中. 炭黑改性及其对丁苯橡胶复合材料
结构和性能影响的研究.《中国博士学位论文全
文数据库 工程科技I辑》.2017, (第02期), B016-
67.

C08L 93/04 (2006.01)

审查员 井磊

C08L 91/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

儿童止滑机能鞋

(57) 摘要

本发明公开了儿童止滑机能鞋。所述儿童止滑机能鞋,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。本发明所述儿童止滑机能鞋具有止滑、抑菌、透气的特点,鞋底用止滑橡胶材料软硬适中,安全舒适,适合儿童生长。不仅如此,本发明所述儿童止滑机能鞋区别于其他防滑鞋,只能在干式地面或单一场景止滑,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,更能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。此外,儿童止滑机能鞋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。

1. 儿童止滑机能鞋,其特征在于,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成;所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40~80重量份,顺丁橡胶20~60重量份,萜烯树脂1~8重量份,松香1~8重量份,氧化锌2~10重量份,硬脂酸0.5~5重量份,石蜡0.5~5重量份,改性炭黑20~80重量份,硅烷偶联剂1~3重量份,防老剂0.5~5重量份,增塑剂10~40重量份,促进剂1~5重量份,硫磺粉0.5~5重量份,咪唑类化合物0.5~2.5重量份;

所述改性炭黑为二氧化硅杂化改性炭黑,通过以下方法得到:将炭黑于100~105℃干燥12~24小时后,使用粉碎机以2000~3000转/分钟粉碎2~5分钟,获得粉碎后的炭黑;然后称取粉碎后的炭黑,加入表面活性剂0P-10和去离子水,室温下搅拌1~2小时,超声1~2小时;接着加入硅溶胶,室温下继续搅拌1~2小时,超声1~2小时;上述过程中粉碎后的炭黑、表面活性剂0P-10、去离子水、硅溶胶中含有的二氧化硅四者的质量比为(7~10):1:100:(0.5~2.5);最后放入70~80℃水浴锅中搅拌反应12~24小时;将获得的反应产物冷冻干燥除去其中的水分,然后在氮气气氛中于500~600℃灼烧1~2小时,自然冷却,获得二氧化硅杂化改性炭黑;

所述硅烷偶联剂为3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷;

所述咪唑类化合物为2-十一烷基咪唑和2-巯基-1-甲基咪唑由质量比1:1组成的混合物。

儿童止滑机能鞋

技术领域

[0001] 本发明涉及日用品技术领域,特别是涉及儿童止滑机能鞋。

背景技术

[0002] 从1820年Hancock发明炼胶机和1839年Goodyear发明硫化方法开始,橡胶工业至今已有一百多年的历史。橡胶材料具有其它任何材料所没有的独一无二的高弹性,被誉为具有战略地位的材料,也是国家重点工程建设和支柱工业发展不可或缺的基础材料。橡胶制品是交通运输、国防、农田水利、生活中的必需品,被认为是重要的战略物质。然而,除天然橡胶和氯丁橡胶等少数拉伸自补强橡胶外,绝大多数合成橡胶直接硫化后的基础性能,如模量、拉伸强度、撕裂强度、耐磨性、阻隔性、导电性、导热性等,均无法满足实际应用要求。

[0003] 由浙江奥康鞋业股份有限公司申请的专利(公开号CN 104530500A,公开日期2015-04-22)“一种防霉抗菌鞋用橡胶及其制备工艺”,涉及的鞋用橡胶配方为:天然橡胶100~150,丁苯橡胶50~70,填充剂20~50,氧化锌5~7,硬脂酸1~2,活性剂DEG6~9,防老剂SP0.8~1.2,促进剂CZ/NS0.8~1,促进剂TMTD/TS0.2~0.3,硫黄1.5~2。该鞋用橡胶具有较好的防霉、抗菌和防潮功能,且使用寿命延长。

[0004] 填料如炭黑、白炭黑等的加入,不仅能较好改善橡胶制品的物理机械性能,还能赋予其良好的耐磨性、耐热性、耐油性等多种性能,延长使用寿命,降低生产成本。然而,由于填料的表面性质与橡胶存在较大的差异,界面结合弱,容易导致橡胶基复合材料静态和动态性能下降;同时关于填料在橡胶基体中分散状态、界面结构和网络结构等对性能的影响也一直缺乏研究。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的在于提供一种儿童止滑机能鞋。

[0006] 本发明公开一种儿童止滑机能鞋,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0007] 作为本发明的技术方案之一,所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40~80重量份,顺丁橡胶20~60重量份,萜烯树脂1~8重量份,松香1~8重量份,氧化锌2~10重量份,硬脂酸0.5~5重量份,石蜡0.5~5重量份,炭黑或改性炭黑20~80重量份,防老剂0.5~5重量份,增塑剂10~40重量份,促进剂1~5重量份,硫磺粉0.5~5重量份。

[0008] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0009] (1) 称重:按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0010] (2) 第一段密炼程序:投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萜烯树脂,于85~95℃保持1~3分钟;接着投入炭黑或改性炭黑,于95~105℃保持1~3分钟;过水冷却,得到第一段母炼胶;

[0011] (3) 第二段密炼程序:投入第一段混炼胶,于85~95℃保持1~3分钟;投入松香、氧

化锌、硬脂酸、石蜡和增塑剂,于95~105℃保持1~3分钟;接着投入防老剂,于105~115℃保持0.5~1.5分钟;过水冷却,得到第二段母炼胶;

[0012] (4) 开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉,于80~90℃开炼8~10分钟,得到开炼均匀的混炼胶;

[0013] (5) 硫化:将混炼胶在室温干燥条件下停放24~36小时后,加入鞋底模具中于150~160℃硫化180~220秒,得到所述止滑橡胶鞋底。

[0014] 作为本发明的技术方案之二,所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40~80重量份,顺丁橡胶20~60重量份,萜烯树脂1~8重量份,松香1~8重量份,氧化锌2~10重量份,硬脂酸0.5~5重量份,石蜡0.5~5重量份,炭黑或改性炭黑20~80重量份,硅烷偶联剂1~3重量份,防老剂0.5~5重量份,增塑剂10~40重量份,促进剂1~5重量份,硫磺粉0.5~5重量份。

[0015] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0016] (1) 称重:按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0017] (2) 第一段密炼程序:投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萜烯树脂,于85~95℃保持1~3分钟;接着投入炭黑或改性炭黑,以及硅烷偶联剂,于95~105℃保持1~3分钟;过水冷却,得到第一段母炼胶;

[0018] (3) 第二段密炼程序:投入第一段混炼胶,于85~95℃保持1~3分钟;投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡和增塑剂,于95~105℃保持1~3分钟;接着投入防老剂,于105~115℃保持0.5~1.5分钟;过水冷却,得到第二段母炼胶;

[0019] (4) 开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉,于80~90℃开炼8~10分钟,得到开炼均匀的混炼胶;

[0020] (5) 硫化:将混炼胶在室温干燥条件下停放24~36小时后,加入鞋底模具中于150~160℃硫化180~220秒,得到所述止滑橡胶鞋底。

[0021] 所述改性炭黑为N-环己基马来酰亚胺改性炭黑,通过以下方法得到:将炭黑于100~105℃干燥12~24小时;然后将干燥后的炭黑与炭黑质量8~10%的N-环己基马来酰亚胺混合均匀,得到混合物;将混合物放入反应釜中,在170~190℃反应3~6小时,制得N-环己基马来酰亚胺改性炭黑。

[0022] N-环己基马来酰亚胺改性炭黑的原理是:炭黑表面六元炭环形成芳香结构中的共轭双烯,可以与活性的亲双烯体发生反应。N-环己基马来酰亚胺对炭黑进行改性,可以降低炭黑的表面能,减弱炭黑的聚集,进而达到补强橡胶复合材料的性能。该改性方法简单易行,不仅能与炭黑通过共价键产生强化作用,还无需后处理,不存在环境污染。

[0023] 所述改性炭黑为二氧化硅杂化改性炭黑,通过以下方法得到:将炭黑于100~105℃干燥12~24小时后,使用粉碎机以2000~3000转/分钟粉碎2~5分钟,获得粉碎后的炭黑;然后称取粉碎后的炭黑,加入表面活性剂OP-10和去离子水,室温下搅拌1~2小时,超声1~2小时;接着加入硅溶胶,室温下继续搅拌1~2小时,超声1~2小时;上述过程中粉碎后的炭黑、表面活性剂OP-10、去离子水、硅溶胶中含有的二氧化硅四者的质量比为(7~10):1:100:(0.5~2.5);最后放入70~80℃水浴锅中搅拌反应12~24小时;将获得的反应产物冷冻干燥除去其中的水分,然后在氮气气氛中于500~600℃灼烧1~2小时,自然冷却,获得二氧化硅杂化改性炭黑。

[0024] 二氧化硅杂化改性炭黑的原理是：炭黑和二氧化硅之间发生化学结合，二氧化硅有效地固定在炭黑表面。通过进一步引入硅烷偶联剂3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷后，能够有效地削弱填料网络。硅烷偶联剂一端与二氧化硅杂化改性炭黑表面固定的硅羟基发生化学结合；另外一端的硫代羧基参与橡胶分子链的硫化反应，实现了界面共价键的结合，促进了炭黑填料的均匀分散。

[0025] 作为本发明的技术方案之三，所述止滑橡胶材料的配方为：丁基橡胶40~80重量份，顺丁橡胶20~60重量份，萜烯树脂1~8重量份，松香1~8重量份，氧化锌2~10重量份，硬脂酸0.5~5重量份，石蜡0.5~5重量份，炭黑或改性炭黑20~80重量份，硅烷偶联剂1~3重量份，防老剂0.5~5重量份，增塑剂10~40重量份，促进剂1~5重量份，硫磺粉0.5~5重量份，咪唑类化合物0.5~2.5重量份。

[0026] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工：

[0027] (1) 称重：按照配方准确称重上述止滑橡胶材料；

[0028] (2) 第一段密炼程序：投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萜烯树脂，于85~95℃保持1~3分钟；接着投入炭黑或改性炭黑，以及硅烷偶联剂，于95~105℃保持1~3分钟；过水冷却，得到第一段母炼胶；

[0029] (3) 第二段密炼程序：投入第一段混炼胶，于85~95℃保持1~3分钟；投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡、增塑剂和咪唑类化合物，于95~105℃保持1~3分钟；接着投入防老剂，于105~115℃保持0.5~1.5分钟；过水冷却，得到第二段母炼胶；

[0030] (4) 开炼：向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉，于80~90℃开炼8~10分钟，得到开炼均匀的混炼胶；

[0031] (5) 硫化：将混炼胶在室温干燥条件下停放24~36小时后，加入鞋底模具中于150~160℃硫化180~220秒，得到所述止滑橡胶鞋底。

[0032] 咪唑基团上的两种氮原子与炭黑含氧官能团之间产生氢键相互作用，有效抑制了炭黑粒子的团聚及填料网络化效应；同时，改性炭黑表面的长链烷基或巯基分别能够与丁苯橡胶分子链发生物理缠结或巯烯化学接枝反应，从而显著加强橡胶与丁苯橡胶界面结合。

[0033] N-环己基马来酰亚胺改性炭黑采用固相法对炭黑进行了改性，有效降低了炭黑的表面能，削弱了填料网络，促进了炭黑的分散。但是，由于N-环己基马来酰亚胺与橡胶基体之间相互作用较弱，不能够显著加强炭黑粒子与橡胶基体的界面结合，导致改性后的炭黑也不能够更加显著地增强橡胶复合材料。

[0034] 利用咪唑官能团和炭黑表面含氧官能团之间存在者氢键相互作用，引入咪唑类化合物，有助于加强橡胶基体和炭黑填料之间的相互作用和促进炭黑在橡胶基体中的分散性，显著增强炭黑与橡胶基体间的界面结合，使得炭黑在基体中均匀分散。

[0035] 所述咪唑类化合物为2-十一烷基咪唑和/或2-巯基-1-甲基咪唑。优选地，所述咪唑类化合物为2-十一烷基咪唑和2-巯基-1-甲基咪唑由质量比1:1组成的混合物。

[0036] 选用两种带有不同官能团的咪唑化合物，即含长链烷基和巯基官能团的咪唑，分别利用长链烷基与橡胶大分子链的缠结作用以及巯基与橡胶大分子链的共价键结合，加强炭黑填料与橡胶基体的界面结合。

[0037] 优选地，所述硅烷偶联剂为3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷。

[0038] 本发明的另一目的在于提供一种鞋用止滑橡胶材料。

[0039] 所述鞋用止滑橡胶材料的配方为：丁基橡胶40~80重量份，顺丁橡胶20~60重量份，萘烯树脂1~8重量份，松香1~8重量份，氧化锌2~10重量份，硬脂酸0.5~5重量份，石蜡0.5~5重量份，炭黑或改性炭黑20~80重量份，防老剂0.5~5重量份，增塑剂10~40重量份，促进剂1~5重量份，硫磺粉0.5~5重量份。

[0040] 本发明所述儿童止滑机能鞋具有止滑、抑菌、透气的特点，鞋底用止滑橡胶材料软硬适中，安全舒适，适合儿童生长。不仅如此，本发明所述儿童止滑机能鞋区别于其他防滑鞋，只能在干式地面或单一场景止滑，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，更能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。此外，儿童止滑机能鞋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。

具体实施方式

[0041] 实施例中原料介绍如下：

[0042] 丁基橡胶，江阴久川化工科技有限公司提供，牌号1953。

[0043] 顺丁橡胶，上海正上化工科技有限公司提供，牌号BR9000。

[0044] 萘烯树脂，上海三连实业有限公司提供，牌号T100。

[0045] 松香，CAS号：8050-09-7。

[0046] 氧化锌，CAS号：1314-13-2。

[0047] 硬脂酸，CAS号：57-11-4。

[0048] 石蜡，CAS号：8002-74-2。

[0049] 炭黑，粒径为30~35nm，江苏苏州宝化炭黑有限公司提供。

[0050] 防老剂，具体采用质量比为5:1的2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体(CAS号：26780-96-1)、羟基亚乙基二膦酸(CAS号：3794-83-0)的混合物。

[0051] 增塑剂，具体采用酞酸双(2-乙基己基)酯，CAS号：117-81-7。

[0052] 促进剂，具体采用N,N-四甲基二硫双硫羰胺，CAS号：137-26-8。

[0053] 硫磺粉，工业级，广东省广州市金昌盛科技有限公司提供。

[0054] N-环己基马来酰亚胺，CAS号：1631-25-0。

[0055] 表面活性剂OP-10，CAS号：904129-6。

[0056] 硅溶胶，参考专利申请号201480032863.5的实施例一制备得到，具体方法为：在带搅拌机及冷凝器的3升的不锈钢制反应容器中装入水2237g和质量分数28%的氨水2.5g，通过油浴将容器内液温保持在80℃。接着，在搅拌下向该容器内经2小时连续地滴加供给261g硅酸四乙酯。该供给结束后，将容器内液温保持在80℃并持续1小时搅拌后，使液温上升90℃，在该温度下继续1小时搅拌而得到二氧化硅粒子的整粒液。接着，对该整粒液添加成为质量0.04%的量的二异丙胺后，使容器内的液体蒸发，使蒸气排出至容器外，由此浓缩至液温成为99℃为止。接着，将容器内的液体总量取出至容器外，将其利用旋转蒸发器在13.3kPa的减压下浓缩至250g，结果得到二氧化硅质量分数30%的二氧化硅溶胶。

[0057] 2-十一烷基咪唑，CAS号：16731-68-3。

[0058] 硅烷偶联剂，具体采用3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷。

[0059] 2-巯基-1-甲基咪唑, CAS号: 60-56-0。

[0060] 实施例1

[0061] 儿童止滑机能鞋, 包括止滑橡胶鞋底和鞋身, 所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0062] 所述止滑橡胶材料的配方为: 丁基橡胶40重量份, 顺丁橡胶40重量份, 萘烯树脂8重量份, 松香1重量份, 氧化锌6重量份, 硬脂酸5重量份, 石蜡0.5重量份, 炭黑50重量份, 防老剂5重量份, 增塑剂10重量份, 促进剂3重量份, 硫磺粉5重量份。

[0063] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0064] (1) 称重: 按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0065] (2) 第一段密炼程序: 投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萘烯树脂, 于90℃保持2分钟; 接着投入炭黑, 于100℃保持2分钟; 过水冷却至30℃, 得到第一段母炼胶;

[0066] (3) 第二段密炼程序: 投入第一段混炼胶, 于90℃保持2分钟; 投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡和增塑剂, 于100℃保持2分钟; 接着投入防老剂, 于110℃保持1分钟; 过水冷却至30℃, 得到第二段母炼胶;

[0067] (4) 开炼: 向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉, 于80℃开炼10分钟, 得到开炼均匀的混炼胶;

[0068] (5) 硫化: 将混炼胶在室温干燥条件下停放24小时后, 加入鞋底模具中于160℃硫化200秒, 得到所述止滑橡胶鞋底。

[0069] 实施例2

[0070] 儿童止滑机能鞋, 包括止滑橡胶鞋底和鞋身, 所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0071] 所述止滑橡胶材料的配方为: 丁基橡胶40重量份, 顺丁橡胶40重量份, 萘烯树脂8重量份, 松香1重量份, 氧化锌6重量份, 硬脂酸5重量份, 石蜡0.5重量份, 改性炭黑50重量份, 防老剂5重量份, 增塑剂10重量份, 促进剂3重量份, 硫磺粉5重量份。

[0072] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0073] (1) 称重: 按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0074] (2) 第一段密炼程序: 投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萘烯树脂, 于90℃保持2分钟; 接着投入改性炭黑, 于100℃保持2分钟; 过水冷却至30℃, 得到第一段母炼胶;

[0075] (3) 第二段密炼程序: 投入第一段混炼胶, 于90℃保持2分钟; 投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡和增塑剂, 于100℃保持2分钟; 接着投入防老剂, 于110℃保持1分钟; 过水冷却至30℃, 得到第二段母炼胶;

[0076] (4) 开炼: 向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉, 于80℃开炼10分钟, 得到开炼均匀的混炼胶;

[0077] (5) 硫化: 将混炼胶在室温干燥条件下停放24小时后, 加入鞋底模具中于160℃硫化200秒, 得到所述止滑橡胶鞋底。

[0078] 所述改性炭黑为N-环己基马来酰亚胺改性炭黑, 通过以下方法得到: 将炭黑于100℃干燥24小时; 然后将干燥后的炭黑与相对于炭黑质量8%的N-环己基马来酰亚胺混合均匀, 得到混合物; 将混合物放入反应釜中, 在180℃反应5小时, 制得N-环己基马来酰亚胺改性炭黑。

[0079] 实施例3

[0080] 儿童止滑机能鞋,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0081] 所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40重量份,顺丁橡胶40重量份,萘烯树脂8重量份,松香1重量份,氧化锌6重量份,硬脂酸5重量份,石蜡0.5重量份,改性炭黑50重量份,防老剂5重量份,增塑剂10重量份,促进剂3重量份,硫磺粉5重量份。

[0082] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0083] (1) 称重:按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0084] (2) 第一段密炼程序:投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萘烯树脂,于90℃保持2分钟;接着投入改性炭黑,于100℃保持2分钟;过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0085] (3) 第二段密炼程序:投入第一段混炼胶,于90℃保持2分钟;投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡和增塑剂,于100℃保持2分钟;接着投入防老剂,于110℃保持1分钟;过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0086] (4) 开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉,于80℃开炼10分钟,得到开炼均匀的混炼胶;

[0087] (5) 硫化:将混炼胶在室温干燥条件下停放24小时后,加入鞋底模具中于160℃硫化200秒,得到所述止滑橡胶鞋底。

[0088] 所述改性炭黑为二氧化硅杂化改性炭黑,通过以下方法得到:将炭黑于100℃干燥24小时后,使用粉碎机以2500转/分钟粉碎3分钟,获得粉碎后的炭黑;然后称取粉碎后的炭黑,加入表面活性剂OP-10和去离子水,室温下搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;接着加入硅溶胶,室温下继续搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;上述过程中粉碎后的炭黑、表面活性剂OP-10、去离子水、硅溶胶中含有的二氧化硅四者的质量比为8:1:100:2;最后放入80℃水浴锅中搅拌反应24小时;;将获得的反应产物冷冻干燥除去其中的水分,然后在氮气气氛中于500℃灼烧1小时,自然冷却至30℃,获得二氧化硅杂化改性炭黑。

[0089] 二氧化硅杂化改性炭黑制备过程中,所有搅拌转速设置为300转/分钟。

[0090] 实施例4

[0091] 儿童止滑机能鞋,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0092] 所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40重量份,顺丁橡胶40重量份,萘烯树脂8重量份,松香1重量份,氧化锌6重量份,硬脂酸5重量份,石蜡0.5重量份,改性炭黑50重量份,3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷3重量份,防老剂5重量份,增塑剂10重量份,促进剂3重量份,硫磺粉5重量份。

[0093] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0094] (1) 称重:按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0095] (2) 第一段密炼程序:投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萘烯树脂,于90℃保持2分钟;接着投入改性炭黑和3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷,于100℃保持2分钟;过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0096] (3) 第二段密炼程序:投入第一段混炼胶,于90℃保持2分钟;投入松香、氧化锌、硬

脂酸、石蜡和增塑剂,于100℃保持2分钟;接着投入防老剂,于110℃保持1分钟;过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0097] (4) 开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉,于80℃开炼10分钟,得到开炼均匀的混炼胶;

[0098] (5) 硫化:将混炼胶在室温干燥条件下停放24小时后,加入鞋底模具中于160℃硫化200秒,得到所述止滑橡胶鞋底。

[0099] 所述改性炭黑为二氧化硅杂化改性炭黑,通过以下方法得到:将炭黑于100℃干燥24小时后,使用粉碎机以2500转/分钟粉碎3分钟,获得粉碎后的炭黑;然后称取粉碎后的炭黑,加入表面活性剂OP-10和去离子水,室温下搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;接着加入硅溶胶,室温下继续搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;上述过程中粉碎后的炭黑、表面活性剂OP-10、去离子水、硅溶胶中含有的二氧化硅四者的质量比为8:1:100:2;最后放入80℃水浴锅中搅拌反应24小时,;将获得的反应产物冷冻干燥除去其中的水分,然后在氮气气氛中于500℃灼烧1小时,自然冷却至30℃,获得二氧化硅杂化改性炭黑。

[0100] 二氧化硅杂化改性炭黑制备过程中,所有搅拌转速设置为300转/分钟。

[0101] 实施例5

[0102] 儿童止滑机能鞋,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0103] 所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40重量份,顺丁橡胶40重量份,萜烯树脂8重量份,松香1重量份,氧化锌6重量份,硬脂酸5重量份,石蜡0.5重量份,改性炭黑50重量份,3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷3重量份,防老剂5重量份,增塑剂10重量份,促进剂3重量份,硫磺粉5重量份,2-十一烷基咪唑1重量份。

[0104] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0105] (1) 称重:按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0106] (2) 第一段密炼程序:投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萜烯树脂,于90℃保持2分钟;接着投入改性炭黑和3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷,于100℃保持2分钟;过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0107] (3) 第二段密炼程序:投入第一段混炼胶,于90℃保持2分钟;投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡、增塑剂和2-十一烷基咪唑,于100℃保持2分钟;接着投入防老剂,于110℃保持1分钟;过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0108] (4) 开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉,于80℃开炼10分钟,得到开炼均匀的混炼胶;

[0109] (5) 硫化:将混炼胶在室温干燥条件下停放24小时后,加入鞋底模具中于160℃硫化200秒,得到所述止滑橡胶鞋底。

[0110] 所述改性炭黑为二氧化硅杂化改性炭黑,通过以下方法得到:将炭黑于100℃干燥24小时后,使用粉碎机以2500转/分钟粉碎3分钟,获得粉碎后的炭黑;然后称取粉碎后的炭黑,加入表面活性剂OP-10和去离子水,室温下搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;接着加入硅溶胶,室温下继续搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;上述过程中粉碎后的炭黑、表面活性剂OP-10、去离子水、硅溶胶中含有的二氧化硅四者的质量

比为8:1:100:2;最后放入80℃水浴锅中搅拌反应24小时,;将获得的反应产物冷冻干燥除去其中的水分,然后在氮气气氛中于500℃灼烧1小时,自然冷却至30℃,获得二氧化硅杂化改性炭黑。

[0111] 二氧化硅杂化改性炭黑制备过程中,所有搅拌转速设置为300转/分钟。

[0112] 实施例6

[0113] 儿童止滑机能鞋,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0114] 所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40重量份,顺丁橡胶40重量份,萜烯树脂8重量份,松香1重量份,氧化锌6重量份,硬脂酸5重量份,石蜡0.5重量份,改性炭黑50重量份,3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷3重量份,防老剂5重量份,增塑剂10重量份,促进剂3重量份,硫磺粉5重量份,2-巯基-1-甲基咪唑1重量份。

[0115] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工:

[0116] (1) 称重:按照配方准确称重上述止滑橡胶材料;

[0117] (2) 第一段密炼程序:投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萜烯树脂,于90℃保持2分钟;接着投入改性炭黑和3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷,于100℃保持2分钟;过水冷却至30℃,得到第一段母炼胶;

[0118] (3) 第二段密炼程序:投入第一段混炼胶,于90℃保持2分钟;投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡、增塑剂和2-巯基-1-甲基咪唑,于100℃保持2分钟;接着投入防老剂,于110℃保持1分钟;过水冷却至30℃,得到第二段母炼胶;

[0119] (4) 开炼:向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉,于80℃开炼10分钟,得到开炼均匀的混炼胶;

[0120] (5) 硫化:将混炼胶在室温干燥条件下停放24小时后,加入鞋底模具中于160℃硫化200秒,得到所述止滑橡胶鞋底。

[0121] 所述改性炭黑为二氧化硅杂化改性炭黑,通过以下方法得到:将炭黑于100℃干燥24小时后,使用粉碎机以2500转/分钟粉碎3分钟,获得粉碎后的炭黑;然后称取粉碎后的炭黑,加入表面活性剂OP-10和去离子水,室温下搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;接着加入硅溶胶,室温下继续搅拌1小时,在超声功率300W的条件下超声1小时;上述过程中粉碎后的炭黑、表面活性剂OP-10、去离子水、硅溶胶中含有的二氧化硅四者的质量比为8:1:100:2;最后放入80℃水浴锅中搅拌反应24小时,;将获得的反应产物冷冻干燥除去其中的水分,然后在氮气气氛中于500℃灼烧1小时,自然冷却至30℃,获得二氧化硅杂化改性炭黑。

[0122] 二氧化硅杂化改性炭黑制备过程中,所有搅拌转速设置为300转/分钟。

[0123] 实施例7

[0124] 儿童止滑机能鞋,包括止滑橡胶鞋底和鞋身,所述止滑橡胶鞋底由止滑橡胶材料制备而成。

[0125] 所述止滑橡胶材料的配方为:丁基橡胶40重量份,顺丁橡胶40重量份,萜烯树脂8重量份,松香1重量份,氧化锌6重量份,硬脂酸5重量份,石蜡0.5重量份,改性炭黑50重量份,3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷3重量份,防老剂5重量份,增塑剂10重量份,促进剂3重量份,硫磺粉5重量份,2-十一烷基咪唑0.5重量份,2-巯基-1-甲基咪唑0.5重量份。

[0126] 所述止滑橡胶鞋底通过以下工艺进行加工：

[0127] (1) 称重：按照配方准确称重上述止滑橡胶材料；

[0128] (2) 第一段密炼程序：投入丁基橡胶、顺丁橡胶和萘烯树脂，于90℃保持2分钟；接着投入改性炭黑和3-辛酰基硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷，于100℃保持2分钟；过水冷却至30℃，得到第一段母炼胶；

[0129] (3) 第二段密炼程序：投入第一段混炼胶，于90℃保持2分钟；投入松香、氧化锌、硬脂酸、石蜡、增塑剂、2-十一烷基咪唑和2-巯基-1-甲基咪唑，于100℃保持2分钟；接着投入防老剂，于110℃保持1分钟；过水冷却至30℃，得到第二段母炼胶；

[0130] (4) 开炼：向第二段母炼胶中加入促进剂和硫磺粉，于80℃开炼10分钟，得到开炼均匀的混炼胶；

[0131] (5) 硫化：将混炼胶在室温干燥条件下停放24小时后，加入鞋底模具中于160℃硫化200秒，得到所述止滑橡胶鞋底。

[0132] 所述改性炭黑为二氧化硅杂化改性炭黑，通过以下方法得到：将炭黑于100℃干燥24小时后，使用粉碎机以2500转/分钟粉碎3分钟，获得粉碎后的炭黑；然后称取粉碎后的炭黑，加入表面活性剂OP-10和去离子水，室温下搅拌1小时，在超声功率300W的条件下超声1小时；接着加入硅溶胶，室温下继续搅拌1小时，在超声功率300W的条件下超声1小时；上述过程中粉碎后的炭黑、表面活性剂OP-10、去离子水、硅溶胶中含有的二氧化硅四者的质量比为8:1:100:2；最后放入80℃水浴锅中搅拌反应24小时，；将获得的反应产物冷冻干燥除去其中的水分，然后在氮气气氛中于500℃灼烧1小时，自然冷却至30℃，获得二氧化硅杂化改性炭黑。

[0133] 二氧化硅杂化改性炭黑制备过程中，所有搅拌转速设置为300转/分钟。

[0134] 效果例1

[0135] 对实施例1~7儿童止滑机能鞋进行抗菌性能检测。

[0136] 采用国标GB 21551.2-2010家用和类似用途电器的抗菌、除菌、净化功能抗菌材料的特殊要求的贴膜法进行抗菌检测。

[0137] 试片的制备：剪取 (50 ± 2) mm $\times$ (50 ± 2) mm的待测儿童止滑机能鞋作为实验试片。对照试片的材质为卫生级高密度聚乙烯，尺寸为 (50 ± 2) mm $\times$ (50 ± 2) mm。聚乙烯薄膜，厚度为0.05~0.1mm，尺寸为 (40 ± 2) mm $\times$ (40 ± 2) mm。液体培养基配置：称取牛肉膏5g，蛋白胨10g，氯化钠5g，置于1000mL的蒸馏水中，用0.1mol/L的NaOH溶液调节pH值为7.0~7.2，煮沸，待冷却后分装到蓝口瓶中，置于灭菌器中121℃灭菌20分钟。

[0138] 固体培养基的配置：称取蛋白胨10g，氯化钠5g，琼脂15g，牛肉膏5g置于1000mL的蒸馏水中。加热煮沸，用0.1mol/L的NaOH溶液调节pH值为7.0~7.2，待冷却后分装到蓝口瓶中，置于灭菌器中121℃灭菌20分钟。

[0139] 制备洗脱液：配置0.8%NaCl的生理盐水，加入生理盐水体积分数的1/1000的表面活性剂吐湿-80，然后用0.1mol/L的NaOH溶液和0.1mol/L的HCl溶液调节pH为7.0~7.2，煮沸，待冷却后分装到蓝口瓶中，置于灭菌器中121℃灭菌20分钟。

[0140] 菌种活化：将灭菌后的液体培养基倒入大试管中，倒入的体积不超过试管体积的1/3，冷却，用接种环从原始菌种处挑取一定量的实验菌，加入到液体培养基中，梯度稀释到菌液浓度为 6×10^5 cfu/mL~ 9×10^5 cfu/mL，塞上塞子。

[0141] 实验步骤:

[0142] S1将实验试片、对照试片、聚乙烯薄膜用体积分数70%的乙醇溶液浸泡,1分钟后取出,用无菌水冲洗,其他实验仪器用灭菌器于121℃灭菌20分钟。

[0143] S2把实验试片和对照试片置于已灭菌的平面皿中,分别取0.2mL已经配置好的菌液滴加到实验试片和对照试片上,每个实施例准备三个平行样。用镊子把聚乙烯薄膜贴到实验试片和对照试片上,保证菌液均匀分散在实验试片和对照试片上。做好编号,把平面皿放入37℃的恒温培养箱中,培养24小时。

[0144] S3培养24小时后,取出实验试片、对照试片和聚乙烯薄膜,分别用20mL洗脱液反复清洗,充分摇匀,将洗脱液进行梯度稀释,然后接种到固体培养基上。同样置于37℃的恒温培养箱中,培养24小时,取出,活菌计数。计算杀菌率。

[0145] 本实验采用大肠杆菌作为实验菌种,结果发现实施例1~7的儿童止滑机能鞋的杀菌率为96%~99%。说明本发明得到的儿童止滑机能鞋使用的止滑橡胶材料能够有效杀灭环境中存在的大肠杆菌。因此这种新型止滑橡胶材料能够抑制周围环境中的大部分细菌,能够很好地保护环境,抑制细菌的繁殖与传播。

[0146] 效果例2

[0147] 对实施例1~7儿童止滑机能鞋使用的止滑橡胶材料进行力学性能检测,采用温州恒润检测仪器有限公司提供的HY-6004B微电脑拉力试验机检测。

[0148] 拉伸性能按照国标GB/T-528-1998标准测定300%定伸应力,样条形状为哑铃型。

[0149] 撕裂性能按照国标GB/T-529-1998标准测定,样条形状为直角撕裂样条,拉力机的拉伸速率为50cm/min。

[0150] 硬度测定使用上海六棱仪器生产的LX-A型硬度计按照CB/T-531-1998标准测定。

[0151] 这些测试均在室温条件下进行。

[0152] 具体测试结果见表1。

[0153] 表1力学性能测试表

	300%定伸应力 (MPa)	撕裂强度 (kN/m)	硬度
实施例 1	11.0	51.9	53
实施例 2	11.2	54.8	55
[0154] 实施例 3	11.3	60.2	58
实施例 4	11.6	64.5	60
实施例 5	11.8	68.9	62
实施例 6	11.9	69.4	63
实施例 7	12.1	71.5	65

[0155] 效果例3

[0156] 对实施例1儿童止滑机能鞋进行止滑性能检测。

[0157] 检测环境:温度22℃、相对湿度53%。

[0158] 试验条件:在质量分数为 (0.5 ± 0.05) 的十二烷基硫酸钠水溶液的压制陶瓷地板上,对待测试样施加 (500 ± 25) N,试验速度 (0.3 ± 0.03) m/s。

[0159] 左侧鞋子的试验结果:后跟向前滑动摩擦系数为0.37,前掌向前滑动摩擦系数为0.57,水平向前滑动摩擦系数为0.54。

[0160] 右侧鞋子的试验结果:后跟向前滑动摩擦系数为0.32,前掌向前滑动摩擦系数为0.53,水平向前滑动摩擦系数为0.51。

[0161] 经测试,除了在标准指标上远超国家标准外,在标准以外的实际场景中止滑效果更佳。

[0162] 效果例4

[0163] 对实施例1~7儿童止滑机能鞋进行耐磨性能检测。

[0164] 测试仪器为温州市诚志机电仪器设备有限公司制造的DIN旋转辊筒式磨耗试验机,出厂编号0218,电压220V。按照国标GB/T1689-2006标准进行测定。

[0165] 具体测试结果见表2。

[0166] 表2耐磨性能测试表

[0167]

	耐磨指数
实施例1	119
实施例2	110
实施例3	103
实施例4	98
实施例5	92
实施例6	90
实施例7	88

[0168] 效果例5

[0169] 对实施例1~7儿童止滑机能鞋进行动态机械性能检测。

[0170] 采用TA公司的Q800动态热机械分析仪测定。选用拉伸模式,测试样条的尺寸为10mm×6mm×1mm,测试频率为1Hz,动态应变振幅为0.5%。样条在-100℃下恒温5分钟,然后以3℃/min的加热速率升温到100℃结束。

[0171] 通常来说,60℃处损耗因子 $\tan\delta$ 用于反映复合材料体系的滚动阻力。

[0172] 具体测试结果见表3。

[0173] 表3动态机械性能测试表

[0174]

	$\tan\delta$
实施例 1	0.180
实施例 2	0.164
实施例 3	0.155
实施例 4	0.147
实施例 5	0.139

[0175]

实施例 6	0.133
实施例 7	0.128

[0176] 从表3中可以看出,实施例2~7相较于实施例1, $\tan\delta$ 明显下降,即滚动阻力降低。而滚动阻力得降低,代表着抗湿滑性能的增加。其原因可能是橡胶网络的强度发生改变,以及填料在橡胶基体中优良的分散状态及其与橡胶基体更强的界面相互作用。

[0177] 应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为了清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。