

国外皮革科技

译 文 选
(I)

1979

北京皮革工业研究所

目 录

1. 在制鞋工业 (使用的纤维板产品)..... (1)
2. 鞋油 —— 光亮保革剂..... (9)
3. 鞋下件及涂溶剂文摘..... (11)
4. 生产聚氨酯鞋底的湿成型法..... (15)
5. 下料与制帮的机口选型..... (18)
6. 法国第二条自动装配流水线, ULM AG..... (27)
7. 一九七九年南斯拉夫工业展览会展出的制革制鞋机械..... (32)
8. 密尔沃基成为机口采购者的乐园..... (39)
9. 鞋下件的自动裁断..... (43)
10. 使用两台机口的崩边系统..... (47)
11. 高频成型用的拟革织物 —— “维尼巴”..... (54)
12. 革制品工业中, 适合高频技术加工的聚合物的发片..... (70)
13. 高频加热技术在革制品工业中的应用..... (76)
14. 高频裁断、焊接方法在苏联革制品工业中的应用..... (82)
15. 形成突起花纹皮革片材的制造方法..... (88)
16. 使用高频电, 使人造革表面呈现凹凸花纹..... (92)
17. 二层革涂饰文摘..... (94)
18. 溶剂脱脂技术和 Carbacet 工艺..... (98)

19. 粘胶代用革性质.....(102)
20. 铅、银、铬盐的混合物.....(109)
21. 不用浸水的浸水工艺.....(112)
22. 用马反制各绒面革的方法.....(114)
23. 聚磷酸盐和戊二醛在铬鞣革生产中应用.....(117)
24. 用脂酸甲酯对铬鞣革加脂.....(120)
25. 新的多功能合成鞣剂.....(124)
26. 反革鞋 中的印花工艺.....(125)
27. 不同配比的铅铬溶液的染色.....(136)
28. 生产底革的新方法.....(141)
29. 用巨异 脲酸酯 鞣制皮革

在制鞋工业中使用的纤维板产品

自 Dr. L. Lorant-Dr. L. Radnoti 的论文
(匈牙利, 布达佩斯, 皮革、鞋及其有关的工业科学协会)

制鞋技术的发展在使用纤维板产品中已经引起根本变化, 现在以纤维为基础的内底材料分为主要的三类:

1. 以皮革纤维为基础的内底材料。
2. 以 α -纤维素材料为基础的内底材料。
3. 以皮革纤维和 α -纤维材料为基础的内底材料。

对以皮纤维为基础的内底来说, 成品的质量、性能和可使用性取决于皮纤维的质量和组分。锦葵草和植物锦葵草之间的纤维特性和性能不同。锦葵纤维的浸水性、塑性、强度和耐热性都比植物纤维的这些性能高, 因此, 塑性太低就会使可模塑性变的困难, 通过化学作用改进的锦葵纤维的性能也是不同的。

关于纤维, 胶原纤维的化学键在胶原和胶原之间形成, 胶原的一部分在纤维表面被吸收, 而另一部分沉积在纤维内部的空间中。由于水的饱和状态使纤维变硬和脆。也必须考虑进去植物纤维的热灵敏度, 因为它能给生产纤维板造成困难, 而且在制鞋加工中也会产生困难。

在生产内底的过程中, 在水介质中把皮革纤维磨碎。纤维脱开然后把染料、油、天然或合成的乳胶粘合剂和其它的助剂如收敛剂、凝结剂等等加到磨碎的产物中, 在过滤槽或长滤网(筛子)状的造纸机上纤维板成形, 然后脱水在合适的温度下干燥。

这种产品的质量除了纤维原材料的性能之外, 在很大程度上受

到粘合剂类型及数量和多脂物质的影响。

α-纤维素的纤维板

在制造以植物纤维素为基础的內底过程中，內底的质量由所用的植物纤维素的纤维决定。这种植物纤维本身由各种植物原材料具有的不同外表的物质加工产生的，而这些外表是经过蒸煮处理剥掉的。在去掉杂质的过程中增加了达到化学纯度并避免了能产生变态反映的问题。

α-纤维抗细菌侵袭的能力比皮革纤维的能力高。除其强度外，热稳定性、形状稳定性和温度影响比皮革纤维的好并且它们吸水的能力也是良好的。

要生产內底材料后使用纯度为92~98%的纤维素。把合适的软质材料磨碎，在水介质中脱开纤维，然后把各种助剂如抗氧剂、防泡剂、杀菌剂等加到纤维悬浮液中。随后把渗透好的纤维片送到片材成型的造纸机上，按照造纸工艺制成片材。脱水之后把份潮湿的纤维素网状物用热胶合成胶乳或用合成胶乳及天然胶乳渗透好的胶乳浸渍（湿渍法），同时在纤维之间形成空隙得到多孔性的成品。

浸渍过的纤维网状物通过90~110℃的干燥鼓在鼓內粘合剂沉积在纤维上。用这种方法就能制成具有所需要的物理和机械性能，均匀的结构，耐湿度，耐磨和有益卫生的特点的产物。最常见的胶剂是一种用上述使用的助剂来调节的氯丁橡胶的含水分散体。

在通常所说的“视浮箱中浸渍”或用凝固的方法情况下，粘合剂和其它的助剂直接加到纤维悬浮液中。这样得到的产品具有稍高的比重和稍低的孔率。

合成皮革和α-纤维板

在用皮革纤维和 α -纤维素的纤维制的内底过程中，把单个成份良好性能结合起来。如果混合比合适，皮纤维的强性和可塑性就多，纤维素的纤维韧性和增多的强度，高的形状稳定性（甚至湿效应）就更显著。在掺混的时候用 α -纤维素的纤维有很好的抗菌和防汗作用。

在生产阶段，把两种纤维的成分在水中磨碎，并脱开纤维，然后以预先定好的比例进行混合。再把染料、加脂的物质，天然或合成的粘合剂与其它助剂加到纤维悬浮液中进行混合。片材的产品就达到预先要求的标准。

成品的质量非常受纤维成分的掺混比的影响。在许多年得到的经验基础上，质量确定由研究和生产物理机械性能、穿用卫生和耐磨的物理性能的人员决定。

物理机械性能

1. 对内底来说最重要的工作是给鞋的成型打下基础。首先，内底必须非常适合于鞋，而且在加压时要准确地附贴于鞋形，还必须永久保持内底的形状（厘米尺寸）并且要耐机械冲击而不受损失。如果内底出现不符合于鞋的情况，成品的质量将不会令人满意，更不能充分发挥现代制鞋机的生产能力。

2. 甚至在长时间穿用后各种鞋必须保持有曲挠性。由于脚的挤压动作鞋的内底必须是弯曲的。内底的韧性对鞋的特性曲线形状有影响，甚至影响胶粘鞋底。供沿条鞋和缝线鞋用的内底需要更高的曲挠性。通过测定内底的相应模数可以试验出它们的曲挠性和韧性。

3. 鞋的轻便程度取决于鞋的体积。关于这一点纤维板制品是非常合适的。

穿着用的舒适由内底的塑性变形起作用。这是由于穿用期间自然的机械作用的影响。这种穿用的物理性能是以内底适合于脚形为前提。塑性变形能由永久变形确定，足形还原的程度由拉长负载测定。如果永久变形太大，就会发生急剧的塑性变形，再进一步加载就会引起更加变形，这种变形本身就表现为低的形变性能。因此，如果永久变形太低（小），这种材料就不太适合于脚型。

5. 最重要的特性是内底材料的内下结构的强度。这种内底必须经得住碾压、牵拉、脱粘等等。另外在走路期间内底必须耐机械的挠曲和磨损应力。分层、粗糙、严重的挠曲、龟裂等现象也是不允许的。这些性能由抗拉强度和抗挠曲阻力的测定来进行试验。

6. 由于湿气影响产生的面积变化性能影响鞋的形状变化。这种湿气也能引起内底的面积变化，但不同于热定型时发生的收缩。为此目的在湿气作用下发生的面积变化是一种显著的特性，并通过直线尺寸的变化指数进行试验。

7. 线缝处和沿条处需要好的缝纫性和接合强度。这些都通过针脚的撕裂强度表示。

8. 直接模压成型底和直接硫化底由于自动化的生产越来越流行起来。这个也需要高的热稳定性。内底材料适合于此目的内底最好是以 α -纤维的纤维加上橡胶草纤维为基础。但是只用 α -纤维素制作的内底也能使用。热稳定性由在 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之间发生的收缩程度来进行试验。

9. 如果使用的是针织材料的衬里，那么内底材料必须具有很好的耐磨性，而这些性能可以通过抗干、湿磨的试验进行测定。

穿着卫生的性能

內底必須達到某些生理學上的要求。首先必須吸收並很快地散發由脚產生的濕氣。在穿用期間濕氣蒸發的越多，穿用就越感到舒服。

1. 因此，內底的多生性能取決於內底水蒸氣的吸收作用。解吸作用尤其重要，因為在脫掉鞋之後，內底在一至夜6~8個小時內必須失掉大半分的濕氣。在室內下相對濕度為55~60%。

2. 內底的壽命由出汗的程度來起決定性的作用。在汗中存在的鹽類及其他物質會使內底變硬，最後斷裂。

3. 內底的可吸收性比較大。脚的通風大半分由於在走路時因腳板彎曲而形成的。這種作用比材料的透氣作用更重要。走路時腳在周圍空氣流動的速度大約為每秒2米。這是根據試驗結果得出的結論。這種吸收作用能把穿鞋時的腳汗除去。為此鞋做的不必太緊。否則在需要活動的空間就沒有了。

在表1和其中物理機械和穿用上等的試驗值說明了三種內底材料。熱塑性主原料料。

【作者們舉了一個做主原料料熱塑性纖維板的特殊例子】

最好的纖維板主原料料有一種天然無酸乳和乙醇纖維的混合物。將這些混合物粘結到一起時，能得合適的纖維和植物纖維的纖維。該片料是在過濾槽中製成，而主原料料是從成品片料上切割下來。製成片料，首先將在兩邊用一種熱塑性粘合劑塗好。這種主原料料上的粘合劑薄膜在熱的作用下變得粘結，並且在壓力下把百草和里草粘結起來，製成了三下分片料上的強度。

這些進行試驗已經證明，這種材料具有足夠的纖維組成，粘合劑的粘結作用和所使用合成樹脂的性能都為主原料料的多樣性提供了充足的可能性。

已经提出了两种可选择的加工方法。第一个方法涂饰的和片过的主跟在红外线灯下予热10~20秒钟，然后插入到里(革)和百(革)之间并在加热到90~100℃温度的框上成型。在压力为3~5公斤/厘米²持续10~15秒钟。同时就粘结住主跟了。

另一个方法是把热塑性主跟插到里和百之间，在一个用蒸汽加热的仪口中进行活化或在由蒸汽加热而转动着的容口中活化，然后放在机口的两个成型台之间。在每平方厘米3~5公斤的压力下冷却模中成型。

必须考虑到热塑性主跟材料不适合于所有的鞋口革。对有高脂含量的鞋口革来说这样的主跟粘着性也是不够的。为了在实际加工温度下防止收缩和退色需要热稳定性。

除了经济好处之外，热塑性主跟有以下的良好性能。

——这些材料提供了一种又挺又有弹性的，细长而光滑的主跟下分。

——它们具有非常好的形变定性；

——比模压成型的主跟轻，加工简单，储存时占的地方(空间)小，需要的尺码较少，不需要分左右主跟。

表1 各种内底材料的物理机械试验值

编号	内底类型	毫米	面积准度	软弹性模数	体 积	拉力强度 (两小时后)	
		厚度	每100双	$\text{kg}/\text{sq. cm.}$	$\text{g}/\text{sq. cm.}$	干	湿
1	皮革内底						
	腋下.....	1.5	100	1.950-2.000	1.0-1.05	1.8-2.0	
	腔下.....	1.5	100	1.250-1.500	1.0-1.05	1.8-2.0	
2	α-纤维素内底材料	1.5	100	750-900	0.65-0.68	1.5-1.8	1.9-2.0
3	含皮革纤维和α纤维的内底材料						
	—70%的铬鞣草纤维+						
	30%的α-纤维素.....	1.5	90	650-700	0.68-0.78	0.95-1.1	0.7-0.8
	—30%铬鞣草纤维+						
	50%α-纤维素.....	1.5	95-98	700-750	0.70-0.80	1.0-1.15	0.75-0.85
4	由铬鞣草纤维制成的内底材料.....	1.5	30	600-750	0.72-0.80	0.85-1.0	0.65-0.80

表1 各种内底材料的物理机械试验值

编号	内底类型	撕裂强度	长度mm	永久变形	14次由鞋台到鞋底的行程	浸水2个小时	干热稳定性	
					永久变形率 % (鞋台-鞋底)	鞋内尺寸 变化%	120℃	150℃
1	腋下.....	12-16	22-25	1.0		0.5-0.6		
	腔下.....	20-25	20-25	2.0-7		0.5-0.6		
2		5.5-6.5	10-14	5-7	10.000+	0.5-0.8	1.0	1.2
3		4.0-5.0	25-27	8-10	10.000+	2.0-2.3	2.5	4.0
		4.5-5.5	20-25	8-8	10.000+	1.8-2.0	2.0	3.5
4		3.0-3.5	30-35	12-14	10.000+	2.5-3.0	2.0	5.0

表2 各种内底材料的穿用卫生情况试验值
水蒸气的吸收和蒸发

编号	内底类型	水层吸收80%的水份		W ₀ 吸收58%的水份		W ₀ 百分之百的吸收能力按度拉新裂		k ₀ /m ² ·h	%
		水份8小时	水份24小时	8小时	水份24小时	8小时	24小时		
1	皮革内底	25.5	26.5	23.5	23.7	5.5	16.5		
	腋下	22.3	22.3	22.1	22.7	5.5	15.9	1.05	21.0
2	纤维内底	19.05	23.25	23.20	25.70	5.05	23.55	1.55	13.6
	材料	22.55	27.50	25.25	28.35	5.35	25.35		
3	含碳纤维和α纤维的内底材料—70%锦草纤维+30%α纤维	19.55	20.24	19.99	9.48	4.38	10.51	1.02	23.5
		20.00	27.24	20.49	9.56	4.55	17.60		
	—50%锦草纤维+50%锦草纤维	25.92	31.48	24.22	11.11	7.26	20.37	1.12	22.0
		23.85	30.27	22.73	10.08	7.94	20.18		
4	锦草纤维的内底	19.5	20.0	16.5	7.99	3.5	12.1	0.94	35.5
		18.7	22.1	16.2	7.24	3.0	12.3		

表2 各种内底材料的穿用卫生情况试验 耐汗

编号	酸溶液		碱溶液		中和		酸		化用%碱液与中和处理后的强度		和拉破		30分钟和120分	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	30分	120分
1	1.62	12	1.71	14	1.73	16	-16.8	-43.0	-1.23	-33.4	-11.3	-28.6	20-22	26.5-28
2	1.50	12.5	1.88	14	1.83	14	-3.2	-47.4	-1.93	-14.37	-1.26	-0.37	14-19	25-30
3	0.94	23.5	0.95	23.5	0.98	24	-7.53	-7.75	-6.88	-7.75	-6.8	-4.1	15-17	20-23
3	1.07	21	1.07	23	1.15	22	-6.45	-4.55	-1.99	-1.58	-2.66	0	15-20	22-26
4	0.85	30	0.87	31	0.86	30.5	-9.5	-9.1	-7.15	-7.26	-6.48	-9.1	12-15	19-21

1. A = 拉力强度 %/厘米²
B = 拉长断裂 %

万希贵 杂志“皮革”1979年6月刊

鞋油——光亮保革剂 昭53~97003

发明的详细说明

发明者：伊泽多喜男

本发明提供的是，使用喷雾工艺，达到皮鞋上涂抹鞋油的效果的含有角鲨烯的鞋油——光亮保革剂的制造方法。

历来鞋油大致分为装入盒内（罐头式）和筒内两种方式。装入盒内的几乎都是纯油性的，虽然光亮效果好，但保革作用差，会使皮面变硬，容易出现裂痕。而装入筒内的鞋油是由乳化的石蜡、牛脂、蓖麻、松节油、染料等等组成的。其含水量接近50%，涂抹后不易干燥，虽然光亮和保革的效果好，但干燥的慢，在有时间限制的条件下加工困难。总之用刷子即使可以将盒内或筒内的鞋油均匀地涂抹，达到光亮的作用，最后也必须用呢绒等布擦拭。用布擦拭，虽然能使皮鞋光亮和除去多余脂份的作用，但稍不尽心，对革上就会残留过剩的脂份。蜡份，干燥后即显出白的结晶，不仅外观不好，而且影响缝线的耐牢度，会缩短鞋的使用寿命的。

本发明提供了消除上述全缺点的鞋油——光亮保革剂的制造方法。实施到成份如下：

聚氯酯树脂	3~8份
乙二醇	0.75份以下
硅(SH200)	0.75~5份
硅(SH1105)	0.3~1份
静电防止剂	0.2~0.5份
牛脂	0.5份
角鲨烯	2~5份

在以上成份中，根据需要还可加入表面活性剂，乳化后成为保革剂。水份控制在0.02%以下。

详细地讲，这些成份中，醇和角鲨烯溶于醚的液体，适宜鞋油

的流动性。涂布后既可以不在拭拭，又可得到表面的平整和自然的光泽。如达不到本发明成份要求，流动性会不足，而超过本发明的比例，则流动性过剩，涂布后长时间发粘。

除了角鲨烯的油性有保革的作用以外，它还可防止溶化的牛脂，在干燥后产生白的结晶。而且角鲨烯的低凝固点是 7.5°C ，对于防止寒带或地区温差的流动性变化，有明显的效果。

提高聚硅酯粘度，可使鞋表口上形成均一的复膜，加入有使鞋面光亮和防水的作用。但是硅成份过多会妨碍油的流动性，使鞋面表口产生厚的复膜，从而影响皮鞋的透气性能。

众所周知，静电防止剂有防止尘埃粘着的效果，但成份过多会因而需在保证防尘性能的前提下，尽量少用。甚至完全不用也可以。牛脂对于保革是有效的，但过多也会使皮鞋表口发粘。牛脂不被完全吸收时，鞋面会产生白的结晶。还可以用羊毛脂代替牛脂。

如以上说明的那样，用这种鞋油不仅涂布后不必拭拭，而且鞋面表口上既可产生平整的复膜，又能保证光亮。干燥后的牛脂成份，还是浸透到皮面里，有保革作用，硅是有疏水作用的，对于鞋的防水是有明显效果的。

将本发明的鞋油，使用于喷雾工艺，可省去涂布后拭拭的工序，因而适应制鞋行业简化工艺的要求，颇受欢迎。

方法即：把上述鞋油，在 80% 三氯乙烷有机溶剂中溶解，如通常喷雾剂的使用那样封入罐中，用氮利昂气体，溶化丙烷气等进行喷雾。这时加入上述作为光亮剂使用的硅（SH200）。该光亮剂兼有消泡剂的功能，可防止一般喷雾时，鞋的光泽表口上产生的气泡。

使用这种喷雾式的鞋油，仅在鞋口上进行喷雾干燥，就可得到鞋面光泽平整的效果，是一种使用起来及简便的涂饰剂。

鞋下件及涂饰剂文摘

1. =DS 1942-431 ☆BE-737-708

热塑性桐胶的表面处理改进了粘着性

鞋的制造包括把合成桐胶的鞋底特别是天然桐胶、丁苯桐胶或丁腈桐胶与鞋帮相结合，用聚氨酯或聚氯丁二烯溶液胶或者直接粘合或者借助于涂了胶粘剂的成型底的形成这种涂层在粘合之前经过了活化。

成型底在粘合前其表面经过机械处理，如打磨之前要进行卤化处理。

=FB5310-101 ☆DT2540-199

软泡沫塑料鞋里——在有脚型的加热模内形成。

由软泡沫塑料制成的鞋里在用脚型制的阴模中形成，阴模下分由两下分组成。里面的形状与鞋里相符合。

通过孔眼注入含有氯乙烯树脂的塑料与加进去的增塑剂和安定剂。当材料放好后加热模子到170℃。当模子冷却时，剩下的气体产生一种泡沫塑料衬里。这种衬里有多孔状的结构，能使脚充分地通风。

※ ※ ※ ※ ※

SU-502-990

鞋后跟的生产——由合适的反式聚甲基丁二烯和高粘着性的填料混合物生成。

鞋后跟由混合物重量份制成：反式甲基丁二烯100，填料20

-60。这种混合物能牢固地粘在鞋上并不能挤出模。例如，20%-50%（聚合物）的纤维填料加到反式聚甲基丁二烯中在60-70℃下分批添加10-15分钟。通过0.20-0.75的喷嘴把混合物喷出。喷嘴和压延辊的温度在顶层为65-70℃，中间层为75-85℃，底层65-70℃。生产出的薄膜厚0.3-0.44 MM可做鞋跟。

☆ US 4006-542

固体结晶聚合物鞋内底

鞋内底有一种固体结晶反式聚甲基丁二烯或聚氯丁烯，或二者中的一个与聚丁二烯混合的热变形的片材，在 $\geq 60^\circ\text{C}$ 情况下可以软化冷却到 40°C 变硬。

把这种聚合物变成片材作为合适的内底，并在有合适温度的模具中按脚的形状成型。聚丁二烯在模中有密集的孔通过内底，然后纤维（线）束插入孔内，在孔内可以把散布在片材上的纤维拉长。

※ ※ ※ ※ ※

能吸收气味的鞋内底——在发泡塑料底层和多孔的纺织物顶层之间有能吸收浸渍过的纤维层，一种能吸收气味的鞋内底包括一种层压材料，这种层压材料的底层是一种在有闭孔的底皮上的开孔耐湿性的塑料片材，中间层是多孔的浸渍了的无规则排列的纤维层。在纤维层上露出的化学药品能吸收臭味（气），还有一层多孔的纺织纤维布的

顶层片材，这层有一光滑的、抗磨的表面。把这种材料用不能闭塞孔为透气的粘合剂粘上，这样底片材在脚的压力下（能开平及膨胀）有弹性，通过中间层可排出空气和蒸汽。这种底片材最好是发泡塑料的如聚氨酯，而化学药品是活性炭或（氧化）硅胶。

GB 1529-969

制造卫生的内鞋底方法，包括粘贴浸渍过活性炭而形成的耐用纤维衬垫。

透气抗磨，特别能减少脚臭味的内底是用空气吹到抗磨的纤维织物上，这层织物是用活性炭浸过的粗糙层而制成。这种衬垫用胶乳粘合剂浸过，粘合剂能从衬垫里边流到它的外面，然后加熟硫化处理粘合剂。

用胶乳粘合剂涂在纤维纺织物的外表面进行第二次浸渍，胶乳粘合剂含有充分的湿润剂能透过纤维层进入衬垫表面，然后加熟硫化粘合剂。

☆DT 2081-813

使脚吸臭味的内底由不同三层组成——在纤维物顶层的下面有天然纤维羊毛状材料的中间层。

这种内底有多孔的羊毛状材料的中间层夹在底层和顶层之间。底层是由合适的衬板材料，如：皮革、软木制成。顶层是由编织的或纺织的材料制成。这些材料对脚是舒服的，透气的。

羊毛状的中间层最好由细碎的干草草制成。这种草是天然产物特别适合于脚的情况。

这是一种容易得到的全新产物，也可以与其他的材料混合，例如苧荷、薰衣草——都适合于制造其没有臭味。中间层的纤维材料可以与胶粘剂混合。

☆ DT 2529-909

聚氨酯——聚醚双基弹性体涂层的生产——以柔软性的材料为底基，得到高抗挠强度和耐磨的产品。

柔软底基构成的薄层或涂层是由涂饰的第一层和第二层不同硬度的聚氨酯——聚醚弹性体形成的透气表面构成。

第一涂饰层包括含聚醚多元醇(I)的予聚体，聚醚多元醇是二醇(混合物)。

第二涂饰层包括含聚醚多元醇(II)的予聚体，聚醚多元醇至少是三官能多元醇或二醇混合物。

(I)可以使予多元醇与过量的二异氰酸酯予聚体(由聚醚多元醇和过量的聚异氰酸酯构成)产生芳香族和予聚体(混合物)(由三官能多元醇和过量的二异氰酸酯制备的)。

对柔软材料如皮革、布等等进行的涂层具有高抗挠强度和耐磨的性能。特别适合于如制鞋工业。

万希贞 译自英国 Derwent 公司文摘