

制鞋新材料

● [苏] A.C. 什瓦尔茨 / E.Φ. 康德拉季科夫

编 著

● 张 增 韶 / 刘 漱 芬 / 陈 兰 芬

译

• 轻 工 业 出 版 社 •

制鞋新材料

A. C. 什瓦尔茨
[苏] E. Ф. 康德拉季科夫 编著
张增韶 刘漱芬 陈兰芬 译

轻工业出版社

简 介

本书叙述了目前在制鞋工业中使用的新材料及
其生产方法,主要工艺和穿着性能,以及有关这些
材料的应用情况。

本书可供制鞋工业科研、工程技术人员和大专
院校师生参考。

A. C. ШВАРЦ, Е. Ф. КОНДРАТЬКОВ

Современные материалы и их применение
в обувном производстве

本书根据苏联轻工业出版社莫斯科1978年版译出

制 鞋 新 材 料

A. C. 什瓦尔茨
【苏】 E. Ф. 康德拉季科夫 编著

张增韶 刘漱芬 陈兰芬 译

轻工业出版社出版
(北京阜成路3号)

北京印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张: 8¹/₃₂ 字数: 177千字

1983年10月 第一版第一次印刷

印数: 1—4; 500 定价: 0.93元

统一书号: 15042·1780

目 录

第一章 底革	(1)
一、弹性底革	(1)
二、耐热边胶革	(8)
三、铬鞣革	(10)
四、经过辐射-化学处理的底革	(16)
第二章 鞋面革	(18)
一、铬鞣革	(18)
二、猪鞋面革	(23)
三、用聚合物水分散体浸渍的铬鞣革	(35)
四、双氰胺树脂填充的铬鞣革	(38)
五、用最新方法整饰的面革	(41)
六、采用合成涂料的漆革	(45)
七、皮革的憎水处理	(48)
第三章 合成弹性体鞋底材料	(50)
一、微孔橡胶	(51)
二、耐热的纤维补强微孔橡胶	(53)
三、高苯乙烯橡胶	(55)
四、硫化橡胶	(56)
五、底用聚氯乙烯塑料	(69)
六、胶原-橡胶体系	(70)
七、高附着性的底用类革橡胶	(71)

八、表面活性剂及其它添加剂对胶底性能的影响	(74)
-----------------------------	------

第四章 以氨基甲酸乙酯为基础材料的合成 鞋底材料 (77)

一、聚氨酯的基本情况	(77)
二、浇注型聚氨酯的制取及应用	(79)
三、混炼型聚氨酯弹性体	(91)
四、聚氨酯的水解	(96)
五、低燃性聚氨酯	(102)
六、低聚物为基础材料的聚氨酯弹性体	(102)

第五章 用于鞋底的热塑橡胶 (105)

一、热塑橡胶的结构	(105)
二、热塑橡胶的性能	(107)
三、热塑橡胶的类别	(109)
四、热塑橡胶的应用	(112)
五、高分子添加剂对丁二烯苯乙烯热塑橡胶 DCT-30的影响	(119)
六、用聚氯乙烯改性的丁苯热塑橡胶DCT-30 的环氧化	(122)
七、热塑橡胶的多次混炼加工	(124)

第六章 人造的和合成的鞋面革 (127)

一、人造革	(127)
二、鞋面合成革的生产流程	(132)
三、合成革及其底基的分类	(135)

四、织物补强的无纺底基合成革	(137)
五、无织物补强的合成革	(140)
六、无底基合成革	(147)
七、合成革的结构和主要性能	(149)
八、合成革的优缺点	(159)
九、对于合成革的最主要的要求	(160)
十、合成革与人造革保管上的特点	(161)
十一、测定鞋帮卫生性能和舒适性综合指标的 数学方法	(162)

第七章 人造的和合成的鞋里革 (165)

一、鞋里的作用	(165)
二、鞋里革的基本性能	(166)
三、对鞋里革的基本要求	(168)
四、合成鞋里革生产方面的一些数据	(169)
五、苏制鞋里革	(170)
六、其他国家的鞋里革	(174)

第八章 用合成革和人造革作鞋面的特殊技 术 (181)

一、用合成革做鞋面的某些设计特点	(182)
二、裁断	(182)
三、鞋帮部件加工	(183)
四、用合成线装配帮面	(184)
五、利用高频电流装配帮面	(184)
六、鞋帮绷楦前的准备	(191)
七、胶粘绷楦	(192)

八、鞋底盘的准备	(193)
九、整饰	(194)
十、拉绳绷植	(195)

第九章 鞋用纺织新材料 (197)

一、鞋面织物	(197)
二、鞋用无纺材料	(205)
三、家用鞋针织布	(216)
四、编织材料	(217)

第十章 内部和中间部件用材料 (218)

一、内底材料	(218)
二、主跟材料	(222)
三、热塑性内包头材料	(226)
四、对热塑性主跟和内包头材料的一般要求	(229)
五、鞋跟材料	(230)
六、掌面材料	(233)
七、勾心和垫心材料	(234)

参考文献 (238)

第 一 章

底 革

在制鞋工业中，化学制底法的普遍推广代替了机械制底法，木钉法、U形钉法和螺钉法已彻底淘汰，钉钉法显著减少，线缝法减少了一部分。制底方法的改变促使皮革鞋底材料作相应的改变。鉴于已有相当多的技术文献对线缝法所用皮革材料作了阐述，故本章中对此不作讨论，而仅介绍胶粘鞋、沿条鞋、软帮鞋和双缝鞋所用的浅色弹性底革，以及不同鞣法的铬鞣革，同时也对作高温硫化鞋内底用的耐热边胶革进行了探讨。由于许多化学制底法作的鞋可用“捷克松”(ТЕКСОН)材料作内底，故边胶内底革的需要量急剧下降。化学制底法的普遍采用，大大减少了对天然革的需求。因此，有可能将重磅原料皮分割制成鞋面革⁽¹⁾。

在本章结尾还探讨了一个极其现实，而且具有长远意义的问题，即如何提高底革（尤其边胶革）的耐磨性和面积得革率，以及如何通过对原料皮和坯革进行辐射-化学处理以降低其吸水量。

一、弹性底革

用弹性底革制作的靴鞋穿着轻便舒适，而且比用同法鞣制的板硬而无弹性的底革耐磨。

列宁格勒“拉季谢夫”制革厂与列宁格勒轻工业工艺设计局、“快步”制鞋厂及第二“无产阶级的胜利”工厂一起，

共同制定了能最大限度地利用合成鞣剂来生产浅色弹性底革的方法。在选择最佳工艺参数过程中，曾检验了自浸水浸灰起到整饰止的所有能使操作简便的因素。

按新法鞣制的几批弹性底革和内底革的试验革，柔软性（32~46牛顿，而日用鞋的标准为46~60牛顿）和工艺性均较高，外观好。用这种革制作的鞋底部件（沿条鞋的外底和内底）也具有弹性。

生产浅色弹性底革的困难，在于每道工序，即使稍微偏离所规定的操作条件（例如：浸灰周期延长，铬鞣中氧化铬的用量哪怕只高于裸皮重量的0.9%，或含油量仅提高1~2%），成革的边胶部位就会出现皱纹和松面。

下面简要地介绍浅色弹性底革的鞣制方法^[2]。原料皮可采用盐湿母牛皮或重23~27公斤的鲜皮，也可采用马后身皮，少油脂的和不松软的进口皮。

原料皮在转动设备中进行快速浸水-浸灰操作，加催化剂（酚亚硫酸钠和亚硫酸钠）使生皮浸透，液温26~30℃。

当硫化钠开始浓度为0.6~0.8克/升和氢氧化钙15~18克/升时进行浸灰，时间36~48小时（苏联皮）。裸皮用硫酸铵彻底脱灰。

采用普通法或快速法浸酸。盐处理时硫酸铵用量为裸皮重量的8%；或硫酸铵用量减为4%，另加裸皮重0.3%的硫酸。溶液pH值为6.5~7，时间6~8小时。

铬鞣按以下三种鞣制方案之一进行：

方案I——普通鞣。氧化铬用量0.6~0.8%，再进行盐处理，氧化铬用量为裸皮重量的0.5%，碱度5~10%，时间10~14小时。

方案II——非植物鞣。按乌克兰皮革工业科学研究所的

方法进行。

方案Ⅱ——铬盐与合成鞣剂结合鞣。氧化铬用量为裸皮重的0.6~0.8%，CΠC合成鞣剂或3号合成鞣剂3~4%。

鞣制在转动设备中进行（在转鼓中按两阶段鞣法进行，在螺旋设备中按逆流多阶段鞣法进行），鞣质用量为裸皮重的27~28%。其他参数如下：

	开始阶段	最终阶段
溶液温度	26~30℃	34~36℃
液比（两阶段鞣）	1.6	1.8
pH值	5.0~5.2	4.6~4.8
鞣制时间（小时）	12~24	60~72

以上数据说明：制作弹性底革的坯革时，必须采用较普通鞣法更为温和的鞣制条件，鞣料的数量和质量也具有决定意义。根据列宁格勒“拉季谢夫”制革厂的经验，规定了鞣制浅色弹性底革时植物鞣剂和合成鞣剂用量的最佳比例范围（表1）。

非植物鞣最好按以下两种方案进行^[3, 4]。

方案Ⅰ（乌克兰制革制鞋工业科学研究所法）——从转鼓中倒去一半浸酸液，在温度28~30℃时加铬-合成鞣剂废液（含氧化铬0.5%，合成鞣剂7%），处理时间18~20小时。然后，将皮革浸入新配制的，温度40~42℃，含鞣质27~28%（裸皮重）的铝-合成鞣剂溶液中。在鞣制开始后4小时的第二阶段，加8%铝矾，再过24小时加0.6%乌洛托品。第二阶段整个处理周期为65~68小时。

方案Ⅱ（莫吉廖夫制革厂法）——用于鞣制边胶内底革。该法为一步鞣制，但先用铬-合成鞣剂预鞣，主鞣时鞣料用量为24~26%，液比1.3~1.5，开始pH值为5~5.5，温度42~45℃。24小时后在溶液中加6%铝矾，鞣制结束前12小

时加0.5%乌洛托品，鞣制周期60~72小时。

鞣制结束后用30~35℃温水洗去革上残留鞣料，必要时坯革用弱草酸溶液或用硫酸化的2~3%的硫代硫酸钠溶液（裸皮重之0.3%）漂洗。坯革经压力机挤水，并在转鼓中加油和填充，然后送往整理工段。

表 1 混合鞣剂中各组分占鞣质总量的%

鞣 剂	各种制鞋法所用的皮革			
	沿条法	胶 粘 法		
		方案 I	方 案 II	方 案 III
植物鞣剂	不小于 60	不小于 60	不小于50~60	—
合成鞣剂	不大于 40	不大于 40	不大于40~50	不大于100
栲树鞣剂	25~30	25~30	0~10	—
柳树鞣剂	20~30	20~30	0~50	—
云杉鞣剂	5~10	5~10	—	—
CIIC或3号合成鞣剂	0~10	0~10	0~50	0~70
12号合成鞣剂	15~20	15~20	15~20	0~20
1号BHC合成鞣剂	0~10	0~10	0~10	—
2号合成鞣剂	0~5	0~5	0~20	0~50
ΦB-2号合成鞣剂	0~20	0~20	0~20	0~20
5号合成鞣剂	15~20	15~20	15~20	15~20

建议采用表 2 中介绍的混合加脂剂。

螺钉结合鞋的底革加脂时，混合加脂剂用量为1~1.5%，沿条鞋和胶粘鞋的底革为2~3%，边胶革为3~3.5%。

填充后坯革伸展两次，其间可挂晾片刻，然后用纸板遮住皮心，在温度不高的隧道式干燥机中干燥。

干燥后坯革进行回潮，并在不大的压力下滚软。

表 3 中列出了胶粘鞋弹性底革的分析数据。

近年来对胶粘鞋和线缝鞋的浅色弹性底革的原有生产方

表 2

混合加脂剂的组分%

组 分	方案 I	方案 II	方案 III	方案 IV	方案 V
合成油脂	90	60	50~80	—	50
工业油脂 (牛油, 肉膜油)	—	15	—~30	30	—
鱼 油	—	10	0~20	45	—
碘化鱼油, 皮革用油糊					
或捷格林油 (дегрин)	10~20	15	15~20	25	—
日拉莫尔油 (жиромол)	—	—	0~30	—	50
合成脂肪酸	—	—	0~30	—	—

表 3 胶粘鞋弹性底革物理-机械性能试验结果

(按ГОСТ 1010-63和“拉季谢夫”制革厂数据)

指 标	ГОСТ 1010-63	制 革 厂 数 据
取样时水分 (%)	不大于 16	不大于 14.9
氧化铬含量 (%)	0.6~1.2	0.8
含 油 量 (%)	不大于 5	不大于 4.5
水溶物总含量 (%)	不大于 20	不大于 18
鞣制系数 (%)	不小于 60	不小于 72.5
氯化钾提出物pH值	3.5~5	4.3
2小时的吸水量 (%)	不大于 60	不大于 59
抗张强度 (兆帕)	不低于 20	不小于 25
干态耐磨强度, 圆盘每 分钟转动次数	不小于 150	不小于 282
弹性模数 (兆帕)	60~100	71

法作了修正和改进, 同时开展了关于阐明合成鞣剂与胶原相互作用的机理, 以及胶原与合成鞣剂活性基之间的联结特点的研究^[4]。

众所周知，鞣制效果取决于胶原结构单元在鞣料作用下进一步联结得如何（这种关系在提高收缩温度和抗压变形强度时表现也很明显）。由于产生毛细管压力，裸皮和鞣制后的皮革在干燥时要经受这种变形。但在皮革鞣制过程中，由于使用了大量合成鞣剂（用将苯酚及其衍生物磺化的方法制得，以保证其水溶性），使革中的蛋白链和多肽链很快被破坏，致使革的耐磨性下降，耐湿热稳定性丧失等等。

长期以来，都认为鞣料中合成鞣剂的最适宜含量是40~50%，若要进一步提高含量，必须用某种方法来消除合成鞣剂中的磺酸对皮革产生的不利影响。不久前曾发明两种这样的方法。其一是：铬鞣坯革用亚硫酸盐纸浆废液浸膏与尿素及甲醛缩合物混合料进行鞣制。这一方法是捷克首创的。

第二种方法是乌克兰制革制鞋工业科学研究所制定的铬-铝-合成鞣剂结合鞣^[5, 6]。这两种方法本质上虽互不相同，但原理一样。在两种方法中，合成鞣剂的磺酸基均不对皮革胶原产生破坏作用，因大部分磺酸基被皮革的非蛋白组分所保护（在第一种方法中被脲的氨基所封闭，在第二种方法中被铝铬络合物所封闭）。

第二种方法所采用的铝-合成鞣剂混合料鞣性很好，不少制革厂按第二种方法制定了鞣制方案，在鞣料含有最大量的合成鞣剂的情况下，均取得了较好效果。

同时也证明，从铝络合物与磺酸基的配位角度来看，采用亚硫酸盐纸浆废液浸膏类合成鞣剂，或采用CΠC型合成鞣剂效果最好。因为这类合成鞣剂的磺酸基在铬和铝络合物中的配位要比以酚、萘等为基料制成的合成鞣剂的磺酸基牢固。

如前所述，在鞣制胶粘鞋和线缝鞋底革的鞣料中有40~60%为植物鞣质，60~40%为合成鞣质或是非植物鞣质的其

它鞣质。在这种情况下,采用何种合成鞣剂十分重要,因鞣剂不仅关系到成革的外观(较浅或较深),而且关系到外底粘合的质量。

应该指出:列宁格勒轻工业工艺设计与第二“无产阶级的胜利”工厂的中心试验室共同协作进行的旨在消除气泡(膨胀)的研究是很有意义的(往不同鞣法的底革的起毛外底上涂刷纳依里特胶时,胶膜表面出现这种气泡)。实验室多次检验清楚表明:用含25%以上的212号合成鞣剂的鞣料鞣制的底革试片中,大都发现有小气泡(膨胀)。皮革外底胶膜上的这类气泡会使外底与鞋的粘合强度降低。试验表明:降低纳依里特胶的粘稠度或用溶剂预先将外底加工面润湿,能明显减少气泡数量。消除气泡的最好方法是往纳依里特胶中加入占胶重0.5%的12号粉状合成鞣剂。这种合成鞣剂是页岩焦油酚类与甲醛的缩合产物。看来,加入胶粘剂的合成鞣剂粉末与皮革成分中的鞣剂有亲合力。它们与鞣剂相互作用,有助于溶剂从胶粘剂的薄膜中正常排出,膜片上就不会形成气泡。根据试验结果,研究人员建议在粘合皮革外底时,在纳依里特胶中加入占胶重0.5~1%的12号粉状合成鞣剂,并仔细搅拌均匀。

乌克兰制革制鞋工业科学研究所以及乌克兰许多制革厂制定了用非植物鞣质与铝盐和铬盐相结合的方法鞣制弹性底革的方案^[6,7]。方案中规定,各主要过程要广泛采用多段(6~8段)直流螺旋状设备。当用裸皮重量15%(按鞣质计算)的合成鞣剂鞣革时,往螺旋状设备中分两次(3%和2%)加入铝矾,然后再加裸皮重量0.5%(碱度40~45%)铬浸膏(按 Cr_2O_3 计)。鞣制开始后20~24小时,加裸皮重1~1.2%水玻璃(按 SiO_2 计)。

鞣制中也可不加水玻璃，但这时合成鞣剂的用量须增至裸皮重量的18%。总鞣制周期为48~60小时。

鞣毕静置10~20小时，然后进行挤水，使坯革湿度达到45~50%。在加脂转鼓中进行加油，再用镁盐和糖浆填充，用KMY试剂（4.5~5%，以尿素计）处理。

乌克兰制革制鞋工业科学研究所对试验底革与正常底革（铬-植结合鞣）进行了对比，测得的主要指标如下：

	试验革	对照革
2 小时吸水量	38.2%	57.2%
抗张强度	30兆帕	28兆帕
10兆帕应力时伸长率	11.7%	10.3%
耐磨性（乌克兰皮革 科学研究所法）	13810次	12510次
厚度	4.9毫米	4.6毫米

因此，乌克兰制革制鞋工业科学研究所制定的非植物鞣弹性底革新工艺具有以下优点：成革耐磨性和收缩温度高，质量好，外观明显改善，并减少了鞣剂用量，鞣料中完全可以不用植物鞣质。提高了革的厚度（因此可以用20~24公斤重的鲜皮制作底革），缩短鞣制周期，并为广泛采用直流螺旋状设备创造了条件。

二、耐热边胶革

近年来，鞣制底革用的鞣剂品种有很大变化，不但出现了新的合成鞣剂，而且它们在鞣料中所占比重越来越大，同时植物鞣质的成分也发生了重大变化。鉴于经济方面的原因，以及鞣剂原料不足，柳树和栎树浸膏的产量显著下降。

因此，制革工业面临一个新的课题——如何更好利用云

杉树皮鞣质这一种无限的林业废料。由于云杉本身的特性，及其含糖类物质较多，大量使用会使制得的成革较硬，故不少人对某些单位在不损害皮革的情况下，进行旨在增加鞣料中云杉浸膏含量的研究十分关注。

“拉季谢夫”制革厂制定的高温硫化鞋用的耐热边胶革的生产方法，即属此类研究工作。

从裸皮上分割下边胶和颈肩，浸水、浸灰、脱灰、浸酸等操作均按胶粘鞋和沿条鞋的底革标准方法进行。铬鞣在转鼓中进行，加铬浸膏1%（按 Cr_2O_3 计），氯化钠3%（按裸皮重量计）鞣制8~10小时，待完全鞣透后加裸皮重0.15%的碳酸钠溶液（按 Ca_2CO_3 计，疑为 Na_2CO_3 之误——译者注）。铬鞣后坯革的收缩温度应不低于95℃。

鞣制按一浴法进行。液比1.4，溶液始温35℃，pH值4.5~4.7。鞣质用量为裸皮重的23%。鞣料成分：云杉浸膏30%，12号合成鞣剂70%。鞣制周期70~72小时。

在25~30℃温水中洗2小时，再用压力机挤水。填充

表4 耐热边胶革物理-机械试验数据

指 标	ГОСТ 1903-63	分析数据
取样时含水分，(%)	不大于 16	不大于 14.1
氧化铬含量，(%)	不小于 1.0	不小于 1.28
油脂含量，(%)	2~5	4.3
水溶物总量，(%)	不大于 25	不大于 17.9
鞣制系数，(%)	不小于 50	不小于 69.2
氯化钾提出液pH值	3.5~5	4.4
抗张强度 (兆帕)	不小于 20	不小于 26.5
125±2℃时，10分钟内的收缩率 (%)	*不小于 0.8	不小于 0.53

*译注：似应为不大于。

和加脂的温度为65~70℃，用料按挤水后坯革重量计：硫酸铵5%，糖浆6%，油脂3.5%。

干燥和整理按标准方法进行。

“拉季谢夫”制革厂生产的耐热边胶革的主要指标列于表4。

边胶革的成革相当丰满和稳定，同时具有弹性，容易整饰，外观漂亮，裁断性能好。

三、锆鞣革

(一) 鞣前准备

目前，由于植物鞣剂数量不足，价格昂贵，及其与真皮蛋白质相互作用较缓慢等原因，迫使制革工业的职工去探索包括矿物鞣剂在内的新型鞣剂。新的鞣剂不仅要能代替植物鞣剂，并能赋予皮革以良好的外观和弹性，坚实，耐磨，吸水性和透湿性低等优点。近年来皮革工业中广泛采用的锆盐即属于此类新型鞣剂^[8, 9, 10]。锆为稀有金属，但地质勘探表明，自然界到处存在锆。苏联和其他国家锆盐的产量不断增加。二十世纪初期，开始肯定锆盐具有鞣性。三十年代国外进行了用硫酸锆鞣革的初步尝试，但未获成功。1954年苏联中央制革制鞋工业科学研究所格·阿·阿尔布卓夫领导下开始研究用锆盐作鞣剂，如今锆鞣在苏联制革工业中已被广泛采用。

四价硫酸锆与合成鞣剂相结合可以鞣制底革，与铬盐结合可以鞣制面革。硫酸锆的化学性能明显地有别于其他矿物鞣剂，它易溶解于水溶液中，生成成分很复杂的碱式盐络合物。只有当络合物中含有三个或三个以上锆原子时，锆盐才能对真皮起鞣制作用。此时，锆盐(原文误一译者注)与胶原