

内部资料

国外橡胶工业 生产技术资料

第六辑

化学工业部科学技术情报研究所

1978 年

编 者 说 明

遵照伟大领袖和导师毛主席关于“洋为中用”的教导，我所组织橡胶行业的有关研究、设计院（所）及部份工厂的情报工作同志对国外橡胶工业情况进行了一次情报调查，并编写了一套国外橡胶工业生产技术资料。其主要内容是介绍轮胎、翻胎、自行车胎、胶带、胶管、胶鞋、工业橡胶制品、乳胶制品、再生胶、炭黑等十大类主要橡胶制品和原料的生产技术现状和动向以及能为我所用的新技术、新工艺、新设备、新原材料等，供我国橡胶工业战线广大职工在开展技术革新、技术改造和科学实验、赶超世界先进水平的工作时参考。

此资料的编写分工是：

轮胎 北京橡胶工业研究所

化工部橡胶设计院

翻胎 交通部科学研究院重庆分院

北京橡胶四厂

力车胎 广州橡胶工业科技情报中心站

广州橡胶一厂

胶带 青岛橡胶工业研究所

胶管 天津橡胶工业研究所

胶鞋 轻工部制鞋科学技术研究所

青岛橡胶工业研究所

工业橡胶制品

密封制品 铁岭地区化工橡胶研究所

减震制品 上海橡胶制品研究所

医用橡胶 上海橡胶制品研究所

粘合剂 上海橡胶制品研究所

胶布制品 沈阳橡胶工业制品研究所

乳胶制品 云南乳胶研究所

再生胶 天津橡胶工业研究所

炭 黑 四川炭黑工业研究所

此资料在编写过程中得到化工部橡胶司的大力支持。此外中南橡胶制品研究所的有关同志还帮助我们做了一些编辑加工，对此表示感谢。

由于资料来源所限，加之编写时间仓促，分析研究不够，不仅反映情况有片面之处，还可能有缺点错误，欢迎同志们批评指正。

这套资料我们将分几册陆续印发。

化学工业部科学技术情报研究所

1978年8月

目 录

一、概况	(1)
二、原材料	(7)
(一) 鞋底材料发展概述	(7)
(二) 橡胶原材料概况	(9)
(三) 聚氯乙烯	(16)
(四) 聚氨酯	(21)
(五) 热塑性橡胶	(29)
三、橡胶配方	(34)
(一) 大底及后跟生产用胶料配方	(35)
1. 黑色大底和后跟配方	(35)
2. 彩色大底和后跟配方	(38)
3. 透明和半透明大底配方	(41)
4. 树脂橡胶大底配方	(47)
5. 硬质微孔大底配方	(52)
6. 微孔橡胶大底配方	(54)
7. 顺丁胶和异戊胶等橡胶大底配方	(59)
8. 注压大底配方	(66)
(二) 全鞋生产用胶料配方	(67)
1. 硫化罐硫化鞋胶料配方	(67)
2. 海绵底和微孔底模压鞋胶料配方	(72)
3. 实心底模压鞋胶料配方	(76)
4. 全胶模制靴鞋胶料配方	(84)
5. 注压鞋胶料配方	(86)
四、品种结构	(88)
(一) 布面胶鞋	(89)
(二) 胶面胶鞋	(95)
(三) 特种劳动保护安全鞋	(97)
五、工艺设备	(99)
(一) 粘贴硫化法	(100)
(二) 胶粘法	(110)
(三) 模压法	(111)
(四) 注压法	(123)

(五) 浸渍法.....	(130)
(六) 聚氯乙烯和热塑性橡胶等用的工艺设备.....	(130)
(七) 聚氨酯底鞋用工艺设备.....	(141)
参考文献.....	(150)

国外胶鞋生产技术概况

按：本资料由化工部情报所与轻工部制鞋科学研究所共同组织编写。参加查阅，翻译资料的有沈阳市乳胶厂、云南乳胶研究所、四川炭黑工业研究所、广州橡胶工业研究所、北京化工学院、化工部橡胶设计院、总后 59162 部队等单位。最后由青岛橡胶工业研究所执笔。

一、概 况

1. 胶鞋产量及生胶耗量

世界主要国家的胶鞋产量，六十年代以美国为最高，其次为日、苏，七十年代美、日产量下降，而苏联产量继续上升，超过日、美。苏联1974年的胶鞋产量约2亿双。美国胶鞋产量在六十年代中期达顶峰，1966年时为1.97亿双，至1970年降为1.76亿双，近年更减至1.5亿双左右。日本胶鞋于1965年达高峰，为1.72亿双。世界上一些主要国家近年来的胶鞋产量如表1-1所列。日、英、法等国胶鞋（包括皮鞋底和底后跟）的生胶消耗量及其在该国生胶总消耗量中所占比例如表1-2所列。日本的胶鞋耗胶量以1968和1969年为最高，均为6.9万吨，但1975年降为3.4万吨。1974年西欧各种底料的皮面鞋产量分类统计如表1-3，橡胶底约占45%，聚氯乙烯底和微孔聚氨酯底各占20%。日本近年来各种鞋的产量如表1-4。

表 1-1 一些国家的胶鞋产量

（单位：万双）

年 份	美 国	苏 联	日 本	法 国	*英 国	西 德	意大利	加拿大	捷 克	印 度
1950		11080								
1953	7420	11309			780			1061		
1955		13460								
1958	9680	15922		2170	890			730		
1960		16618		2560	790			735		
1965		16073	17283	1944	670	210	530	840	3379	5304
1966	19700	16417	17086	2261	570	220	570	709	1317	5223
1967	17800	16817	16506	1943	540	173	699	603	1249	5492
1968	18900	16858	16986	1866	520	195	763	424	1381	5723
1969	18800	16777	15272	1860	530	218	427	385	1386	4929
1970	17600	17336	14704	380	420	171	392	351	1434	4477
1971		17867	14171	320	369		298	319	1475	4378
1972		17962	10973	265	349		275	305	1441	4364
1973		19431	11763	255	337		255	253	1384	3382
1974		20499	9860	280	338		156		1216	2799
1975			7903							

* 为制造厂家的销售量，从1966年起不包括胶面安全鞋。

表 1-2 几个国家胶鞋生产的年耗胶量及其在该国总耗胶量中所占比例

	日 本		英 国		法 国		意 大 利	
	胶鞋耗胶量 吨	占比例 %	胶鞋耗胶量 吨	占比例 %	胶鞋耗胶量 吨	占比例 %	胶鞋耗胶量 吨	占比例 %
1950	19205	32.9						
1955	22590	25.7						
1960	51400	23.2			24544	11		
1965	57000	16.4	16988	4.6	25204	9.1	5270	2.6
1970	68000	9.9	13240	2.8	22137	5.2	7390	2.3
1971	61400	8.5	13900	3.0	20800	4.7		
1972	49800	6.4	11860	2.6			9298	2.7
1973	50700	5.7	11900					
1974	41100	5.1	11640	2.6				
1975	34700	4.0						

注：包括鞋底和底后跟

表 1-3 1974年西欧鞋产量分类统计

品 种	产 量	占 比 例
普通橡胶底鞋	3.6亿双	45%
聚氯乙烯底鞋	1.6亿双	20%
微孔聚氨酯底鞋	1.6亿双	20%
皮革底鞋	0.8亿双	10%
其他材料底鞋	0.4亿双	5%

表 1-4 日本各类鞋的产量

年 份	胶底袜套式鞋	布面胶鞋	胶面胶鞋	橡胶拖鞋	塑 料 鞋	皮 鞋	人 口
	万双	万双	万双	万双	万双	万双	万人
1960	2058	9208	4692	8223	4484	838	9341
1965	1672	8314	3839	3457	6145	1789	9827
1970	1366	8549	3191	1596	8572	3302	10372
1971	1412	8332	2865	1561	9197	3369	10513
1972	1012	6417	2455	1087	9057	4645	10758
1973	1263	7264	2307	927	9030	4951	10910
1974	1236	5839	1945	837	9983	4930	
1975	543	5172	1511	676	8443	4908	

总起来看，资本主义国家胶鞋生产量，五十年代为增长期，六十年代后期大都趋于下降，有的国家下降幅度很大。例如日本在1970~1975年五年间，产量由1.47亿双下降到0.79亿双，即减产近一半，生胶耗量由6.8万吨减半为3.4万吨，而同期鞋（胶鞋和塑料鞋）的进口量却由26万双增加到3262万双（见表1-5）。美国的情况亦大同小异。这种状况除与其整个经济形势近年出现萧条局面有关外，还有下列两个重要原因：一是聚氯乙烯和聚氨酯等新型材料的发展，部分地取代了橡胶；二是由于胶鞋的劳动生产率较低、利润较小，一些胶鞋企业为赢利起见而转产其他产品，不足部分改由劳动力便宜的国家和地区进口。

表 1-5 日本近年胶鞋产量及进出口量

(单位: 万双)

	1970年	1971年	1972年			1974年			1975年		
	进 口	进 口	产 量	出 口	进 口	产 量	出 口	进 口	产 量	出 口	进 口
胶底袜套式鞋			1009	9	145	1235	6	421	541	4	383
布面胶鞋			6166	1728	417	5797	785	2290	5119	550	1652
胶面胶鞋			2321	132	143	1945	71	889	1510	1620	500
合成树脂鞋			2160	4497	509	1844	1279	1512	1644	1009	725
注压鞋			6155	—	—	8033	—	—	6717	—	—
橡胶拖鞋			7538	998	—	704	280		512	255	—
合 计	26	70	18567	7367	1215	19560	2359	5113	16045	1840	3262

预计资本主义国家近期内胶鞋可能仍将继续减产,减至一定程度后估计将维持一定水平,当然,这还要看经济的、技术的及社会的各种因素的发展变化。苏联的胶鞋产量仍看继续增长,但速度将是缓慢的。参看表1-1~表1-5。

2. 生产规模

各主要资本主义国家的胶鞋耗胶量在其该国生胶总耗量中所占比例,近一、二十年来一直是趋于下降的。例如,日本1960~1970年间由23.2%降为9.9%,1970~1975年间由9.9%降为4%。再如,法国1960~1971年间由11%下降为4.7%。目前各主要国家胶鞋耗胶量约占其国家总耗胶量的2~4%。

资本主义国家胶鞋工厂规模相差悬殊。以日本为例,小者为家庭手工业式,大者职工五、六千人,日本的胶鞋工厂数目约九十余家。1974年日本从事胶鞋生产的职工人数约2.6万,占全橡胶制品行业的21.2%;产值为1571亿日元,占全橡胶行业的12.5%,如表1-6。

资本主义国家的胶鞋厂多兼生产塑料鞋,有的还生产皮鞋。

表 1-6 日本胶鞋行业的规模情况

		企 业 数 目	职 工 人 数	产 值 (亿日元)	销 售 额 (亿日元)	原材料费等 (亿日元)	生产附加价值 (亿日元)
1973年	全橡胶行业	684	126814	9594			
	其中:胶鞋	97	27507(21.7%)	1171(12.2%)			
	塑料鞋	137	7641	76			
1974年	全橡胶行业	642	126597	12560	12121	6787	5182
	其中:胶鞋	92	26855(21.2%)	1571(12.5%)	1459	777	770
	塑料鞋	112	6451	477	466	277	192

注:括号内数为占全橡胶行业的百分比

3. 原材料

1) 国外胶鞋所用橡胶,仍以使用天然橡胶和丁苯橡胶为主,合成橡胶的使用十分广泛,使用比例也比较高,常采用全丁苯胶鞋底,低挡鞋中大量使用充油胶。积极开展各种橡胶之间的并用,其中如掺用顺丁胶以提高天然胶与丁苯胶的耐磨性及提高填充量降低成本,掺用异戊胶用来改善胶料流动性以适应注压、模压工艺要求,掺用三元乙丙胶以提高丁苯胶的耐臭氧性等,都很有成效。

2) 广泛采用橡胶与合成树脂并用。其中以鞋底胶料掺用高苯乙烯树脂对制鞋工业的影响最大,在耐磨、外观等方面都获得显著效果。此外,美国还将丁腈橡胶与聚氯乙烯并用应用于军鞋生产,具有优良的耐磨、抗化学品和抗臭氧性能,满足了其所谓:“丛林战”的要求。另外,橡胶与酚醛树脂等的并用国外也有应用。

3) 非黑色底较多,白炭黑和其他白色填充剂的用量较大。广泛采用促进剂的并用,超促进剂和半超促进剂用量较大,以适应注压和模压等工艺快速硫化的需要。使用的防老剂品种亦较多。

4) 聚氯乙烯广泛用作鞋底材料,主要是用于低挡鞋。具有工艺简便、价格便宜等优点。在西欧诸国,近年聚氯乙烯底鞋约占20~25%。要求较高的聚氯乙烯底往往经过丁腈橡胶或聚氨酯改性。近期发展的重点是微孔底。

5) 聚氨酯的应用在进入七十年代后有很大发展,以欧洲大陆最为突出,在西欧市场有大约20%的鞋是聚氨酯底的,计约1.6亿双左右(见表1-3)。发展的重点是低密度微孔底。这种鞋底具有轻便、舒适、耐磨等优点,是一种很有发展前途的新品种。唯目前价格还稍偏高些。

6) 美国自六十年代中期开始致力于热塑性橡胶在布面胶鞋中的应用,1974年其产量已占布面胶鞋的30%,75年达35%,76年预计可达60%,配合料量达2.5万吨以上。西欧和日本也都开始应用。

7) 帮面方面合成材料用量增加。在纤维材料方面采用了人造丝、尼龙、聚酯和维尼龙等。以日本为例,1974年胶鞋用纤维中,维尼龙占10%,尼龙占5%,人造丝占10%,强力人造丝占25%,其余50%为棉。织物的品种亦较多,除普通平纹外,还有斜纹、锻纹、绒面灯芯绒、海绵布及“牛津布”等,也采用里面交织布。此外,在人造革和合成革方面也有较大发展。

4. 品种结构

国外各类鞋在价格上一般都有高、低挡之分,高档品料优工细,结构与外观较为讲究。低挡品则质量与外观较为粗糙。国外胶鞋主要可分为如下几类:

1) 体育运动专用鞋。包括兰球鞋、网球鞋、乒乓球鞋、田赛鞋、径赛鞋、训练鞋及爬山鞋等。此类鞋一般力求舒适耐穿,鞋底弹性好而耐磨,帮面结实,衬里多柔软舒适,有的采用海绵衬。最近为适应橡胶跑道的特点,径赛鞋还设计了树脂硬化的纤维突刺结构,用以增大对地面的抓着力而又不破坏跑道。

2) 劳动保护鞋。此类鞋品种甚多,其中用于工业的有防刺穿防砸伤安全靴鞋、耐油耐溶剂耐酸碱靴鞋、防寒保暖靴鞋、耐热防燃靴鞋、防静电和导电靴鞋、高压绝缘靴鞋等,用于农林业的有水田靴鞋、旱田劳动鞋、森工鞋,还有一般劳动用鞋。其中工业劳保鞋往往结构比较复杂而富于变化,常采用多种材料复合结构,例如采用金属或塑料的防护部件等。对某些靴鞋很注意通气与防臭。

3) 防雨雪鞋。此类靴鞋在男女、长短、大小、式样上有很多花色品种,比较注重样式、颜色和花色(例如帮面饰物、靴口饰物及压花、折边等),大底花纹设计注意防湿滑。此类靴鞋已有相当一部分为聚氯乙烯鞋所取代。

4) 其他。包括一般生活用鞋、室内便鞋、拖鞋、旅游鞋如海浴鞋、旅行鞋及船用鞋等。此类鞋特别要求舒适、轻便、美观、新颖,并不要求耐久。当然各种鞋及有各自的特点。

此外，国外近年来风行微孔结构大底，目前计包括聚氨酯微孔底、橡胶微孔底及聚氯乙烯微孔底等，材料密度低比重小，其中聚氨酯微孔底的密度可低达0.4~0.5，故底虽高厚但仍轻便柔软而舒适。另外，资本主义国家除劳保鞋和军用鞋外，底的颜色大多为非黑色，讲究帮底颜色的匹配和对比，并有较多量的透明底和半透明底。

5. 工艺设备

近二十年来国外相继发展并已广泛采用了模压法和注压法工艺设备，劳动生产率高。在欧美，这两种工艺方法目前已占主导地位，只有少量细工高档鞋仍继续沿用粘贴硫化法，部分产品采用胶粘法（冷粘法）和浸渍法。日本紧步欧美的后尘，正不断引进技术和设备，向注压法转变，日本近年内销胶面鞋粘贴法与注压法的产量对比如表1-7。

表 1-7 日本内销胶面鞋产量情况 (单位：万双)

年 份	手 工 产 品	注 压 产 品	合 计
1970	3033	1054	4087
1971	2693	1071	3764
1972	2493	1211	3704
1973	2518	1312	3830
1974	2342	1354	3696

1) 模压法国外二十年代就开始试用，从五十年代起大量发展，在欧美早已普及。用于生产布面胶鞋、胶面胶鞋包括长统靴，以及皮帮胶底鞋，其中又包括实心大底和微孔大底。此法比传统的粘贴法工艺简便，产品部件附着力高，屈挠性好，劳动生产率高、占地面积小。设备多为双模式机台。西德戴斯玛 (DESMA) 全自动模压硫化机每两分钟可生产一只兰球鞋，一人可操纵四台机器，每周可生产胶鞋5000~7500双，长统靴的产量亦可达到每周两千双以上。此法亦可不用金属楦型，而采用气囊式软楦。制造长统靴时，底后跟常采用预先半硫化或采用红外线及高频预热，以缩短硫化时间。

2) 注压法早期用于聚氯乙烯，而用于橡胶鞋较晚，六十年代才开始推广，七十年代有较大发展，有的厂已有80%的产品采用注压法生产。此法已应用于布面胶鞋、胶面胶鞋包括热塑性橡胶长统靴，以及皮帮胶底鞋等。注压法常采用多模位机台，劳动生产率比模压法更高，适于大批量生产。由于胶料已经预热并在注射过程中产生大量摩擦热，故其在模具中的硫化时间可缩短至1.5~2分钟。一台十模位注压机一人操纵，每分钟可生产出三双胶鞋，一台注压机的年产量可达一百多万双。目前已有双色注压机，可用以制造两种胶色或两种胶料的胶鞋。

3) 粘贴硫化法这种传统工艺方法近年已大为减少。多年来此法虽有若干改进，但仍嫌机械化程度不高，劳动生产率低。据说，东欧国家采用此法的劳动生产率是，每人每年平均5500双。此法目前主要用于制造细工高档鞋。

4) 胶粘法（又称胶粘剂粘缚法、冷粘法）的特点是：采用预先硫化好的胶底或不必硫化的鞋底，用胶粘剂进行粘合，而后不必进行硫化作业。此法工艺设备比较简单，据说对鞋的式样结构变化的适应性亦强。此法用于部分体育运动用胶鞋、胶粘皮鞋等。

6. 科研简况及今后展望

据目前掌握的情况，苏联有胶鞋与胶乳制品研究所，西德有制鞋工业研究所；英国有鞋

业协会，日本有胶鞋协会，从事行业协调方面的工作，有时也搞点研究；东欧国家有制革制鞋研究所；资本主义国家大中型胶鞋企业内似乎一般都设有小型研究所或相应的科研班子，从事新原材料应用、新产品研制和新技术新设备开发方面的研究工作。

据分析，当前国外在继续研究聚氨酯的应用技术，力求进一步降低成本而又保持满意的性能，继续研究热塑性橡胶的开发和应用，继续研究开发和应用新型合成帮面材料，至于全鞋结构和式样则更是经常性的研究课题。预计今后聚氨酯和热塑性橡胶的应用将会有更大的发展；聚氯乙烯在全面性能上虽不及橡胶，但工艺简便，成本低廉，且其外观具有较大的变化余地，从而富有一定的吸引力，故仍能继续保持其在低档鞋中的地位。合成帮面材料的应用亦将会有更大的发展，它们的发展将会为鞋类制品开拓更多的花色品种。

在工艺设备上将继续研究高效和多能的设备，进一步提高其自动化水平和对生产的适应能力，例如将继续重点发展注压技术。将继续研究各种新技术在鞋业中的应用，例如电子计算机、激光等的应用。最近，美国已开始采用电子计算机进行帮样展平；材料的裁剪也已开始应用自动化技术，已采用计算机控制的液压裁剪机，已采用数控移动头式冲裁机，裁剪和缝接工艺开始采用激光、等离子及射流等技术；缝纫也开始采用数控自动缝纫机；高频技术在热塑性材料的熔结和部件的预热等方面也将会得到更加广泛的应用。

7. 几点说明

鞋是人的日常生活必需品，与其他橡胶制品相比，有它的特殊性。我国与外国在社会制度、意识形态及生活习惯上有很大不同，因而我们社会主义祖国与外国特别是与资本主义国家在鞋的穿用及生产特点上也就有很多不同，在许多方面甚至缺乏可比性。因此有必要对下列几点加以说明，以供研究和分析国外情况时参考。

1) 由于资本主义国家生产资料的私有制，资本家开办工厂的最终目的是为攫取利润，对那些利润小或无利可图的产品便不肯经营，竟会出现某项产品因此而减产、停产、转产却宁肯从物价便宜的地区大量进口以满足国内市场的现象。近年美国和日本的胶鞋业便处于这样一种局面，这是造成美、日近年胶鞋产量一再下降的一条根本性原因。而我国的方针则是“独立自主，自力更生”“发展经济，保障供给”，尽量通过我国自己的工业生产来满足我国八亿人口的需要，这与资本主义国家有着根本的不同。

2) 在鞋的质量概念和性能标准上，我国与资本主义国家也有很大的不同。例如，资本主义国家对鞋的要求首先是外观和舒适，其次才是耐用和价格，而我们则首先强调的是“耐穿耐用”“勤俭节约”。资本主义国家的某些鞋，特别是女鞋和便鞋，并不要求很耐穿，甚至只要求能穿一个季节乃至更短的时间就可以了，因此他们鞋底的耐磨性能并不一定要求很高，而对式样和外观却要求很高。在这些方面我们与他们的产品就缺乏可比性。

3) 我国鞋的品种构成与外国多不一样，特别是与西方资本主义国家很不一样，这与生活习惯、气候特点、自然环境和文化渊源的不同都有关系，当然也与社会制度和意识形态相关。例如，西方国家长期以来习惯穿用皮鞋，其布面胶鞋主要是用于作为体育运动专用鞋、室内便鞋及旅游鞋等，属于临时性穿用鞋，而不是经常性穿用鞋，在其鞋的品种构成中胶鞋只占很小比例，例如西德胶鞋产量只占其全部鞋产量的百分之一点儿，如表1-8所示。

表 1-8 西德和苏联的鞋类产品构成比较 (时间1969年)

	西 德		苏 联	
	产 量 (百万双)	占 %	产 量 (百万双)	占 %
合 计	175.22		835.6	
皮 鞋	168.98	96.4	636	76.1
胶 鞋	2.17	1.2	167.8	20.1
其 它 鞋	4.07	2.4	31.8	3.8

二、原 材 料

(一) 鞋底材料发展概述

西方资本主义国家,在懂得使用橡胶以前,主要是以皮革作为鞋底材料。据说,九世纪以前中美洲人就已经懂得将天然胶乳涂在脚上做成原始的防水胶靴,当然,以现在的眼光而论,这种原始胶靴的性能无疑是很差的。橡胶的正式应用,是在十九世纪中期发现了橡胶的硫化之后,起初是用于制造轻质防水鞋、工农业用靴鞋及布帮胶底鞋。随后,大约从本世纪二十年代起,开始用橡胶模制大底和底后跟以及用硫化胶板制造鞋底部件,用作皮鞋底。自此以后,橡胶在靴鞋中的应用才有了较大的增长。在西方,鞋底和后跟一直是橡胶在制鞋业中应用的一个很重要的方面,从生胶消耗量上看大约能占鞋用生胶总量的一半上下。

在本世纪五十年代初又取得了一个较大的进展,这就是树脂橡胶的应用,所谓“树脂橡胶”乃是指掺有树脂(主要是指高苯乙烯树脂)的橡胶,这种材料具有类似皮革的外观(包括光泽及刚度等),而又比较便宜,且比皮革耐磨得多,同时有很好的防水性,再加上直接模压技术的发展,进一步推动了橡胶在鞋底中的应用,使橡胶的用量在六十年代升至高峰。此后则由于其他新兴材料如聚氯乙烯和聚氨酯等的发展,影响了橡胶用量的继续增长,自六十年代后期,在许多资本主义国家,橡胶在鞋中的用量都有程度不等的下降。不过,总起来看,目前橡胶仍属最主要的鞋底材料,大约占鞋总量的一半左右。

进入六十年代后,聚氯乙烯鞋底得到发展。聚氯乙烯鞋底的综合性能虽然比橡胶底为差,但具有原料价格低廉、加工工艺简便、产品价格便宜及外观富有吸引力等特点,因而在低档鞋领域得到发展,部分地取代了橡胶。目前在欧美,聚氯乙烯底鞋大约占20~25%。

自六十年代末七十年代初,又发展起一类新型鞋底材料即微孔聚氨酯材料,在短短的几年时间内,到1974年时,在西欧市场上聚氨酯底鞋已经占到20%,发展是迅速的。微孔聚氨酯鞋底具有轻便、舒适、耐磨、耐寒等优点,是一类很有发展前途的鞋底材料。在工艺上系采用注压法或浇注法,劳动生产率很高。在欧美诸国,这种鞋底材料正处于方兴未艾之期。

与此同时,大约在六十年代中期,美国在研制出热塑性橡胶后不久,就集中力量开发了热塑性橡胶在布面胶鞋上的应用,据说热塑性橡胶鞋目前已成为美国靴鞋消费的一个重要组成部分了,1975年时其在布面胶鞋中的比例已达35%,预计1976年可达60%。热塑性橡胶由于兼具有橡胶的高弹性和热塑性聚合物的易加工性,所以具有远大的前途,它既打入了聚氯乙烯鞋底市场,也打入了橡胶市场。热塑性橡胶在六十年代末期开始在欧洲试用,发展速度不及美国。

以上是国外几十年来鞋底材料发展的一条主线即皮革——橡胶(——树脂橡胶)——聚

氯乙烯→聚氨酯和热塑性橡胶，此外，在欧美乙烯-醋酸乙烯酯在鞋底材料中的应用也有一定的分量。总的趋势是合成材料的发展迅速而活跃，比例趋于上升。当然，在某段时间里，各国的发展侧重和品种构成比例是各有特点、不尽相同的！这与各国原材料的开发和供应情况、穿用习尚等的发展变化，以及各国原材料当时的性能水平、工艺特点及价格高低、设备发展水平等都有关系，不能一概而论。总的来看，聚氨酯和热塑性橡胶是比较新而又比较有发展前途的原材料类别，另一方面，这些新兴材料也都有各自的弱点，不可能全面独霸市场，预计未来仍将是多种材料并存的局面，但构成比例上将是不断变化的。

在国外鞋底材料发展的总趋势中，还有一点应该点明的，那就是微孔材料的发展。尽管微孔橡胶早就为人们所知悉，但微孔鞋底材料的大发展则是在聚氨酯兴盛之后。微孔材料既有舒适轻便的优点，又能降低材料的体积成本，是国外鞋底材料的一个重要发展方向。目前上列各种鞋底材料均有微孔结构制品，而聚氨酯则更是以微孔结构材料作为其基本的应用形态。

英国鞋业研究协会（SATRA）曾将各种常用鞋底材料的密度范围作了统计整理，绘制成图，如图 2-1 所示。该协会还将这些鞋底材料进行了对比试穿试验，得出了它们的耐穿期结果，绘制成比耐穿期范围图线，如图 2-2 所示^[40]。

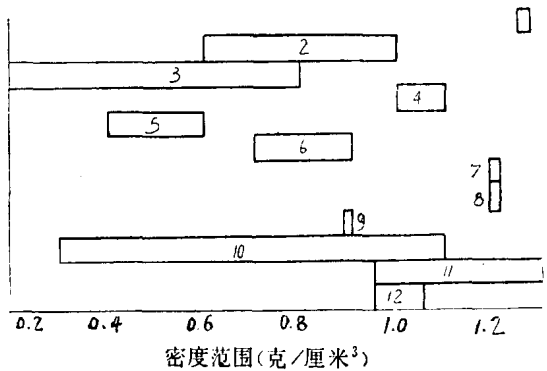


图 2-1 常见鞋底材料的密度范围*

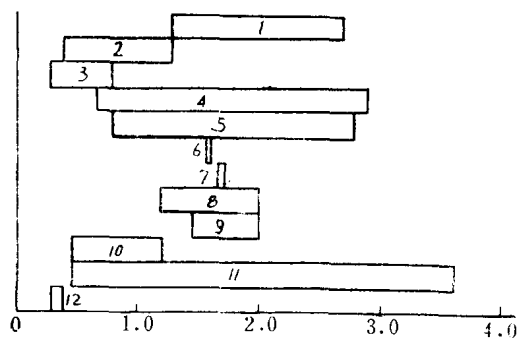


图 2-2 鞋底材料的耐穿（磨）性能比较*

表 2-1 塑料在制鞋中的应用^[26]

合 成 材 料 品 种	用 途
聚氯乙烯及其共聚物	大底、鞋帮、鞋帮衬里、中底
聚苯乙烯	底后跟、内包头
聚丙烯	底后跟、某些透气性鞋帮的纤维组份
高密度聚乙烯	鞋楦
低密度聚乙烯	内包头、中底
乙烯-醋酸乙烯共聚物	胶粘剂、大底
聚氨酯	透气性鞋帮、胶粘剂、大底泡沫衬里、底后跟、底片
聚酯	某些透气性鞋帮的纤维组份、胶粘剂
聚酰胺	胶粘剂、内包头、某些透气性鞋帮的纤维组份

* 图中代号：①热塑性聚氨酯 ②热塑性乙烯醋酸乙烯共聚物 ③交联乙烯醋酸乙烯共聚物④硫化橡胶 ⑤聚氨基甲酸酯 ⑥微孔聚氯乙烯合料 ⑦实体聚氯乙烯合料 ⑧聚氯乙烯 ⑨均片胶 ⑩微孔硫化橡胶 ⑪实体硫化橡胶 ⑫皮革

当然，合成材料的应用决非仅限于鞋底，而是打进了鞋的各个部件。英国人曾将可归入塑料范围的合成材料在制鞋业中的应用列表作了归纳，如表 2-1 所示。

（二）橡胶原材料概况

在这里我们仅对国外各种橡胶及其主要配合剂在胶鞋工业中应用的大体情况先作梗概的说明，至于具体胶料配方，由于要占较大的篇幅，下面将以专章加以介绍。

1. 生胶

在国外，除了硅橡胶、氟橡胶和丁基橡胶外，其余的橡胶品种差不多都在靴鞋中有所应用，这包括天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、氯磺化聚乙烯、乙丙橡胶等。当然，用量最大的仍然是天然橡胶和丁苯橡胶。

手工粘贴法胶鞋仍以采用天然橡胶为主，因为天然胶的粘合力好而收缩率小。手工粘贴法胶鞋所用的胶浆也是采用天然橡胶或天然胶乳。至于天然胶级号的选择，则是根据鞋的部位、鞋的用途和性能要求。例如，胶面胶鞋的帮面材料因质量均匀性和屈挠性能要求较高，故生胶的灰份和杂质须尽量少些，所用生胶的品级宜高些；而大底和底后跟则要看鞋的质量和性能要求，高级鞋常用优质烟片，一般鞋则多用低级号生胶。

绉片胶主要是白绉片，在国外制鞋业有较大量的应用，这是因为国外的鞋底特别是高级鞋底倾向于白色和浅色，嫌黑色鞋底易于在地板上留下印迹。此外，国外往往专门要求绉片胶的特有绉纹，因此白绉片的用量较大。在国外，白绉片常在经贮存数月时间之后，直接用作皮鞋底的材料，不再经过硫化。当然这种鞋底的使用温度范围是较窄的，耐用性也不可能高，但却可以迎合一些顾客的要求^[27]。

丁苯胶由于相对于天然橡胶说来质量较为稳定，相对于其他合成橡胶显得价格低廉而性能全面，比较适用于大量消费类靴鞋，所以丁苯胶很自然地成为靴鞋生产中应用最广的合成橡胶，其用量大约占合成胶总用量的50~80%。国外丁苯胶在鞋底中的应用既单用也与其他橡胶并用，主要是与天然胶等并用，近年也常与异戊胶及顺丁胶并用。在靴鞋生产中，低门尼丁苯胶的用量较大，这是由于易加工、能量消耗低和胶料粘度适宜之故。充油丁苯胶的应用很广泛，主要是用于低档类鞋。

丁苯胶在应用中的主要缺点是粘性差，热收缩和压延收缩量较大，硫化速度较慢。但这些问题通过配方与工艺的适当调整、模具的改型等都是可以解决的。

丁腈胶主要用于特种用途耐油、耐溶剂及防静电类靴鞋，例如用于医院及煤矿的防静电靴鞋（具有良好的导电性），用于工厂及渔业的劳动用靴鞋（利用其耐油和耐溶剂性）。国外还常将丁腈橡胶与氯丁橡胶并用，用于某些要求特殊性能的鞋类。在国外，丁腈橡胶常与聚氯乙烯并用，有时合成橡胶厂做成预混物出售，如西德拜耳公司的PerbunanN(VC70)即是丁腈橡胶与聚氯乙烯的预掺合物。丁腈胶与聚氯乙烯掺合物可用于高质量大底和底后跟，还用于要求耐磨性能很高的童鞋。此外，国外还用填充硅类填充剂的丁腈胶料制作女鞋的低压缩变形的硬质后跟底片，常以酚醛树脂并用。

氯丁橡胶在胶鞋中的应用不多，价格较贵是原因之一。不过，氯丁胶广泛用作制鞋胶粘剂，亦用于某些要求耐油和耐臭氧的特殊用途中，例如工业用胶靴。

国外胶鞋和鞋底生产中，顺丁胶和异戊胶也有一定的应用，常为并用。并用顺丁胶可提高丁苯胶或天然胶料的耐磨性，并可增大填充油量，从而有降低价格的效果，尚可有助于

改善丁苯胶料的回弹性和变形性能。苏联由于缺乏天然胶资源，故大量以异戊胶代替天然胶，通常为异戊胶与丁苯胶并用（如 50/50）及异戊胶与顺丁胶并用（如 40/60），粘合亦采用异戊胶浆。国外还利用异戊胶掺入丁苯胶料的方法来增加胶料的流动性能，以适应模压和注压工艺的要求。

英国橡胶塑料研究协会(RAPRA)、鞋业研究协会(SATRA)和人造鞋底协会(MANSA)在1964~65年合作研究了各种橡胶的并用及其与合成树脂的并用，对比了23种不同的胶料，取得了一些数据，如表 2-2 所示，可供参考。表中列出了各配方的主要组份和它们的对比试验结果，试验结果表为耐穿指数（相对于标准底耐穿寿命的倍数）。

表 2-2 中第一组配方为普通的掺树脂胶料，这些配方的价格都控制在一定的低水平上，其耐穿水平在通常的商业指标范围内或略低些。1 号配方是曾经广泛使用了多年的配方，以充油丁苯胶为基料，加有高苯乙烯树脂和矿物填充剂。当然，就树脂橡胶而言，完全可以把耐穿水平大大提高（例如为 2 以上）。这一组配方中，以 1 号和 3 号配方的综合性能最好。其

表 2-2 不同胶料的对比试验结果

配方 编号	胶 料 配 方 —— 主 要 组 份		硬 度 (国际 橡胶硬 度)	试 穿 结 果	
	高 聚 物	填充剂和补强剂		耐 穿 指 数	
				大 底	后 跟
第一组——6个树脂橡胶配方					
1	充油丁苯胶 (71½) 高苯乙烯树脂 (52)	硅酸盐(80)陶土 (100)	96	0.75	0.63
2	丁苯胶 (85) 高苯乙烯树脂 (25) 酚醛树脂 (10)	硅酸盐 (50) 陶土 (135)	90	0.59	0.61
3	烟片胶 (50) 高苯乙烯树脂 (50)	废胶 (75) 陶土 (130)	94	0.65	0.69
4	顺丁胶 (70) 高苯乙烯树脂 (50) 环烷油 (20)	硅酸盐 (60) 陶土 (155)	91	0.50	0.48
5	充油异戊胶 (60) 高苯乙烯树脂 (72.6)	硅酸盐 (80) 陶土 (125)	98	0.54	0.56
6	充油丁苯胶 (50) 丁苯胶 (50) 顺丁胶 (25) 高苯乙烯树脂 (25) 环烷油 (25)	白炭黑 (55) 陶土 (150)	92	0.49	0.50
以上耐穿指数标准偏差±9%					
第二组——13个并用橡胶配方					
高价格配方					
7	丁苯胶 (50) 顺丁胶 (38) 高苯乙烯树脂 (18.2)	白炭黑 (50) 陶土 (75)	82	6.6±7%	7.3± 40%
8	丁苯胶 (50) 异戊胶 (38) 高苯乙烯树脂 (18.2)	白炭黑 (50) 陶土 (25)	84	4.4± 11%	4.0± 32%
9	异戊胶 (50) 顺丁胶 (38) 高苯乙烯树脂 (18.2)	白炭黑 (50) 陶土 (25)	81	4.4± 62%	4.9± 33%
10	丁苯胶(30)异戊胶(28)顺丁胶(30)高苯乙烯树脂(18.2)	白炭黑 (50) 陶土 (25)	80	3.7±7%	3.3±1%
中价格配方					
11	充油丁苯胶 (60) 顺丁胶 (38)	白炭黑 (50) 陶土 (50)	80	2.9± 35%	2.3± 11%
12	丁苯胶 (60) 充油异戊胶 (38)	白炭黑 (50) 陶土 (50)	80	2.8± 19%	2.9± 13%
13	异戊胶 (60) 充油顺丁胶 (38)	白炭黑 (50) 陶土 (50)	78	1.7±9%	2.6± 18%
14	充油异戊胶 (60) 顺丁胶 (38)	白炭黑 (50) 陶土 (50)	78	2.1± 34%	4.7± 28%
15	丁苯胶 (60) 充油异戊胶 (30) 顺丁胶 (30)	白炭黑 (50) 陶土 (50)	80	2.4±4%	3.3± 17%

续表 2-2

配方 编号	胶 料 配 方 —— 主 要 组 份		硬 度 (国际 橡胶硬 度)	试 穿 结 果	
	高 聚 物	填充剂和补强剂		耐 穿 指 数	
				大 底	后 跟
低价格配方					
16	充油丁苯胶 (40) 充油顺丁胶 (38) 白再生胶 (40)	白炭黑 (50) 陶土 (50) 废胶 (30)	80	1.2± 41%	1.4± 14%
17	充油异戊胶 (40) 充油顺丁胶 (38) 白再生胶 (40)	白炭黑 (50) 陶土 (50) 废胶 (30)	78	1.4± 12%	1.3± 18%
18	充油丁苯胶 (30) 充油异戊胶 (30) 充油顺丁胶(18) 白再生胶 (40)	白炭黑 (50) 陶土 (50) 废胶 (30)	80	1.5± 13%	1.2± 23%
19	充油丁苯胶 (40) 充油异戊胶 (38) 白再生胶 (40)	白炭黑 (50) 陶土 (50) 废胶 (30)	82	1.2± 20%	1.5± 15%
第三组——4 种模压胶料					
20	丁苯胶 (78) 高苯乙烯树脂 (36)	白炭黑 (50)	85	4.9± 14%	6.0± 48%
21	丁苯胶 (38) 充油异戊胶 (40) 高苯乙烯树脂 (36)	白炭黑 (50)	79	8.9± 29%	6.8± 11%
22	丁苯胶 (38) 顺丁胶 (40) 高苯乙烯树脂 (36)	白炭黑 (50)	82	19.3± 18%	15.0± 20%
23	丁苯胶 (38) 充油顺丁胶 (40) 高苯乙烯树脂 (36)	白炭黑 (50)	78	7.2± 17%	7.9± 75%

注：括弧中的数字为该组份的重量份数

* 加减百分数为每双底和后跟的试验结果与计算结果的标准偏差

中有的配方加油，有的加废胶末，各配方都添加有大量陶土的主要目的是为了降低价格，把价格限制在一定的商业水平上。

第二组试验配方，都是两种以上橡胶并用的胶料配方。这一组的耐穿性能比第一组高得多。其原因之一是，陶土用量少得多，而都使用了一定量的白炭黑作填充剂，不言而喻，白炭黑对提高胶料的耐磨性能是有好处的。在这一组配方中又分为三个小组，即分为高、中、低三个价格水平。在高价格小组中，以丁苯胶和顺丁胶并用的7号配方性能最好，耐穿指数比其余配方都好得多。其次为异戊胶与顺丁胶并用配方。

在中等价格水平的小组中，各配方之间的耐久性差异不大，低价格小组中各配方之间耐穿性的差异也不大。中价格小组与高价格小组配方上的主要差别在于，中价格小组各配方内的生胶中都有一种是充油型橡胶，并且陶土的用量较大。在低价格小组中，各配方所用的生胶全是充油型的，同时都添加有废胶粉和再生胶。

最后，第三组为模压鞋胶料配方，这一组配方都有优良的耐穿性能，就其耐穿水平而言，其成本并不算高。第三组中，同样也是以丁苯胶与顺丁胶并用配方的耐穿性能为最好（当然，象22号配方那么高的耐穿指标，其实际意义如何是个问题，但其耐磨性高这一点是肯定无疑的，甚至超过质量最好的天然橡胶。

据知，美国在军鞋研制和生产中，为了提高胶料的耐臭氧性，还采用了丁苯胶与三元乙丙胶的并用，采用白炭黑补强。

2. 并用树脂

国外鞋底胶料中，橡胶与合成树脂的并用技术，有着广泛的应用。在橡胶与树脂并用的

胶料中，树脂的作用除相当于补强剂外，还对许多性能具有程度不同的影响，其具体效果随具体配方而不同。并用配方中用得最多的树脂是高苯乙烯树脂，但聚乙烯、聚氯乙烯、酚醛树脂、苯胺甲醛树脂及聚酰胺树脂等也有所应用或试用。

掺用高苯乙烯的橡胶鞋底材料，欧洲称为“树脂橡胶”。在欧洲，“树脂橡胶”的应用开始于五十年代，被看作是二次大战后鞋底材料的一个重大变革。欧美特别重视“树脂橡胶”，其中有一个不可忽视的原因，即欧美传统的鞋底材料是皮革，而他们又特别追求外观，未并用树脂的橡胶难以得到类似皮革的外观，而“树脂橡胶”却可以具有皮革的光泽和刚度，可以在外观上酷似皮革，甚至难以从外表上将二者区别开来；与此同时，树脂橡胶在耐穿寿命上又远高于皮革（例如可以比最好的皮革耐穿4倍以上），而防水性能更是皮革所不具备的，且具有价格便宜等优点。因此，树脂橡胶鞋底得到迅速的发展和广泛的应用。

欧美常用的高苯乙烯树脂商品名称如表2-3所示。国外掺用的高苯乙烯树脂，其苯乙烯的含量约在70~90之间，例如英国常用的高苯乙烯树脂Butakon S. 7001和Butakon S. 8551（英国帝国化学工业公司出品）的苯乙烯含量即分别为70%和85%。高苯乙烯树脂的商品形状一般为颗粒或粉末，采用普通开炼机和密炼机即可加工混炼。国外有时也将高苯乙烯树脂与低门尼丁苯胶预混成母胶形式供货，例如澳大利亚的Austrapol 1900即是由低门尼丁苯胶乳与某种适当的高苯乙烯胶乳预混制成。

表 2-3 欧美常用的高苯乙烯树脂商品名称及生产厂家

高 苯 乙 烯 商 品	生 产 厂 家
Butakon S.7001	英国帝国化学工业公司塑料部
Butakon S.8551	英国帝国化学工业公司塑料部
Polysar SS-250	加拿大聚合物公司
Polysar SS-260	加拿大聚合物公司
Cariflex S.P.103	美国壳牌化学公司
Tred 50	孟山都化学公司
Tred 85	孟山都化学公司
Duranit 10	西德许耳斯化学公司
Duranit 30	西德许耳斯化学公司
Duranit B	西德许耳斯化学公司
Goodrite 50 或 Hycar 2007	美国古德立奇化学公司
Pliolite S66	美国古德立奇轮胎橡胶公司
Marbon 8000A	美国马尔邦公司化学部

国外橡胶与树脂并用的鞋底胶料配方，详见下面的“胶料配方”部分。

国外经常掺用高苯乙烯树脂的胶种除天然橡胶和丁苯橡胶外，还有丁腈橡胶和顺丁橡胶等，效果都很好（可参看前面的表2-2）。高苯乙烯树脂能提高胶料的耐磨耗、耐老化和耐屈挠性能，并能改善螺钉抓持强度，而且少量使用即可达到很高的指标。国外对于使用橡胶树脂并用鞋底材料的鞋类曾作过有关卫生性能方面的大量研究工作^[31]。

掺高苯乙烯树脂的胶料不仅可用于制造实心鞋底材料，而且适用于制造多孔材料，特别是闭孔的微孔大底胶。在多孔胶中使用合成树脂，也象实心胶那样能够提高胶料硬度，改善制品的使用性能和工艺性能，并降低硫化胶的收缩率。此外，配方中加入热塑性树脂，有助于改变生胶料的流变特性，有利于发孔过程。