橡胶工业手册

HANDBOOK OF RUBBER INDUSTRY

修订版

第七分册

生活橡胶制品和胶乳制品

化学工业出版社

TB33
1/732

橡胶工业手册

修 订 版

第 七 分 册

生活橡胶制品和胶乳制品

赵光贤　王迪钧　魏邦柱　主编

化学工业出版社

内 容 提 要

本分册主要介绍生活用橡胶制品及胶乳制品。全书分两篇，共九章。第一篇为生活用橡胶制品，包括胶鞋、医用制品、食品用制品及文体用品，第二篇为胶乳制品，包括胶乳配方设计、胶乳配制，各种胶乳制品加工方法、胶乳专用测试方法等。

本书主要供从事胶鞋、医用橡胶制品、食品用橡胶制品及文体橡胶制品科研、设计、生产部门的技术人员、管理干部和有一定水平的工人阅读，也可供大专院校有关专业师生参考。

在本书第二篇的编写过程中，承蒙韩寿松同志做了大量工作，特此致谢。

橡胶工业手册

修 订 版

第 七 分 册

生活橡胶制品和胶乳制品

赵元贤 王迪钧 魏邦柱 主编

责任编辑：宋向雁 周伟斌

封面设计：季玉芳

封面题字：张玉楚

*

化学工业出版社出版发行

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

杨庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092 1/16 印张31 1/4 字数786千字

1990年10月第1版 1990年10月北京第1次印刷

印 数 1—5,460

ISBN 7-5025-0690-X/TQ·407

定 价 22.50元

《橡胶工业手册》修订工作委员会

主任委员：于清溪

副主任委员：吕百龄　董庭辉　杨银初

秘书长：周国樞

副秘书长：刘植榕　谢遜志　单既宝

秘书组：汤华远　姜志悌　刘登祥　薛广智

委员（按姓氏笔划排列）：

丁邦曾　于清溪　王迪钧　王明仁　王梦蛟　叶可舒　白仲元
刘植榕　刘登祥　朱馨镛　汤华远　李延林　吕百龄　杨顺根
杨银初　吴庆云　吴宇方　张丹秋　张玉崑　张启耀　单既宝
林孔勇　林宝善　周木英　周国樞　周鸣峦　周俊伟　金晟娟
郑亚丽　赵光賢　钟延壎　姜志悌　涂毓賢　龚怀耀　梁守智
梁星宇　董庭辉　谢遜志　翟祥国　薛广智　魏邦柱

各分册的委员分工如下：

分　册	主　编	副主编	
第一分册	谢遜志	刘登祥	周鸣峦
第二分册	王梦蛟	龚怀耀	薛广智
第三分册	梁星宇	周木英	
第四分册	梁守智	钟延壎	张丹秋
第五分册	李延林	吴宇方	翟祥国
第六分册	林孔勇	金晟娟	梁星宇
第七分册	赵光賢	王迪钧	魏邦柱
第八分册	刘植榕	汤华远	郑亚丽
第九分册	杨顺根	白仲元	
第十分册	涂毓賢	林宝善	朱馨镛
第十一分册	王明仁	叶可舒	吴庆云
第十二分册	周俊伟	丁邦曾	张启耀

编辑：张玉崑　周伟斌　宋向雁

本分册编写人员

（按姓氏笔划排列）

丁金新　马慎敏　王岑绍　仇荣根　许　云　刘根林　邢献连
李佐邦　李啸梅　苏美英　张志强　张荣江　张惕平　陈志刚
金才熊　金晟娟　周建策　施良海　胡妙林　赵瀛生　顾早祥
贾丽明　徐桃源　黄梅兰　黄群俊　黄嘉祺　韩寿松　翟祥国
魏邦柱

修订版前言

《橡胶工业手册》自1973年问世以来，深受广大读者的欢迎，在传播和积累橡胶工业科学技术知识、交流和总结技术经验，促进生产发展及提高技术水平等方面，在生产、科研、教学各个领域中均发挥了重要的作用，曾多次重印，并在1983年被评为化学工业部优秀图书。随着橡胶工业科学技术的迅速发展，原手册的内容已不能满足读者的要求和适应橡胶工业进一步发展的需要，急需组织力量进行全面修订。为此，于1984年成立了《橡胶工业手册》修订工作委员会，负责手册的全面修订工作。

修订工作委员会在化学工业部橡胶司和化学工业出版社的指导下，邀请化学工业部北京橡胶工业研究设计院、化学工业部桂林橡胶工业设计研究院、上海橡胶制品研究所、天津市橡胶工业研究所、上海市胶鞋研究所、化学工业部沈阳橡胶工业制品研究所等单位推荐一批有实践经验的专家分别担任各分册的主编工作，并具体组织国内70多个单位的300余名各方面专家和工程技术人员分头执笔，从当代科学技术水平着眼，对原书进行了全面修订。为集思广益、确保质量，在初稿写就后采取各种不同方式邀请有关专家比较扎实地进行了审查，以求切实保证质量。《橡胶工业手册》修订版力图保持原书实用性、简明性、全面性的特点，并努力提高内容的科学性、先进性和系统性。手册体现了技术工具书的特点，力求简明扼要，编排合理，检索方便。

本书修订中，在注意全套书连贯性的同时，又保持了各分册的相对独立性和完整性。每个分册都有自己的特点，自成体系。考虑到当今技术工作中技术经济和管理科学的日趋重要，此次修订特增加了第十二分册，专门介绍技术管理的内容。全书采用了我国1984年2月公布的法定计量单位，并附有原计量单位和法定计量单位之间的换算关系。在专业名词术语方面也尽量做到统一，力求符合标准化、通用化的原则。对于目前还无定论的某些化合物命名问题，考虑到行业习惯的这一客观情况，有一些仍采纳行业习惯叫法，待有定论后再行订正。

为方便广大读者使用，手册修订后，由原来九个分册增订为十二个分册。划分如下：

第一分册　生胶与骨架材料
第二分册　配合剂
第三分册　配方与基本工艺
第四分册　轮胎
第五分册　胶带、胶管与胶布
第六分册　工业橡胶制品
第七分册　生活橡胶制品和胶乳制品
第八分册　试验方法
第九分册　橡胶机械（上、下册）
第十分册　工厂设计
第十一分册　标准与文献
第十二分册　技术经济

在本书修订过程中得到了化学工业部北京橡胶工业研究设计院、原上海市橡胶工业公司和天津市橡胶工业公司等单位的大力支持，还得到了中国橡胶工业协会、中国化工学会橡胶学会、化学工业部北京橡胶工业研究设计院、常熟橡胶制品厂、天津橡胶工业研究所、威海轮胎厂、北京橡胶制品设计研究院、哈尔滨北方橡胶厂等单位以及薛广智、严鸿光等同志的赞助，在此一并表示感谢。

本书修订工作始自1984年，时间跨度大，涉及单位多，整个工作的组织、书稿的具体编写和审查、以及编辑出版等，工作量甚大。其间，原副主任委员胡又牧、苗润生和张绍祖同志在任职期间都曾做过诸多有益工作，为日后工作的进一步开展创造了条件。谨此说明并致谢。

《橡胶工业手册》系橡胶专业的技术工具书，主要供橡胶行业的工程技术人员、管理干部和具有一定生产经验的技术工人使用，也可供有关部门工作人员和高等院校师生参考。

我们期望本书能够对读者有所帮助，如果读者从中得到有益的知识和信息，并在生产、科研和管理工作中发挥作用，修订工作委员会和所有执笔者都将感到高兴和欣慰！

修订工作虽然尽了很大努力，但由于时间和水平有限，缺点和错误之处在所难免，希望广大读者予以指正。

《橡胶工业手册》修订工作委员会

1987年

目　录

第一篇　生活橡胶制品

第一章　胶鞋……1
第一节　概论……1
一、国内外胶鞋工业历史……1
(一) 国外胶鞋工业简史……1
(二) 国内胶鞋工业简史……2
二、原材料……3
(一) 主体材料……3
(二) 助剂……6
(三) 胶粘剂……7
(四) 装饰材料……11
(五) 帮面、衬里材料……12
(六) 缝纫线……13
三、品种……14
(一) 胶鞋的品种与分类……15
(二) 胶鞋品种的发展趋向……15
(三) 胶鞋品种简介……16
四、工艺……19
(一) 准备工艺……19
(二) 胶鞋成型工艺……24
五、测试及标准……27
六、料研……28
(一) 生物力学实验……28
(二) 胶鞋穿用性能试验……28
(三) 电脑设计……28
第二节　胶鞋结构设计……29
一、楦型设计……29
(一) 鞋楦设计的依据……29
二、鞋帮和鞋帮附件设计……34
(一) 鞋帮设计……34
(二) 鞋帮附件设计……41
(三) 橡塑鞋帮样设计……44
(四) 内底布样板设计……48
(五) 胶面胶鞋里子样板设计……50
三、外底样板设计……52
四、海绵内底样板设计……54
五、压延花纹辊筒和模具设计……54
(一) 外底花纹辊筒设计……54
(二) 围条及外包头花纹设计……58
(三) 胶面胶鞋鞋面一次出型辊筒的设计……59
六、模具设计……60
(一) 胶料收缩……60
(二) 外底模具设计……61
(三) 底后跟模具设计……62
(四) 橡塑发孔胶板模具设计……63
七、配色……64
第三节　鞋帮制造……65
一、制帮用原材料……65
(一) 鞋用材料的种类……65
(二) 鞋用纺织物的主要材料规格……75
二、面里布贴合……76
(一) 供面里布贴合用胶粘剂……75
(二) 刮浆合布机……78
(三) 面里布刮浆合布工艺及注意事项……79
三、帮面部件裁切……79
(一) 裁切方法……79
(二) 套裁方法……80
(三) 裁切工艺及注意事项……81
(四) 口条布的裁切与加工……81
四、鞋帮部件的印色和烫压……81
(一) 印色……81
(二) 烫压……84
五、鞋帮部件的缝纫……85
(一) 缝纫机的品种……85
(二) 鞋帮部件的缝纫……85
第四节　布面胶鞋的制造……87
一、胶料配方设计……87
(一) 配方整体设计……87

(二) 胶料部件含胶率……87
(三) 主要部件胶料配方设计……88
(四) 专用胶鞋配方设计……92
(五) 配方举例……92
二、布面胶鞋生产工艺……96
(一) 布面胶鞋生产工艺……96
(二) 半制品工艺要求及注意事项……96
(三) 成型方法及工艺要点 ……102
(四) 专用胶鞋生产工艺 ……104
(五) 硫化 ……105
三、布面胶鞋的主要质量问题及改进措施 ……107
第五节 胶面胶鞋的制造 ……107
一、胶料配方设计 ……107
(一) 配方整体设计 ……108
(二) 部件配方设计 ……108
(三) 专用胶面胶鞋配方设计 ……111
二、胶面胶鞋制造工艺 ……113
(一) 一般胶面胶鞋制造工艺 ……113
(二) 专用胶面胶鞋制造工艺 ……126
三、胶面胶鞋的主要质量问题及改进意见 ……126
(一) 生产中存在的质量问题 ……126
(二) 使用中存在的质量问题 ……128
四、胶面胶鞋半成品试验及成品检验 ……128
(一) 半成品试验 ……128
(二) 成品检验 ……129
第六节 橡塑鞋 ……129
一、前言 ……129
(一) 定义 ……129
(二) 发展状况 ……129
(三) 品种结构 ……130
(四) 橡塑鞋常用的原材料 ……131
二、橡塑鞋配方设计原理 ……132
(一) 仿革鞋底 ……132
(二) 橡塑并用发泡材料 ……133
(三) 注塑材料 ……135
(四) 浇注型聚氨酯发泡料 ……141
三、制造工艺 ……141
(一) 冷粘鞋制造工艺 ……141
(二) 注塑鞋制造工艺 ……155
(三) 浇注鞋制造工艺 ……169
第七节 鞋底鞋跟 ……185
一、橡胶鞋底鞋跟 ……185
(一) 结构设计 ……185
(二) 原材料选择及配方举例 ……187
(三) 加工工艺 ……190
(四) 常见的质量问题与改进措施 ……192
二、透明橡胶底 ……192
(一) 原材料 ……193
(二) 加工工艺 ……196
三、仿革底 ……196
(一) 配方设计 ……197
(二) 加工工艺 ……198
四、轻胶片 ……200
(一) 原材料选择及配方举例 ……200
(二) 加工工艺 ……201
(三) 常见质量问题及改进意见 ……203
第八节 胶鞋标准及专用测试方法 ……204
一、胶鞋术语标准 ……204
(一) 应用范围 ……204
(二) 分类命名原则 ……204
(三) 胶鞋结构部件 ……205
(四) 结构设计 ……205
(五) 胶鞋工艺设备 ……205
(六) 胶鞋质量缺陷 ……205
(七) 胶鞋测试 ……205
二、中国鞋号及鞋楦系列标准 (GB 3293—82)……205
(一) 统一鞋号的优点 ……205
(二) 鞋号分档 ……205
三、传统胶鞋产品国家标准 ……206
四、橡塑鞋标准 (GB4492—84) ……207
(一) 产品分类 ……207
(二) 鞋号 ……207
(三) 物理机械性能 ……207
(四) 外观缺陷 ……207
(五) 测试方法 ……207
五、胶面防砸安全靴标准 (GB7054—86) ……209
(一) 适用范围及指标 ……209
(二) 物理机械性能 ……209

(三) 外观质量 ……209
(四) 物理性能试验方法 ……209
六、橡胶鞋底标准(GB7055—86)……210
七、胶鞋专用测试方法标准 ……212
(一) 胶鞋外底屈挠试验方法(GB 3901—83) ……212
(二) 橡塑鞋微孔材料硬度试验方法标准 (GB4493—84) ……213
(三) 橡塑鞋微孔底材料交联密度特征值试验方法标准 (GB 4494—84) ……213
(四) 橡塑鞋微孔材料压缩变形试验方法标准 (GB4495—84) ……214
(五) 橡塑鞋微孔材料表观密度试验方法标准 (GB4496—84) ……215
(六) 胶鞋成鞋屈挠试验方法 ……215
(七) 传统胶鞋试验条件及试样制备 ……216
主要参考文献 ……217
第二章 医用橡胶制品 ……218
第一节 概论 ……218
一、医用橡胶制品的发展 ……218
(一) 天然橡胶制品 ……218
(二) 硅橡胶制品 ……218
(三) 聚氨酯制品 ……219
(四) 反式-1,4-聚异戊二烯制品 ……219
(五) 丁基橡胶与卤化丁基橡胶制品 ……219
二、医用橡胶制品分类 ……220
三、医用橡胶制品的要求 ……220
四、医用橡胶及制品的生物学评价 ……222
(一) 分类 ……224
(二) 检验 ……224
第二节 体外医用橡胶制品 ……228
一、分类 ……228
二、用途和规格 ……229
三、配方设计及要求 ……230
四、主要产品分论 ……231
(一) 塞类 ……231
(二) 胶管类 ……238
(三) 球类 ……246
(四) 医用硅橡胶制品 ……247
(五) 特殊结构的医用橡胶制品 ……248
(六) 胶乳导管 ……253
(七) 粘贴制品 ……253
(八) 兽医器械类橡胶制品 ……256
五、成品试验方法 ……259
第三节 体内医用橡胶制品 ……262
一、材料及配合 ……262
(一) 主体材料 ……262
(二) 辅助材料 ……266
(三) 配合 ……268
二、体内医用硅橡胶制品分类 ……268
三、体内医用硅橡胶制品的加工工艺 ……269
(一) 体内医用热硫化硅橡胶的配炼 ……269
(二) 体内医用热硫化硅橡胶的模压硫化 ……270
(三) 体内医用热硫化硅橡胶的压出 ……270
(四) 体内医用热硫化硅橡胶制品的二次硫化 ……270
(五) 体内医用热硫化硅橡胶制品的粘合 ……271
四、影响生物医学性能的因素 ……271
(一) 加工环境和消毒的影响 ……271
(二) 植入材料的形状与表面光洁度对组织反应的影响 ……271
(三) 加工工艺和配合的影响 ……272
(四) 聚合物化学结构的影响 ……272
五、理化性能质量控制与测试 ……272
(一) 生胶和混炼胶性能的测定 ……272
(二) 硫化胶溶出物试验 (浸出液试验) ……274
(三) 金属含量测定 ……275
六、生物学试验方法及标准 ……275
(一) 细胞培养毒性试验 (琼脂覆盖法) ……275
(二) 急性全身毒性试验 ……276

(三) 皮内刺激试验 ……276
(四) 口腔粘膜刺激试验 ……277
(五) 热源试验 ……277
(六) 过敏试验 ……278
(七) 短期肌肉埋植试验 ……279
(八) 溶血试验 ……279
(九) 眼结膜刺激试验 ……280
(十) 致畸性试验 ……280
(十一)Ames法致突变试验 ……281
主要参考文献 ……281
第三章 接触食品用橡胶制品 ……282
第一节 概论 ……282
一、接触食品用橡胶制品的一般要求 ……282
二、有关材料的规定 ……283
三、生产工艺的管理控制 ……289
四、接触食品用橡胶制品的卫生管理办法 ……290
五、接触食品用橡胶制品的标准与卫生学试验 ……290
第二节 各类接触食品用橡胶制品 ……295
一、橡胶滤酒板 ……295
二、压力锅橡胶圈 ……296
(一) 用途 ……296
(二) 性能要求 ……296
(三) 配方设计 ……298
(四) 模具设计 ……300
(五) 生产工艺 ……300
附录一 卫生项目试验方法 ……301
三、橡胶奶头 ……302
(一) 品种规格及质量要求 ……302
(二) 技术要求及原材料选择 ……303
(三) 产品结构 ……304
(四) 工艺过程简述 ……304
(五) 主要质量问题及预防措施 ……305
四、橡胶垫圈、垫片 ……305
(一) 规格及质量要求 ……305
(二) 食品用橡胶垫圈和橡胶垫片的要求 ……305
(三) 技术要求 ……307
(四) 原材料选择 ……307
(五) 工艺过程简述 ……307
(六) 主要质量问题及预防措施 ……308
五、接触食品用橡胶管 ……308
(一) 接触食品用增强胶管 ……308
(二) 食品用纯橡胶管 ……320
六、保温瓶垫圈 ……324
(一) 技术要求 ……324
(二) 配方举例 ……325
(三) 工艺流程 ……325
七、冰箱密封胶条 ……325
(一) 生产工艺 ……326
(二) 胶料性能要求 ……330
主要参考文献 ……333
第四章 文教体育及日常生活用品 ……334
第一节 体育用品 ……334
一、球类 ……334
(一) 橡胶球 ……334
(二) 球胆 ……342
二、乒乓球拍粒型胶面与海绵 ……346
(一) 粒型胶面与海绵的作用 ……347
(二) 粒型胶面 ……347
(三) 海绵 ……353
(四) 粒型胶面与海绵存在的问题 ……358
三、游泳圈、游泳帽 ……358
第二节 文教用品 ……363
一、擦字橡皮 ……363
(一) 规格及质量要求 ……363
(二) 技术要求 ……364
(三) 产品结构及配方举例 ……365
(四) 工艺过程简述 ……365
(五) 主要质量问题及预防措施 ……367
第三节 日常生活用品 ……367
一、橡胶热水袋和冰囊 ……367
(一) 种类、规格和质量要求 ……367
(二) 结构及配方设计 ……369
(三) 工艺过程简述 ……370
(四) 主要质量问题及预防措施 …371
二、橡皮线、橡皮圈、橡皮布 ……372
(一) 橡皮线和橡皮带 ……372
(二) 橡皮圈 ……377
(三) 橡皮布 ……379

第二篇　胶乳制品和胶乳制品工艺

第一章　概论 ……382
第一节　胶乳工业 ……382
第二节　胶乳制品工艺 ……384
第三节　胶乳制品 ……386
主要参考文献 ……386
第二章　胶乳及配合剂的加工技术 ……387
第一节　配合剂的加工 ……387
一、加工设备 ……387
（一）球磨机 ……387
（二）砂子磨 ……388
（三）振荡球磨机 ……388
（四）超声乳化器 ……388
（五）胶体磨 ……388
（六）高压匀浆泵 ……388
二、溶液的制备 ……388
三、配合剂分散体的制备 ……389
四、乳浊液的制备 ……391
第二节　胶乳制品的配方设计 ……392
一、配方设计的原则和方法 ……392
（一）胶乳品种的选择 ……393
（二）配合剂的选择 ……393
（三）其它要点 ……394
二、配方的表示方法和计算 ……395
三、特殊配方的设计要点 ……396
（一）硬度和定伸应力 ……396
（二）耐热制品 ……396
（三）耐寒制品 ……396
（四）耐油制品 ……397
（五）耐燃制品 ……397
第三节　胶乳的加工处理 ……397
一、去氨 ……397
二、加月桂酸皂 ……398
三、纯化 ……398
四、稀释 ……399
第四节　胶乳的配合 ……399
一、配合设备 ……399
二、配合胶乳的制备 ……400
三、配合胶乳的稳定性 ……401
四、配合胶乳应用前的预加工 ……401
第五节　胶乳的硫化 ……403
一、胶乳的硫化方法 ……403
二、预硫化胶乳的制备 ……404
三、胶乳硫化程度的检验 ……405
四、预硫化胶乳的应用 ……405
第六节　胶乳的改性 ……407
一、阳性胶乳 ……407
二、胶乳的接枝 ……408
三、胶乳的补强 ……408
四、胶乳的并用 ……409
主要参考文献 ……410
第三章　胶乳工艺原理 ……411
第一节　胶乳的胶凝及成膜 ……411
一、胶凝方法及其影响因素 ……411
（一）直浸法 ……411
（二）热敏化法 ……411
（三）离子沉积胶凝法 ……413
（四）迟缓胶凝法 ……415
（五）电沉积法 ……416
（六）多孔模型法 ……416
二、胶乳的成膜 ……416
（一）胶乳凝胶的脱水收缩 ……416
（二）胶乳的成膜 ……417
第二节　天然胶乳的硫化历程及其特点 ……418
主要参考文献 ……419
第四章　胶乳制品各论 ……420
第一节　概述 ……420
第二节　浸渍制品 ……420
一、浸渍制品用胶乳的配合 ……420
二、浸渍设备 ……423
（一）浸渍制品用模型 ……423
（二）浸渍槽 ……424
（三）凝固剂槽 ……424
（四）浸渍机 ……424
（五）干燥及硫化设备 ……425
三、浸渍方法 ……425
四、浸渍工艺 ……425
（一）浸渍操作 ……425
（二）沥滤 ……426
（三）卷边 ……426
（四）干燥和硫化 ……426
（五）脱模 ……427
（六）表面处理 ……427
五、主要浸渍制品 ……428

(一) 医用手套 ……428
(二) 工业手套 ……429
(三) 家用手套 ……430
(四) 绝缘手套 ……431
(五) 气象气球及节日气球 ……432
(六) 玩具气球 ……433
(七) 避孕套 ……433
(八) 球胆 ……434
(九) 奶嘴 ……434
六、浸渍制品生产中常见的问题及解决办法 ……435
第三节 胶乳海绵 ……436
一、胶乳海绵的生产工艺 ……437
(一) 胶乳的配制 ……437
(二) 胶乳起泡 ……439
(三) 泡沫胶乳胶凝 ……440
(四) 胶乳海绵的模型及注模工艺 ……440
(五) 胶乳海绵的硫化、沥滤和干燥 ……441
二、主要海绵制品的生产 ……441
(一) 胶乳海绵制品的物理机械性能 ……441
(二) 主要胶乳海绵制品的生产 ……441
三、胶乳海绵制品生产中可能出现的问题及原因 ……442
第四节 胶乳压出制品 ……442
一、胶乳胶丝 ……442
(一) 原材料的选择及配方举例 ……443
(二) 生产工艺 ……443
二、胶乳胶管 ……445
(一) 原材料的选择及配方 ……445
(二) 生产工艺 ……446
第五节 注模制品 ……448
(一) 金属模型热敏化胶乳注模法 ……448
(二) 多孔模型配合胶乳注模法 ……448
第六节 胶乳在其它方面的应用 ……449
一、胶粘剂 ……449
(一) 天然胶乳胶粘剂 ……449
(二) 氯丁胶乳胶粘剂 ……450
(三) 丁腈胶乳胶粘剂 ……451
(四) 丁苯胶乳胶粘剂 ……451
(五) 丁基胶乳胶粘剂 ……452
(六) 丁吡胶乳胶粘剂 ……452
二、人造革 ……452
三、胶乳水泥 ……453
四、毛毡垫 ……554
五、胶乳纸张 ……455
(一) 打浆法 ……455
(二) 浸渍法 ……456
(三) 涂布法 ……457
六、不织布 ……458
七、胶乳沥青 ……459
八、胶乳胶布 ……460
九、胶乳涂料 ……460
十、地毯背衬 ……461
主要参考文献 ……463
第五章 胶乳制品物理机械性能试验 ……464
第一节 胶乳制品拉伸性能试验 ……464
一、一般要求 ……464
二、胶乳制品拉伸性能试验方法 ……466
三、影响因素 ……468
第二节 胶乳制品耐蒸汽老化试验 ……469
一、试验方法 ……469
二、试验举例 ……470
三、影响因素 ……471
第三节 胶乳制品物理机械性能试验 ……471
一、胶乳海绵物理机械性能试验 ……471
(一) 硬度试验 ……471
(二) 恒定压缩永久变形试验 ……472
(三) 海绵反复压缩永久变形试验 ……475
二、胶乳胶丝拉伸性能试验 ……477
(一) 试样及其制备 ……477
(二) 试验仪器及试验条件 ……477
(三) 方法 ……477
(四) 试验结果及其计算 ……478
(五) 影响因素 ……478
三、胶乳工业手套耐酸(碱)性能试验 ……479
(一) 试样 ……479
(二) 试验仪器及试验条件 ……479
(三) 方法 ……480

（四）试验结果及其计算 ……480
（五）影响因素 ……480
四、胶乳避孕套物理性能测定 ……482
（一）长度和宽度测定 ……482
（二）针孔试验方法 ……483
（三）破裂容量和压力的测定 ……483
（四）拉伸性能测定 ……484
（五）耐贮存老化性能测定 ……484
五、胶乳气象气球爆破性能测定 ……485
（一）探空气球爆破性能测定 ……485
（二）测风测云气球爆破性能测定 ……486
（三）影响因素 ……487
主要参考文献 ……487

第一篇　生活橡胶制品

第一章　胶　　鞋

第一节　概　　论

一、国内外胶鞋工业历史

（一）国外胶鞋工业简史

胶鞋是橡胶工业最早的产品之一。1735年，参加南美科学考察团的法国科学家Condamine，在亚马逊河流域发现当地印弟安人用天然胶乳制作“胶鞋”，以防止脚被蛇、虫叮咬。回到法国后，他作了报道。另一位法国科学家Francis将干橡胶块浸泡于松节油中，配制成橡胶溶液，涂刷在靴、鞋的帮、统外表面，使之能够防水，这一试验引起了广泛的兴趣，胶鞋工业的萌芽由此产生。

1820～1830年，英国的Thomas Hancock和Charles Macintosh将天然橡胶溶于有机溶剂，配成胶浆，涂覆于底基材，制作长统胶面靴。但是，这种长靴的帮面夏天发粘、冬天变硬，性能很差。1839年，Goodyear发明了橡胶料的硫化。1843年，这一方法在美国的胶鞋制造中获得推广。1850年，制成橡胶底鞋；1868年，第1双帆布帮橡胶底的轻便运动鞋——槌球鞋在美国出现；19世纪70年代末，轻便运动鞋演化成网球鞋，并被美国草地网球协会批准采用；1890年，美国已有19家胶鞋厂，至1892年，其中的16家合并成美国Royal公司，1894年，Spaulding体育用品公司在其商品目录上首次列入跑鞋。1908年，美国派出6人马拉松代表队参加伦敦奥林匹克运动会，Spaulding公司运动鞋厂的制鞋专家Piers随队前往，回国后，他设计、试制了第1双长跑运动鞋，此后，各类专业运动鞋相继问世。

1924年Tesller兄弟在德国设厂生产运动鞋；1948年，两兄弟中的Adolf组建了著名的Adidas公司，Rudolf开办了Pumas公司，前者目前拥有近万名雇员，产量达28万双/d，在世界运动鞋业中雄居首位。

从1908年起，日本的三田土橡胶合资公司引入并推广了美国的胶鞋制造技术，当时生产的胶鞋仅供富裕阶层散步时穿用，胶面长靴的棉毛布夹里也很薄，故穿用面很窄。由于日本生产的胶鞋、胶靴在质量和价格等方面均不能与欧、美同类产品相匹敌，故其鞋业发展迟缓。以后，因为袜套式胶鞋被用作农村、工矿的工作鞋，并向中国出口，带动了胶鞋生产技术的进步，胶鞋的品种、质量和生产率等均迅速提高，不仅满足了国内需求，还向世界各地出口。在第二次世界大战期间和战后，日本胶鞋业由于忽视产品质量，致使其发展处于停顿状态，1951年起，丁苯橡胶在鞋业被逐渐推广使用，1955年前后，鞋业开始以氯丁橡胶、高苯乙烯树脂、丁腈橡胶等为原料，试制出橡塑鞋、劳保靴（鞋）、海绵拖鞋等品种，并注重改进产品质量，提高生产率，通过种种努力，日本逐渐成为制鞋大国。

但是，从60年代后期以来，欧、美、日本诸国的胶鞋产量多趋于下降，如：1966～1970

年美国的胶鞋总产量从1.97亿双下降到1.76亿双；1965～1977年日本的胶鞋产量从1.73亿双减少到0.83亿双。一些原来出口鞋类的主要国家，如美国、日本、联邦德国、英国等国变为大量进口鞋类的国家，而东南亚地区则逐渐成为鞋类的主要出口地。近年来，全世界胶鞋产量每年递增2.5亿双，其中40～50%为布面胶鞋；30%为模制胶面靴（鞋）；20%为合成革帮胶底鞋。

（二）国内胶鞋工业简史

1917年，一位华侨在广州市开办了我国第一家胶鞋厂。1919年，中华制造橡皮有限公司在上海成立，每天约生产120双皮鞋底、跟；1921年开设的上海模范工厂橡皮工厂，每天生产皮鞋底1200～1800双；1922年，亚洲橡皮厂开始生产中国式舌口套鞋；其后，山东、东北等地相继开设胶鞋厂。处于初创时期的胶鞋厂规模都较小，仅能生产力士鞋、便鞋、圆口雨鞋等简单的品种。尽管胶鞋是解放前我国橡胶工业的代表性产品，胶鞋工业却始终在坎坷不平的道路上挣扎着。1925～1931年为胶鞋工业的全盛时代，仅上海一地胶鞋的年产量便达到2000万双，其中胶面胶鞋占70～80%、布面胶鞋占20～30%；1932～1935年胶鞋工业处于衰落之中。表1-1-1为1933年上海胶鞋厂的开工状况，由此可见鞋业的艰难。

表 1-1-1　1933年上海胶鞋厂的开工状况

全部开工的	1
开工率50～70%	5
开工率30～40%	13
开工率10～20%	5
停　工	10

抗战胜利后，胶鞋业一度畸形发展。但是总的说来，胶鞋工业技术落后，设备陈旧、简陋，只能生产一些中、低档胶鞋，一些高档的运动鞋等需要进口，产品的质量低劣，胶鞋的穿着寿命一般仅90多天。

解放以后，我国的胶鞋工业经过恢复、调整、改造以及逐步地有计划地建设一批新厂后，获得了蓬勃发展。目前，全国有200多家规模大小不一的胶鞋厂，职工14万人。胶鞋的年产量也已从解放初期的约5千万双增加到1985年的6.79亿双。胶鞋工业的年橡胶消耗量达8万吨，占整个橡胶工业年橡胶消耗量的1/8，上述数据表明胶鞋工业已成为我国橡胶工业中重要的构成部分。

近几年，国内胶鞋工业的生产发展较快，其原因可归纳为①市场销售趋向于旺势。在劳动、生活、运动、游戏中都能穿用的胶鞋便成为受欢迎的鞋种。②新品种的开发。在总结经验并吸取国内外先进技术的基础上，胶鞋工业实施了一系列技术进步的措施，致力于改善胶鞋的产品构成，促使其向“轻量、卫生、舒适、美观”四化方向发展，重视新款式的开发，初步扭转了“几十年一贯制”的陈旧局面，从面使胶鞋的品种和款式有明显的增长。1985年，投产的胶鞋品种已近千种。由于胶鞋工业积极开发新品种，并以新品种为龙头，带动了新材料、新工艺、新设备的发展和应用，形成了良性循环，使胶鞋在四鞋（皮鞋、布鞋、塑料鞋、胶鞋）销售中的比率出现了回升趋势。解放初期，胶鞋在商品鞋中的比率接近50%，其后，因品种陈旧、原材料及制造技术上的因循守旧，此比例曾一度降到38%，1985年又回升到44%。

今后要改造老品种，增加新品种，采用新型原材料，加强胶鞋结构设计工作，提高工艺装备水平，以提高胶鞋的档次为核心，努力提高胶鞋工业的生产水平，加强市场信息收集和预测工作，加强出口产品的研制，采取以出口带内销等措施。

二、原 材 料

胶鞋生产所用原材料的品种繁多，可归纳为如下几类：主体材料（聚合物）；助剂；胶粘剂；帮面、衬里材；装饰材料。目前，国产胶鞋的原材料，鞋底以橡胶料为主，布面胶鞋帮面料中的95%以上为棉帆布。

国外胶鞋业除运动鞋之外，帮面很少用棉帆布，面较多地应用合成纤维织物、合成革和人造革等。在底料用的主体材料中硫化橡胶只占一半左右（每年消耗2～2.5万吨胶料），其余一半为热塑性弹性体、聚氨酯、聚氯乙烯等。

（一）主体材料

除橡胶外，SBS、PU、橡塑并用（复合）料等在胶鞋生产中，被用作胶鞋的鞋底、底后跟、胶面鞋（靴）的帮、统及其它部件。由于树脂的价格低于橡胶，通过橡塑并用，不仅能改善产品性能、增加品种，还可取得较高的经济效益，因此，被国内外胶鞋工业广泛采用。

1．天然橡胶

国内胶鞋工业应用天然橡胶的比例较高，在胶鞋用黑色胶料中常占60～65%，在白色、浅色胶料中占25～95%。其原因是：天然橡胶硫化后物理机械性能较好，天然橡胶胶料混炼缩性小、半制品表面光洁且自粘性较好等，适于手工操作较多的热硫化粘贴法成鞋工艺。其品种包括烟片胶、绉皮胶（白、褐）、颗粒胶、风干胶及马来西亚标准橡胶。为降低成本、提高防老化性能等，常与合成橡胶或树脂并用。

2．合成橡胶

（1）丁苯橡胶　由于丁苯橡胶胶料收缩性较大，半制品手感也较硬，因此在胶鞋工业中使用比例较低，在黑色鞋底料中占10～15%，在胶面料中占5～10%。透明鞋底胶料中需使用非污染型丁苯橡胶，使用比例很高，达80～100%。胶鞋工业常用的是1500系列低温乳聚丁苯橡胶及充油丁苯橡胶。为改善丁苯橡胶的弹性、耐动态疲劳性、耐寒性及加工性能，鞋用胶料中常将其和天然橡胶、顺丁橡胶或与树脂并用。溶聚丁苯橡胶的透明度高、收缩率低、低温屈挠性好、粘着力高，而且模型内流动性好、填充量高，常与非污染型丁苯橡胶或顺丁橡胶并用，制作胶鞋的透明和半透明底。

（2）顺丁橡胶　顺丁橡胶的弹性和耐磨性优异，但加工性能较差，不耐撕裂，通常须和天然橡胶、丁苯橡胶等并用，加以改性。国内不少胶鞋厂用顺丁橡胶制作透明和半透明鞋底。

（3）中乙烯基丁二烯橡胶　乙烯基含量为35～55%的丁二烯橡胶被称作中乙烯基丁二烯橡胶，这是70年代初开发的合成橡胶新品种，在国外已实现工业化生产，我国也相继开展了中乙烯基丁二烯橡胶的合成和应用研究。从现有的应用情况看，中乙烯基丁二烯橡胶的加工性能不够好，塑性大，包辊性差，粘性差，宜于和天然橡胶并用。由于这种橡胶防混滑性能、防老化性能和耐磨性能都比较好，它和溶聚丁苯橡胶并用后，可制作半透明或浅色鞋底等，所以，其用途正在扩大之中。

（4）氯丁橡胶　除了制作防燃鞋、耐油鞋等劳保鞋（靴）及内底海绵外，目前，在胶鞋的冷粘成型工艺中，氯丁橡胶被大量地用作胶粘剂。

（5）丁腈橡胶　其耐油、耐溶剂性能优异，常用来制作耐油劳保靴（鞋）。丁腈橡胶还能与聚氯乙烯树脂并用，以提高后者的耐冲击性、韧性和弹性等。

（6）羧基丁腈橡胶　酸值为6～7%的羧基丁腈橡胶，被国外鞋业用作工矿劳保靴和军用鞋底料。羧基丁腈橡胶也可改性聚氯乙烯树脂。

3．再生胶

掺用再生胶后，配合剂宜于分散；操作生热较少，不易焦烧；收缩率小；流动性好；压出与压延速度较快；硫化时容易充满模型；耐油性、耐酸碱性、耐老化性和耐热性均优于未掺用再生胶的胶料。此外，再生胶价格低廉，因而它在胶鞋工业被用来代替部分橡胶，制作海绵内底、硬中底和黑色鞋底、底后跟等。

4．热塑性弹性体

制鞋工业为热塑性弹性体的主要用户，如联邦德国每年耗用热塑性弹性体材料约6万吨，其中鞋用占65%，胶粘剂用占10%。各类热塑性弹性体的耗用总量中，苯乙烯嵌段共聚物的耗用量占70%。

（1）热塑性聚氨酯　由聚酯（醚）二醇（A）、二异氰酸酯（B）、二元醇（C）反应，生成具有（A—B)$_m$—(C—B)$_n$结构的聚合物。优点：产品耐磨、耐油、光亮、色泽鲜艳、轻盈，适用温度范围－40～100℃，加工方便。可精确地控制产品各部位厚度。缺点：遇到热会发生水解反应，料中必须加入抗水解剂，价格较高。故常被用来制作有特殊要求的运动鞋，象滑雪靴、棒球鞋、摩托车靴等。

（2）苯乙烯嵌段共聚物　苯乙烯嵌段共聚物可分为SBS(苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)、SIS（苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物）和SEBS（部分加氢的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物）三大类。胶鞋工业中应用的主要是总分子量为12～14万、聚苯乙烯嵌段分子量1～2万（聚苯乙烯含量一般低于40%）的SBS。鞋用SBS料的耐屈挠性和硬度随着其聚苯乙烯含量的增加而提高，而耐磨性却随之而降低。在制作要求有较高耐屈挠性的鞋类时，宜采用辐射型SBS。为了提高SBS的耐磨性、耐屈挠性、手感和外观质量，须加入各种配合剂，如：加入白炭黑后，SBS料便具有皱胶片外观；与EVA并用后，SBS料不仅具有良好的耐溶剂性，由其制得的薄形鞋底表面光洁、宜人，适于作时装女鞋。

由于SBS底对地面的抓着力高，在苛刻的穿着条件下，生热量大，因此不能用作激烈运动的运动鞋。但是，通用型室外运动鞋如训练鞋、轻便运动鞋等多逐渐采用SBS。并用聚丙烯树脂的SBS料，其模型内流动性好。注塑所得的滑雪靴，既具有高硬度又有较好的柔韧性及耐擦伤性，因此是较理想的原料。

（3）离聚物　羟基化聚乙烯中，由羧酸基团与钠、锌离子结合，形成的网状结构聚合物，被加热后，离子键瓦解，聚合物出现流动性，冷却到室温后，又变为机械强度很高的固态聚合物。其弹性高、坚韧、抗压缩变形性好、透明度高、以氯丁橡胶粘结剂冷粘成型时毋需预处理。通常用作内头皮、后跟皮、女鞋底后跟顶端皮和带芯孔的鞋底、滑雪靴等，还可与EVA、合成橡胶等并用制作运动鞋鞋底。

（4）醚、酰胺嵌段共聚物　是邻苯二甲酸酯、低分子量二元醇和聚（烷撑醚）二元醇的混合物通过熔融酯基转换反应得到的聚合物。它具有强韧、耐冲击、耐腐蚀、耐热、耐低温屈挠和耐磨等性能，适于制作滑雪靴、登山靴及兰球鞋、足球鞋等运动鞋的鞋底。

（5）天然橡胶系热塑性弹性体　由天然橡胶和聚丙烯、聚乙烯或EVA等热塑性树脂并用后制得的热塑性弹性体。它综合了硫化天然橡胶的优良物理机械性能及热塑性塑料的易加工性能，如：良好的低温柔韧性和较高的软化点；低温下较高的抗冲击强度；耐酸、耐碱或耐盐溶液等的腐蚀；密度低于PVC或热塑性聚氨酯；生产成本低于硫化型橡胶等，因此是供

胶鞋工业选用的热塑性弹性体之一。

（6）间规1,2-聚丁二烯　聚合物中1,2聚合键占90%以上，分子量10多万，结晶度15～35%，细微的晶体分散在橡胶基质之中，显示补强性。它耐磨、耐屈挠，常用作鞋底。以硫黄或过氧化物交联的间规1,2-聚丁二烯海绵，其密度小于普通的橡胶海绵，而弹性却相当；与EVA海绵相比，其弹性和冲击波吸收能力较大，塌陷现象较少；所以常被名牌运动鞋用作内底。

（7）乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）　由于有良好的柔韧性、弹性、耐寒性、耐老化性和粘接性，且色彩鲜艳，能形成不吸水的闭微孔，常被用作冷粘成型的旅游鞋、拖鞋、凉鞋等的微孔底。但是，EVA防湿滑性较差，不宜制作各种鞋底的踏地面层。鞋类微孔材所用EVA中VA含量以15～25%；熔融指数（5kg/200℃）以1～6为宜。

（8）热塑性三元乙丙橡胶　由三元乙丙橡胶和等规聚丙烯树脂并用制得。它可与高压聚乙烯、EVA等树脂并用，制作轻盈、耐屈挠的内底。

5．树脂

（1）聚乙烯树脂（PE）主要是高压聚乙烯，其密度为910～925kg/m³，熔融指数（5kg/200℃）为1.5～2.5。微孔鞋底料多以高压聚乙烯树脂和天然橡胶、顺丁橡胶等并用，为了改善微孔均匀度、网状结构的强度，并提高模型内流动性，可并用EVA。

（2）聚氯乙烯树脂（PVC）　是制鞋工业中广泛应用的原材之一。曾一度占领国内外相当广阔的鞋类原料市场。它具有耐磨、耐化学腐蚀、着色鲜艳、制品花纹清晰等优点，且价格低廉。但与橡胶相比，它的低温柔韧性、防滑性和穿着舒适性欠佳，因而限制了它的应用。对PVC树脂加以改性成为类似橡胶的材料，即改性PVC，使之生产出具有橡胶外观、手感和性能的鞋类来。对PVC进行改性可以提高材料的抗冲击性、韧性、弹性和耐寒性等性能，所用改性剂有两大类：合成橡胶类和合成树脂类。

①　合成橡胶类　目前能与PVC共混的橡胶有丁腈橡胶（NBR）、三元乙丙橡胶（EPDM）、氯丁橡胶（CR）、羧基丁腈橡胶（XNBR）、氯化聚乙烯（CPE）等，它们可减少低分子型增塑剂的挥发和迁移，并能凭借橡胶分子链的弹性改善PVC树脂的性能。其中，用丁腈橡胶改性PVC已有20多年历史，通常以丙烯腈含量为28～34%、门尼粘度为30～40的丁腈橡胶和K值为60～70的聚氯乙烯分散型树脂并用的效果为好。由于并用周期较长，温度较高（超过170℃），并用料色泽不鲜艳，限制了它们在胶鞋中的应用。美国Goodyear公司的Chemigum P83为丁二烯-丙烯腈共聚物、特种热稳定剂、隔离剂（PVC）等的粉末状混合物。由于Chemigum P83与PVC的增塑剂邻苯二甲酸二辛酯（DOP）之间有强烈的亲合力，所以能通过吸收和固定作用防止DOP迁移到PVC材料表面，避免DOP的挥发损失和制品表面发粘现象，使其具备橡胶的手感和外观，并改善其弹性、防滑性、耐屈挠性、耐油性和低温柔韧性等物理机械性能，还具有使微孔料形成均匀的微孔、使注塑产品表面光洁、尺寸稳定、提高注塑速度等优点。

②　合成树脂　以其大分子链填充PVC分子链之间的空隙，并依靠其分子中的极性基团与PVC分子形成极性偶合，从而减缓PVC料中低分子增塑剂向制品表面的迁移，产品就能在很宽的温度范围内保持较恒定的硬度和弹性。目前应用的PVC改性树脂有：甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物（MBS）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（MBS）、以甲基丙烯酸甲酯处理过的ABS（MABS）、丙烯酸类树脂（ACR）、乙烯-乙酸乙烯酯（EVA）、EVA与氯乙烯接枝共聚物（EVA/VC）；聚氨酯；加有第三极性单体的EVA共聚物Elvaloy等。

Elvaloy 741、742和PVC树脂相容性好。经它改性后，PVC鞋底可达到橡胶的手感和外观，具有优异的防滑性、耐屈挠性、耐油性、耐天候老化性和耐低温性，且无增塑剂喷出之虞，其耐磨性和柔韧性接近SBS。

（3）高苯乙烯树脂（HS）为苯乙烯与丁二烯的共聚物，苯乙烯含量占60～85%。该树脂能与天然橡胶、合成橡胶并用，提高制品的硬度和耐磨性能，减少微孔底的收缩率，常用来制作高硬度的微孔底和仿革底等。

（4）丙烯腈、丁二烯、苯乙烯共聚物（ABS） 具有强韧、耐冲击、压缩变形率低和加工性好等优点。它在女鞋底后跟中的用量占国外同类部件中热塑性树脂用量的50%，在美国，ABS年产量的10%用作女鞋底后跟。日本专利提及，SBS鞋底料中加入ABS树脂可提高其耐油性。

6．聚氨酯

由羟端基聚酯或聚醚与多异氰酸酯反应构成的聚合物，分为聚酯型和聚醚型两大类。由于制品具有耐热磨耗、耐屈挠、耐磨、模制时间短、涂饰性好等优点，常被用来制作劳保鞋、训练鞋和时装鞋的微孔鞋底。国外一些原料厂常向鞋厂提供已配好的聚氨酯料，如美国Mobay Chemical公司供应的Bayflex 210、215、235聚醚型双组分聚氨酯料，能大幅度地提高微孔底的物理机械性能，确保产品质量的均匀性，提高生产率并降低副次率。

（二）助剂

胶鞋生产对各种助剂的要求如下：纯度高，含杂质尤其是有害的金属化合物少；水分要控制在1%以下（白炭黑、陶土等填料除外）；颗粒细、粒度均匀、分散性能良好；耐热性好，在硫化或注塑等过程中不产生变色、重结晶现象等；无毒、无臭、不易挥发变质；酸碱性小，不影响胶料硫化等。对着色剂还要求耐光老化性好、着色力强，无油渗性和迁移性。

1．硫化（交联）剂

除了在EVA、PE等材料中用DCP（过氧化二异丙苯）等过氧化物，在氯丁橡胶中用氧化锌等金属氧化物，聚氨酯或氯丁橡胶粘结剂中以异氰酸酯等为交联剂外，其余橡胶胶料都以硫黄作硫化剂。

2．硫化促进剂

以硫黄为硫化剂的胶料中，常须添加硫化促进剂。黑色胶料中，常采用促进剂M、DM、D三种促进剂并用的体系。当胶料中合成橡胶用量较大时，宜配用少量后效性促进剂，象促进剂CZ、NOBS等。透明、浅色胶料常采用促进剂M、DM、TMTD和H等促进剂的并用体系。

3．活性剂

一般的胶料多使用氧化锌加硬脂酸，透明制品胶料采用碳酸锌，白炭黑胶料通常采用二甘醇或三乙醇胺等。

4．防老剂

黑色胶料中，多应用防老剂A、D、4010NA、H、BLE等。浅色胶料须配用非污染型防老剂，如防老剂SP、MB、DOD等。为获得防老化的协同作用，多以几种防老剂并用。无光胶面胶靴用的胶料中，常加入0.5～3份石蜡等物理防老剂。

5．补强剂

黑色胶料以炭黑为主，浅色胶料多采用陶土、活性陶土、活性碳酸钙、碳酸镁和白炭黑等。还有用酚醛树脂、苯并呋喃-茚（古马隆）树脂、木质素、高苯乙烯树脂等作补强剂，提高胶料粘着性、耐磨性和耐屈挠性能等。

6. 填充（增容）剂

目前，普遍以沉降碳酸钙等作填充剂。生产耐酸、碱胶面胶鞋还使用硫酸钡等作填充剂。

7. 软化剂

黑色胶料中，常采用矿物油、沥青、煤焦油、古马隆树脂、松焦油、菜油磷脂、RX-80二甲苯改性树脂等。浅色胶料中，须采用凡士林、锭子油等，海绵和胶面胶鞋的统、帮面、围条等的胶料中常须加入黑、白油膏作软化剂。耐油劳保靴所用胶料中，主要应用DBP、DOP等软化剂。

8. 专用配合剂

（1）发泡剂　胶料中加入的发泡剂在高温下分解，释放出大量气体，使制品内部生成微小的气孔，气孔大小和均匀程度与发泡剂在胶料中的溶解度、高温下的分解程度及胶料的硫化性能之间存在着相关性。合成橡胶或天然橡胶的胶料中多采用碳酸氢钠（小苏打），碳酸氢铵、BN（H）、BSH等并用。以EVA和PE等树脂为主体材料的微孔底料中，多应用AC。

（2）着色剂　白色：钛白粉、立德粉、硫化锌等；红色：氧化铁红、硫化锑、银朱R、永固红、橡胶大红LG、立索尔宝红等；黄色：铬酸铅、硫化镉、镉钡黄、锌黄、永固黄、永固枯黄G等；蓝色：群青、酞青蓝、华蓝、耐晒孔雀蓝色淀、靛蓝等；绿色：铬绿、酞青绿G、颜料绿B、翠绿等；金色：400目青红光铜粉等；银色：250目铝粉等；黑色：以炭黑为主。

（3）防焦剂　在炼胶、压出、压延等工序操作和贮存过程中，能防止胶料早期硫化，在硫化温度下，不妨碍或仅轻微妨碍胶料硫化过程的助剂，称为防焦剂。胶鞋业常用的防焦剂为水杨酸、苯二甲酸酐等；全能防焦剂サンターダーAPR（N-异丙基硫代-N-环己基苯并噻唑次磺酰胺），不仅适用于各类橡胶，还能防止胶料粘度上升，提高混炼效率，减少能耗。

（三）胶粘剂

制鞋工业的粘结剂不但要求有较高的静态粘结强度，能适应冷、热变化，耐水、汗的侵蚀，其胶膜的柔韧性要好，有较好的防屈挠老化性，初粘力也应该大小适当，以免成型过程中粘合件之间相互脱开，造成贴合中的副次品。

表1-1-2按不同的工艺和原料，列出各种鞋用胶粘剂。

1. 热硫化粘贴工艺中应用的胶粘剂

（1）汽油胶浆　胶鞋生产中使用的胶浆有几种浓度，如：布面胶鞋围条边浆浓度较小，面内底布括浆的浓度较大。按照使用要求对胶浆浓度和胶料塑性有不同的规定，如表1-1-3所示。

配制汽油胶浆的胶料，通常以天然橡胶为主体材料，加有硫黄、促进剂〔一般为（M+DM）:D＝7:3〕、立德粉、松香或古马隆树脂等增粘剂和防老剂。使用的汽油规格为120号、170号、200号等。为提高汽油胶浆的初粘力和粘结强度，可加入清胶浆（由天然橡胶和16号汽油配制）。

（2）芳香族溶剂胶浆　以丁腈橡胶料制作耐油胶面胶鞋（靴）时，常使用以苯、二甲苯等芳香族溶剂配制的胶浆。

（3）胶乳胶浆　胶乳型胶粘剂因柔韧性、防水性较好，是理想的鞋用胶粘剂。用于底、帮粘合、内底或帮面装饰条带的固定工序。

表 1-1-2 各种鞋用粘结剂

- 鞋用胶粘剂
  - 热硫化粘贴工艺用
    - 汽油胶浆
    - 芳香族溶剂胶浆
    - 胶乳型胶粘剂
      - 天然胶乳胶浆
      - 合成胶乳
        - 氯丁胶乳
        - 丁腈胶乳
  - 冷粘成型工艺用
    - 氯丁橡胶系
      - 胶乳型
      - 溶液型
    - 聚氨酯系
      - 纯橡胶型
      - 皮革帮粘合型
      - 双液型
      - 接枝型
    - 接枝改性的SBS(SIS)系
      - 热熔型
      - 溶液型
      - 乳液型
  - 帮面、衬里合布用
    - 淀粉浆
    - 聚乙烯醇化学浆
    - 聚乙烯醇、聚丙烯胺、天然胶浆三元共混浆
  - 直接注塑成型工艺用，聚氨酯系

表 1-1-3 胶鞋生产中几种常用的汽油胶浆

种类	含胶率 %	用途	配合比例		塑性 (威廉)
			胶料	汽油	
围条浆	75	布面胶鞋围条边浆	1	3～3.5	0.58～0.6
内底布浆	40	内底布上所折胶浆	1	1.2～1.4	0.48～0.54
夹里布浆	60	胶面胶鞋夹里布浆	1	1.7～2.0	0.55～0.6
底后跟浆	75	胶面胶鞋底后跟固定用浆	1	3.0～4.0	0.48～0.54

① 天然胶乳胶浆 一般选用总固体含量为60%左右的天然胶乳，以低硫含量（1份）为宜。促进剂常以促进剂TMTD和DM并用（用量分别为0.4～0.6份和1份左右）。胶乳胶浆中使用防老剂对改善露浆部分的发粘和脱落有一定效果，常用防老剂为2246、SP、DNP、MB等，用量为0.5～1份。为使胶乳胶浆适应工艺操作要求，可选用适量的增稠剂，如苯二甲酸二丁酯、酪素、古马隆树脂和蓖子油等。实践证明，应用2～4份蓖子油对提高胶乳胶浆粘着性能的效果较好。为增加胶乳对鞋帮材纤维的渗透，提高胶鞋的粘结强度，胶乳胶浆中宜加入1.5～2份拉开粉BX、平平加"O"、渗透剂JFC等渗透剂。通常还须加入0.5～1份氧化锌作活化剂，选用0.2～0.5份氢氧化钾和油酸钠等作稳定剂。上述各种配合剂，应先后经过球磨，制备成水分散体之后，方能在胶乳中分散。各组分加入胶乳后，要测定混合液的pH值，并用氨水将pH值调整到9～11。稀释用水必须是软水，以防胶乳胶浆凝固或变质。

② 合成胶乳胶浆 合成胶乳因颗粒小、比表面积大，需要较多的表面活性基使之稳定，湿凝胶强度低，胶膜干燥较慢且易吸湿，但是，合成胶乳不含其它非橡胶成分，故不易腐烂、变质和发臭。

a. 氯丁胶乳胶浆　氯丁胶乳具有良好的成膜性能、粘结性能、耐臭氧性、耐燃性和耐油性，但其耐寒性和贮存稳定性较差。氯丁胶乳中不宜加入氧化镁，促进剂以硫脲类、二硫代氨基甲酸盐类为好，防老剂需按不同要求选用防老剂D、2246等。目前，氯丁胶乳用作热硫化粘贴成型工艺，已取得一些成功经验，但是，将其推广到冷粘成型工艺，尚有一段探索的过程。

b. 丁腈胶乳胶浆　因其颗粒比天然胶乳小，易渗透到织物中去。胶膜的脱水收缩倾向较大，物理机械性能较天然胶乳差，但是，其耐油、耐溶剂性良好，粘合强度高，耐老化和耐热性较优，用来制作耐油、耐溶剂的劳保靴（鞋）。

2. 冷粘成型工艺中应用的胶粘剂

目前，冷粘成型工艺中，所用胶粘剂按配制方法可分为热熔型、溶液型和乳液型三大类。溶液型胶粘剂对被粘材料底基的渗透性较强，初粘力和粘结强度较高，但要消耗溶剂，有公害和火灾的危险。热熔型胶粘剂不易渗透底基，粘结强度较低，一般在绷帮工序中应用。水基乳液型胶粘剂是发展方向，但是，因干燥速度慢、初粘力和粘结强度较低等原因，尚处于研制阶段。

（1）氯丁橡胶系　分为胶乳型和溶液型两大类。冷粘成型主要应用溶液型氯丁橡胶胶粘剂，因其初粘力和粘结强度较大，耐老化性较好，成本较低。但是，其耐油、脂和耐增塑剂的能力较差。

① 配制方法　配制方法有以下三种：

a. 直接溶解法　用球磨将配合剂分散于溶剂，再加入未经塑炼的氯丁橡胶搅拌、溶解；

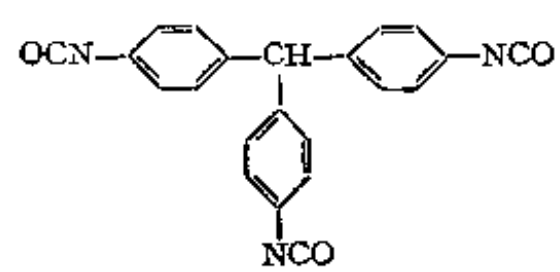
b. 母胶法　以少量氯丁橡胶与全部配合剂混炼成母胶，让母胶与余下的未经塑炼的氯丁橡胶一起溶于溶剂；

c. 混炼法　将全部氯丁橡胶和配合剂混炼，所得胶片切成细条，加入溶剂溶解。混炼法使得配合剂均匀地分散于氯丁橡胶，胶粘剂中的凝胶含量低、流动性好，易于渗透被粘材料，在总固量相同的条件下粘度较低，可配制高液度粘结剂并减少溶剂消耗，因此是氯丁橡胶胶粘剂的主要配制方法。

② 溶剂选择　粘结型氯丁橡胶内聚力大、结晶度高，常需要芳香烃和卤代烃等高毒性溶剂溶解，为此，国内外鞋业多将低毒溶剂与之混合，如乙酸乙酯：环已烷：120号汽油＝5:2:3；乙酸乙酯：丙酮：120号汽油＝35:20:45等混合溶剂。这些溶剂可以在大幅度降低毒性的前提下，有效地溶解氯丁橡胶胶料，因此在氯丁橡胶胶粘剂无毒化进程中跨了一大步。

③ 固化剂　冷粘成型用的胶粘剂中多采用多异氰酸酯作固化剂。表1-1-4和表1-1-5分

表 1-1-4　国外异氰酸酯固化剂

牌　号　（公　司）	结　构　式	—NCO,%
Desmodur R (Bayer) Mondur TM (Mobay) Cyanofix (Socland)		7.0±0.2

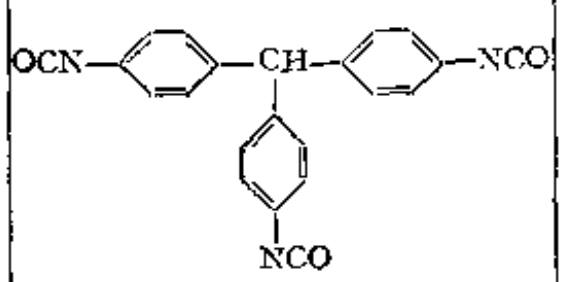
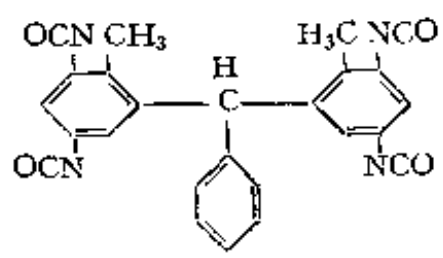
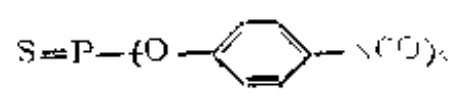
续表

牌　号（公　司）	结　构　式	—NCO,%
DesmodurRF①(Bayer)	$S{=}P(O-C_6H_4-NCO)_3$	5.4±0.2
DesmodurRU(Bayer)	芳香族多异氰酸酯	7
Desmodur L75②(Bayer)	$CH_3CH_2-C-(CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH-C_6H_3(NCO)-CH_3)_3$	1.3±0.5

① Desmodur RF，不易变色，适宜于浅色或光照易变色材料用胶粘剂。

② Desmodur L75：常配成75%乙酸乙酯溶液。

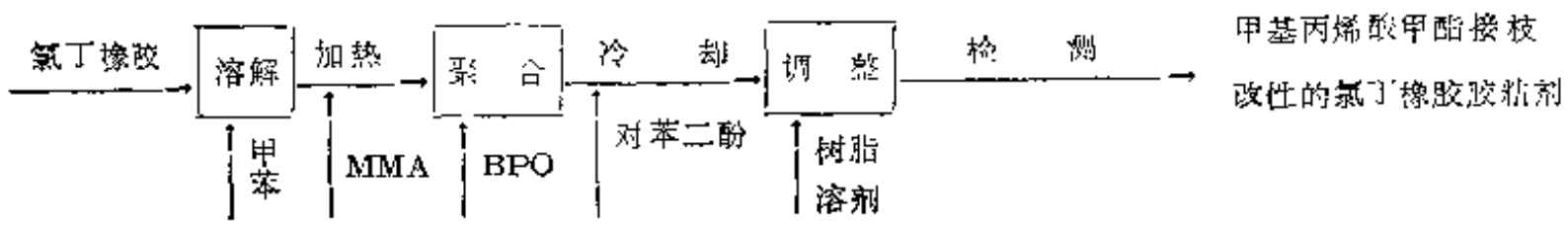
表 1-1-5　国产的异氰酸酯固化剂

品种 / 项目	JQ-1	7900		JQ-4
		粉末型	液体型	
外观、色泽	紫红色液体	浅黄绿色粉末	棕色液体	淡黄色 黄褐色 液体
固含量,%	20±1	≥90	20±1	20±1
NCO,%	6.8	34.6	7.7	5.4
结构式				

别简单地介绍了进口和国产的异氰酸酯固化剂。

④　以α-甲基丙烯酸甲酯（MMA）接枝改性的氯丁橡胶胶粘剂通过接枝改性将氯丁橡胶的韧性、弹性和粘着性与MMA的刚性相结合，因此，改性后的氯丁橡胶胶粘剂便可以粘合普通的氯丁橡胶胶粘剂难于粘合的材料，如人造革、合成革等。

接枝型氯丁橡胶胶粘剂的制备工艺流程如下：



条件：CR/MMA重量比以1/1为宜，BPO（过氧化苯甲酰）为聚合物的1%左右；反应温度约90℃，反应时间（充氮）4～5小时；甲苯中氯丁橡胶的初始浓度为12.5%，制得的CR/

MMA浓度为16～20%。在保证最大接枝率为40%左右的前提下，应当设法减少PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）含量，避免PMMA分子量升高。

（2）聚氨酯系　聚氨酯系胶粘剂既耐油脂又耐增塑剂，粘结强度较高，但其成本较高，初粘力较低，通常用来代替氯丁橡胶胶粘剂涂于增塑剂用量较多的聚氯乙烯人造革及油脂含量较高的小牛皮等帮材的粘合面上，再与涂覆氯丁橡胶胶粘剂的鞋底相贴合。

配制方法　先制备带羟端基、分子量2500～3500的聚己二酸丁二酯（以醇的过量程度控制分子量）；加入纯净的MDI（二苯基甲烷-4，4′-二异氰酸酯）或TDI（甲苯二异氰酸酯），使它们本体聚合，制得分子量为15～50万的聚氨酯弹性体；将其溶解于乙酸乙酯、丙酮或甲乙酮等溶剂中，制成浓度约25%的溶液；加入3～5%JQ-1或7900固化剂，搅拌均匀后即可使用。

（3）SBS（SIS）系　其胶料未经硫化便有很高的内聚强度，所以能用作热熔型胶粘剂，但是，由于其需要专用的涂覆设备，热老化性能差及前面提到的一些缺点，使用面较窄。为此，正在试验以MMA接枝改性的SBS（SIS）配制溶液型胶粘剂，如：CR/SBS/MMA三元接枝型胶粘剂。它们能有效地粘合聚氯乙烯人造革帮和SBS单元底。

在MMA接枝改性的SBS（SIS）甲苯溶液中，加入水与歧化松香酸钙，使之乳化后，可制得乳液型胶粘剂。为改善它在粘合增塑聚氯乙烯等材料时的初粘性和涂覆性，可加入与聚丁二烯相相容或与聚丁二烯相、聚苯乙烯相都相容的增粘剂，如松香酸甘油酯或萜烯改性酚醛树脂，并加入增稠剂聚乙烯醇等。此乳液型接枝改性SBS（SIS）胶粘剂能与氯丁胶乳掺用，在鞋类的冷粘成型工艺中应用。

3．帮面、衬里合布用胶粘剂

（1）淀粉浆　在定量的淀粉中加入少量上浆剂氯化钙、防腐剂水杨酸等，加入沸水，搅拌即成浆糊。

（2）聚乙烯醇化学浆　选取醇解度为88%的聚乙烯醇。在夹套的耐酸碱反应罐中放入清水，边搅拌边加热到80℃，然后徐徐加入聚乙烯醇，加热到90～95℃，恒温搅拌约6小时，过滤掉杂质，停放1～2天后使用。采用聚乙烯醇化学浆合布，其附着力可比淀粉浆提高1倍以上，基本上解决了鞋帮脱层、虫蛀和发霉现象，而且鞋帮柔软，利于操作。缩甲基纤维素化学浆的制备方法和合布效果与聚乙烯醇化学浆相同。

（3）非离子型聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、天然乳胶三元共混合布浆　该胶粘剂制备方法如下：10%的聚乙烯醇水解体与8～9%的非离子型聚丙烯酰胺（分子量200～300万）水溶物，在80～90℃下等量地搅拌混合，使pH值保持为9～11，加入预先配制的胶乳，搅拌均匀。该胶浆不仅大幅度降低了成本，而且浆质稳定，能解决透浆、脱层、抽丝等质量问题。硫化后，帮面、衬里布间的附着力比胶乳合布浆提高1倍，浸泡、水洗后也无脱层现象。

（四）装饰材料

1．亮油

亮油是胶面胶鞋（靴）的主要涂饰材料，用以改善成品的外观和耐老化性能。它应当具有下列技术要求：优良的耐屈挠性、弹性、耐磨性、光泽耐久性、化学稳定性等。胶鞋生产中所用的亮油分为适用于黑色胶面胶鞋的黑色亮油和适用于彩色胶面胶鞋的透明亮油两种。

（1）黑色亮油　以亚麻仁油、梓油、油黑、硫黄、氧化铅等为原料。其制备工艺为熬煮过程。先熬清油，使油中杂质沉淀析出，熬好后停放两周，充分沉淀。然后将各种原料逐步加入，在200～240℃温度下熬煮。将熬好的油倒入冲油器内，冲入稀释溶剂，搅拌20分钟

后装桶。

（2）透明亮油

① SBS透明亮油　配方为SBS 100，二甲苯150，工业汽油1400。涂层的透明度高，光亮，手感较好。但是保光度和耐日光老化性能不够理想。氯磺化聚乙烯、间规1,2-聚丁二烯等也可配制透明亮油。

② 橡胶与不饱和油改性醇酸树脂的接枝共聚物亮油　配方为橡胶与不饱和油改性醇酸树脂100，工业汽油140，甲苯少量，防老剂2246少量，交联剂苯茚酚树脂适量。涂层的漆膜伸长率高、附着力强、光亮、手感好和耐污染等优点，但是常有泛黄现象。加入油黑后，它可用作黑色亮油，性能优于亚麻仁亮油。

③ 透明消光亮油　根据亮油中混入粉末后能使胶面靴漆膜光泽减少的原理，向透明亮油中加入白炭黑可制得透明消光亮油。适用于既要对胶面胶靴施行物理防老化，又要减少其表面光泽的场合。

2．单元底涂饰剂

按照单元底材料的性质，在其表面上可分别涂饰聚氨酯、PVC塑溶胶稀释液和丙烯酸酯衍生物等，以改善单元底外观。

3．胶鞋帮（统）面装饰材（件）

随着人们审美观的不断改变，对胶鞋的帮面装饰材（件）也提出了较高的要求，现将常用的装饰材（件）介绍如下。

（1）沿口布　平纹、斜纹、罗纹的沿口布等。

（2）复合沿口材　聚氨酯泡沫尼龙贴合材、发泡人造革材、人造毛皮、彩色编织带等。

（3）装饰布　静电植绒布、针织尼龙拉绒布等。

（4）本色的及各种色泽的圆形、方形、六角形、八角形的铝质、塑料鞋眼。

（5）烫塑、烫金的商标和铭牌等。

（6）各色金属、尼龙、塑料的搭攀、搭扣、拉链等。

（7）各种色泽、条纹的鞋带及不同的鞋带尾束。

（8）转移印花、贴花等的聚酯薄膜等。

（五）帮面、衬里材料

帮面和衬里材料通过缝纫、粘合等工序复合成鞋帮。它们应当有足够高的撕裂强度，以利缝纫；有足够大的伸缩性，以便形成复杂的构型；有足够高的弹性来保持构型；还应有良好的透气性、吸湿性，以满足鞋的卫生性能要求。帮面衬里材料的防水渗性要良好，防止水分渗入鞋腔；还要耐磨并耐腐蚀，以维持帮面外观，抵御汗水等的侵袭。此外，还要求它们对胶粘剂有较高的亲和力，不会分解出不利于粘合的物质等。随着纺织工业、皮革工业的发展，帮面、衬里材料的选择面也日益宽广。如何博采众长，制作满足各项要求的鞋帮便成为鞋业的重大科研课题。

1．纤维材料

纤维材料按来源可分为天然纤维、化学纤维两大类，按其构造又可分为织物、无纺织物、编织品和缝纫线等。

（1）天然纤维

① 棉纤维　主要成分是纤维素。它的湿强度高，与橡胶的粘着性能好，耐候性和耐溶

剂性良好，吸湿率达7%左右。但是，棉纤维伸长率较低，耐高温性较差。目前胶鞋中应用的棉织物的规格、品种和牌号如下：

漂白帆布　15101、15102、15103、15104、15105；

染色帆布　45101、45102、45103、45104、45105；

原色帆布　5101、5102、5103、5104、5105；

衬里布　5201、5202、5203、5204，21/双面针织纱；

针织棉毛布　21S、32S。

其它　线呢、灯芯绒、毛巾布、网眼帆布、里面交织帆布。

② 麻纤维　其组成与棉纤维相似。它的干、湿强度较高，但伸长率较低，常编织成布或带。

③ 毛纤维　主要成分是蛋白质。它的弹性好、吸湿率高、耐酸性好，但强度低，耐热和耐碱性较差，常织成呢、绒供鞋业使用。

④ 石棉纤维　为纤维状的硅酸盐矿物。耐酸、耐碱、耐燃，绝热。常用作消防靴等。

（2）化学纤维　化学纤维分为人造纤维和合成纤维两类。

① 人造纤维　与合成纤维相比，吸湿率较高，染色容易，但强度较低。其中的纤维素纤维如粘胶纤维、铜氨纤维和乙酸纤维等的织物和无纺织物，在胶鞋中都有应用。

② 合成纤维　鞋帮用合成纤维主要有锦纶（尼龙、卡普隆）、涤纶、维纶（维尼龙）、丙纶等数种，其织物为尼龙针织材、尼龙网眼材、尼龙绸、涤纶与棉混纺布、丙纶交织色帆布、维纶面里交织帆布和维棉混纺布等。随着橡塑鞋在胶鞋中所占比重日渐增大，各类高强度、柔软、耐磨、轻盈、不变色、透气、吸湿、防水渗的合成纤维织物被用作鞋帮帮面、衬里和内底布等，制成的胶鞋产品深受消费者欢迎。

2．皮革

近年来，随着消费市场的需求，胶鞋生产在吸收其它鞋类生产工艺、装备等方面经验，扩大产品种类的同时，开拓了新的用料渠道，即以皮革制作帮面，现将其分列如下。

（1）天然皮革　牛光面革、牛绒面革、牛二层绒面革、羊绒面革、猪修面革、猪苯胺革、猪绒面革、猪二层绒面革等。

（2）人造革　将聚氯乙烯、氯乙烯和乙酸乙烯酯共聚物等树脂与增塑剂等混合成糊状、分散液状或溶液状后，涂覆于织物、针织物或无纺织物上，用辊筒加以热压，制得各种颜色和花纹的人造革。人造革的耐磨性、耐屈挠性等均优于天然皮革，但是，透气性和吸湿性极差，汗液常使涂覆层和底基发生分离，因此，一般只能用作低档的鞋类。

（3）合成革　聚酯、聚酰胺等合成纤维织物或无纺织物，用聚氨酯液涂覆或浸渍，再经过涂饰、压印、溶剂萃取等后处理工序，制得外观与天然皮革相似，具有一定透气性和排湿性的鞋帮材料。根据合成革的外观、手感和透气、排湿等性能，又可将其分为一般的聚氨酯合成革和多孔合成革两种，后者的各项性能都酷似天然皮革，唯价格较高，仅用作高档鞋。

表 1-1-6　棉纤维缝纫线

缝纫线编号	原纱支数	拉伸强度,N/根
1．鞋用缝线	60/6	≥9.81
2．鞋用缝线	42/4	≥9.81
3．鞋用缝线	32/6	≥14.72

（六）缝纫线

缝纫线与缝帮车间的劳动生产率以及缝帮质量等的关系很密切，因此，宜以优质纤维缝

纫线制备鞋帮。表1-1-6和表1-1-7分别为胶鞋制造上应用的棉纤维和合成纤维缝纫线中的主要品种。

综上所述，国内外胶鞋工业在满足产品穿用、美观等要求的前提下，尽可能地采用廉价

表 1-1-7 合成纤维缝纫线

品　　种	特　　性
涤纶长纤维线	耐磨、耐屈挠，缝纫线迹挺括，漂亮
锦纶长纤维线	强度高（正捻三股的锦纶缝纫线拉伸强度为34.31N/根以上），富有弹性和韧性，可防止上帮套帮工序中缝纫线迹的断裂
涤纶短纤维线	耐化学腐蚀、耐脚汗侵蚀，缝线寿命较长，但撕裂强度较低
合成纤维芯线短棉纤	适用于针温较高的缝纫，可避免因升温产生的故障
维包覆缝纫线	适宜于作装饰缝、来回缝及专用缝纫机的底线

的原材料，注重并用和代用，并着意于挑选在加工过程中能耗低、设备及模具等费用少、公害小的原材料，以提高经济效益。

三、品　　种

对于胶鞋的发展来说，品种至关重要，它常常随着穿着者的生活习俗、服饰的变化而日步变化。所谓品种，是胶鞋各个部件，按照不同的穿用要求组合成功能、外形或结构各异的产品大类。胶鞋常按原材料或功能、结构分类，如：按原材料分有布面胶鞋、胶面胶鞋、橡塑鞋三大类；按功能则可分为运动鞋、劳保鞋、生活用鞋等；按结构又分为高统、半高统、低统、系带、拉链、坡跟、高跟、平跟等。随着生产和生活的不断发展，胶鞋品种日趋增

表 1-1-8 胶 鞋 品 种

- 胶鞋
  - 布面胶鞋
    - 运动鞋
      - 一般运动鞋　训练鞋、网球鞋等轻便运动鞋
      - 专业运动鞋　篮球鞋、足球鞋、乒乓球鞋、羽毛球鞋、田径训练鞋、马拉松鞋等
    - 劳保鞋
      - 一般劳动鞋　解放鞋、力士鞋、大众鞋等
      - 专业劳保鞋　耐油鞋、绝缘鞋、防静电鞋
    - 生活用鞋　便鞋、童鞋、休闲鞋等
    - 保健、矫形鞋　磁疗鞋、药物保健鞋等
    - 特种鞋　保暖鞋、戏剧鞋、芭蕾舞鞋等
  - 胶面胶鞋（靴）
    - 低统靴、鞋　工农雨鞋、园口雨鞋、元宝雨鞋等
    - 轻便胶靴　男、女轻便胶靴、拉链胶靴等
    - 高、半统靴　防滑靴、农田靴、袜套式胶靴、耐酸碱靴、消防靴等
    - 皮鞋式雨鞋　男式平、中跟和女式中、高跟雨鞋
    - 少数民族雨靴（鞋）　新疆鞋、朝鲜鞋等
  - 橡塑鞋
    - 凉、拖鞋　不同材料的帮带和微孔底的凉、拖鞋
    - 轻便鞋　皮革、织物帮的便鞋、春秋鞋、方圆口鞋
    - 旅游鞋　皮革、织物帮的冷粘、注塑、浇注旅游鞋
    - 一般运动鞋　训练鞋、网球鞋等轻便运动鞋
    - 专业运动鞋　滑雪靴、滑冰鞋、登山靴等用粘缝、注塑、注射等工艺所制备的专业运动鞋

加，我国目前已有1000个左右的品种。

（一）胶鞋的品种与分类

胶鞋的品种习惯上按原材料及功能综合地加以分类。不过，这一方法在区分橡塑鞋和胶面胶鞋、布面胶鞋时会出现局部交叉现象。表1-1-8中粗略地表示了胶鞋的品种分类。

（二）胶鞋品种的发展趋向

近年来，胶鞋的各品种正朝着"轻量、卫生、舒适、美观"四化方向发展，并且正通过专业化的途径，促进胶鞋品种多样化。

1．轻量化

从能量消耗角度看，鞋重每减轻1g，相当于从穿着者肩部去除4g或者从其背部卸去6g负荷。制鞋工业多采用轻质材料制作鞋帮；采用微孔底、海绵底；或者在鞋底、底后跟内留出芯孔等方法来减轻鞋重。

2．卫生化

常指使胶鞋在穿着过程中，具备将鞋腔内空气温度和相对湿度分别保持在28～33℃及70%以下，以及抑制微生物繁殖、排除静电荷积聚、消除臭气等能力的发展趋向。

（1）防闷防潮　在行走中摩擦产生的静电荷及热的作用下，穿着者足部分泌出较多的汗液。由于鞋底、围条等胶质部件的气密性和防水渗性较强，汗液蒸发所产生的潮气主要靠帮面和衬里材的毛细管透散到鞋外，或者被内底吸收。如果潮气透散速度小于脚汗的生成速度，数小时后，鞋腔内空气的相对湿度便明显升高，足部皮肤呼吸困难，产生"闷"感，衬里、内底布、足部皮肤角质层吸收汗液而变"潮"，使脚感到冷，导致耳、鼻、咽、泌尿、生殖器官"感冒"。当鞋腔内空气温度为25～37℃，相对湿度又较高时，各类细菌、霉菌容易滋生和繁殖，引起各种足部皮肤病。

制鞋业防止胶鞋闷、潮的措施如下。

① 以透气性和吸湿性较好的材料作帮面、衬里和内底布。常用鞋帮用材料的透气性与吸湿性如表1-1-9所示。

表 1-1-9　鞋帮用材料的透气性和吸湿性

材料种类	透气性 mg/(cm²·h)	吸湿性(8小时内) mg/(cm²·h)
天然皮革	5～6	8～10
无纺布底基合成革	1～2	0.8～1
棉织物		1～1.5

透气性低于2.5～3mg/(cm²·h)的帮面材料，须配用吸湿性好的衬里材料。

② 鞋腔内外换气和驱除腔内潮气　采用在长统、半高统胶面胶靴的统面与衬里之间，附装倾斜的弹性片；在鞋帮、鞋底一定部位开设通气孔道等方法。在行走中，通过脚着地、举步及脚趾运动，将外界空气抽入鞋腔，驱使其定向流动，循环后再排出鞋腔，带走潮气。

（2）杀菌、除臭　在防止胶鞋发闷发潮、破坏细菌和霉菌生殖条件的同时，还可用药液浸渍过的织物和无纺织物作衬里、内底布；在内底中夹入含药剂的纸浆层和海绵层；在鞋底芯孔内放药；以铜、铝、银等金属丝编织内底布等方法来达到杀菌、除臭的目的。药剂包括吸附剂、杀菌剂、止汗剂、护肤剂和芳香剂等。

3．舒适化

鞋业设计人员，从生理学和生物力学等角度研究在行走、奔跑和跳跃等运动中，整鞋及各个部件对脚和腿的功能的影响，以此为据，设计出能够协调骨骼运动、利于血液循环、保证肌肉自由活动的鞋类来。影响鞋类穿着中舒适感的因素很多，但以楦型、内底、鞋底和鞋帮为主。

（1）楦型　包含了穿着舒适的37个因素，如：长度、宽度、后跟、脚腰、脚背等部位

的适配状况，鞋腔内适当的空间和底型等。楦型设计前，应当精确地测量35个部位的尺寸；楦型肥瘦应适度，与脚的自然轮廓相吻合；构形挺直，其中心线与脚底承重线一致，垂直平分跟骨并通过第二跖骨；后跟曲面和脚跟吻合，底型正确，鞋头翘度适当。这样，脚不会被磨痛，并能保持身体平衡，进退自如。

（2）内底　一双好的内底在穿着者行走、奔跑、跳跃、站立中，能吸收、缓和脚底着地时受到的冲击力，使之分布均匀，减少疲劳感，因此，内底是影响穿着舒适性的重要因素。内底的穿着舒适性常用下面两项指标衡量。冲击力吸收率$=\frac{F_{不穿鞋}-F_{穿鞋}}{F_{不穿鞋}}\times100\%$；回弹率$=\frac{h_2}{h_1}\times100\%$

$F_{不穿鞋}$——不穿鞋时脚底受到的冲击力；h_1——踏地前鞋的高度；

$F_{穿鞋}$——穿鞋后脚底受到的冲击力；　h_2——踏地后鞋的弹起高度。

内底还应当有形状稳定、柔韧、耐老化、耐汗液侵蚀、能排除脚汗等优点。现有的内底分为刚性、柔性和充气（液）等几大类，其中柔性内底和充气（液）内底的舒适性较好。

（3）鞋底　穿着舒适的鞋底应当柔韧，有弹性，允许拇趾关节方便地弯曲；为吸收脚底着地时的机械振动波，鞋底跟部可夹入弹性滞后材料或设置气室；鞋底踏地面应当有适度的防滑移性。

（4）鞋帮面、衬里　材质宜柔软些，以免擦伤皮肤。趾部、趾跖关节部应当宽裕些，鞋帮沿口和鞋舌宜附配泡沫衬垫以适应运动和休息中脚形的不断变化。

4．美观化

胶鞋是实用性和艺术性相结合的产品，须及时追逐流行款式，所以要积极开发新品种，努力与服装行业搞联合，实行鞋、帽、服装配套，以款式新颖、品种多变等特色，迎合时代潮流，获取市场优势。一般来说，胶鞋的美观包括造型美、色彩美和装饰美，是各项要素综合的结果。如：为了达到外观美的效果，帮面宜选用手感、质感、色泽、光泽不同的材料，或者配合适当的装饰件；鞋底可以采用双色、三色，其踏地面宜选择既能满足穿用功能又给人以美感的花纹或花纹组合；鞋的外形应饱满挺括，从而使胶鞋整体色调和谐、雅而不俗。

（三）胶鞋品种简介

1．运动鞋

运动鞋发展的特点是趋向于专业化，即按照运动项目要求而对品种愈分愈细，如联邦德国Adidas生产的运动鞋就有700多种。

（1）球鞋　泛指球类运动中穿用的专业运动鞋。

① 足球鞋　外形逐渐向跑鞋靠拢。因为，即便是一位优秀运动员，在一场比赛中，他的脚和球接触的时间也仅为5～6分钟，其余的85分钟只是在场中来回奔跑，所以，足球鞋要尽可能地轻，需要用轻盈、坚牢的皮革作帮面。为提高运动员的控球射门效率，前帮附面宜呈球形凹陷或附装平行的皮革、塑料条带及齿形啮合的片材等。

② 高尔夫球鞋　鞋底跟部比底腰部和趾部薄。运动员站立时，其体重由后跟和脚腰的中间部分支承，背脊便可挺直。外底踏地面上配列泡钉，左鞋底左前侧及右鞋底右前侧均为上跷曲面。右手击球者在击球时，左脚可向外、右脚可向内转动，右脚局部离开地面，人体重量由右鞋底右前侧曲面承担，提高了稳定性和运动效果等。

③ 篮球鞋　为适应篮球赛中激烈争球、瞬间冲刺、转向、跳跃和转弯、停止等动作，

在篮球鞋平整鞋底的踏地面前掌有深切口和细缝，后跟有多层环状吸盘，帮后沿口配装泡沫衬垫以保护运动员跟腱。

④ 网球（赛）鞋 网球赛中，网球（赛）鞋外底趾和拇趾跖关节部位常因为在合成材铺面或铺柏油、地毯等的场地上拖曳、磨耗过度而早期破损。因此，须加厚或者用聚氨酯等耐磨材料制作上述部位，从而在成本提高不多的条件下，大幅度延长网球（赛）鞋的穿用寿命。

（2）跑鞋 近10年来，国内外掀起了以跑步为中心的运动热，各类跑鞋相继问世，其品种有以下几种。

① 跑步鞋 又称训炼鞋或旅游鞋。其鞋底由耐磨且防滑移的外底和轻盈、永久变形率低的缓冲中底以及耐屈挠、易抛磨的粘贴上底复合而成。外底用坚韧的材料制作，踏地面上有清晰的花纹。复合底跟部和趾部有上翘曲面，以均匀分散机械振动波，确保穿着者能自然地起伏行进。鞋帮常由尼龙绸、聚氨酯泡沫材、尼龙针织品等复合材或棉、麻及其混纺织物及天然革、合成革等制作。为增加其透气性，趾前部嵌尼龙网或在鞋帮上钻孔。为防止鞋帮被拉长，配有皮革增强条。为了提高跑步鞋的穿用性能，对其结构作了不少改进，如：在帮面增强皮革条的屈挠处开出U形缺口，在中底内钻设孔道及在鞋帮上附装存物小袋等。

② 田径鞋 自全天候合成材铺面的跑道和运动场地问世以来，短跑、跳远、跳高、撑杆跳、掷铅球和掷标枪等田径项目中穿着的钉鞋发生了很大的变化。这些合成材铺面的场地性能接近于踏跳板，因此要求鞋钉在竞赛中能够抓住铺面，外底踏地面和铺面的表面间接触良好，在踏地的瞬间产生较大的横向抗滑移力，为此以ϕ2.1mm的柱形钉代替ϕ4mm锥形钉。另外还将涤纶粗纤维编入织物，浸渍环氧树脂溶液，使纤维硬化、定位，再以此织物作田径鞋的外底等。

③ 长跑、马拉松鞋 长跑中，如果运动员的脚跟着地时未充分承受压力，他便会感到疲乏。而且，马拉松赛跑多以普通道路作跑道，运动员假如穿着底跟部上翘的跑鞋，跟骨受机械振动波刺激，会过早地疲劳，明显降低运动效能。为此，一些长跑鞋的弹性外底跟部向后延伸，并通过弹簧与鞋帮相连，后跟着地时，延伸部位可弯成曲面，使得赛跑者的脚后跟获得高弹力。

（3）室内运动鞋 手球、乒乓球、排球、网球、羽毛球和篮球等比赛的室内场地上，常铺有聚氯乙烯光板、木板、铝板或玻璃纤维增强塑料等硬质材料。运动员在场地上比赛时，如果鞋底踏地面和铺面材之间的动摩擦系数过大，运动员在需要时难于在场上滑行，他的肌肉、骨骼也容易挫伤；但如果动摩擦系数过小，则运动员容易滑跌。为此，宜采用软质聚氨酯制作运动鞋踏地面上带皱胶花纹的外底或以柔软的微孔中底和踏地面上布满带圆角多边凹沟的实心外底相复合，使运动鞋底在不同铺面上有合适的动摩擦系数。

（4）滑雪靴 多以衍缝的柔软材料作帮面，内衬毛皮，配上尼龙闭阳搭扣。鞋底前后有沿燕尾槽滑动的两部分，随时调节滑雪靴与滑雪板的相互位置；靴帮侧面装配带操纵杆的施压件、调整跗面压力；靴内附装充气垫及充、放气阀门，调节靴腔容积和缓冲性等。

（5）登山靴、鞋 登山靴、鞋的主要性能是在陡峭山壁上的抓住力和各种恶劣环境下的耐穿性。通常以坚韧的鞋帮配硬底，外底踏地面腰部内侧有带交叉肋状条的深凹陷，鞋帮跟部有和外底成为一体的马蹄形胶质稳定件等。

2．童鞋

童鞋的楦型和成人鞋的楦型有显著不同；由于儿童的脚处于持续生长期，长度比宽度增

加得快，为此，童鞋的长宽比通常小于成人鞋；童鞋宜用透气而柔软的复合材料作鞋帮，用吸汗性好的毛巾布作内底布；帮后应附配和鞋底成一体的弹性高后跟皮，防止脚骨过度内旋；鞋底趾前和跟部上跷，周沿带圆角等，以利儿童脚骨的正常发育。

3．便鞋

便鞋讲究款式，趋时性强，常以其别具一格的设计吸引消费者。如：以柔软织物作帮，鞋形贴脚，令人有赤脚行走的感觉；鞋帮不对称的两部分，用弹性带连接以及在跗面上部分叠合等。女便鞋不仅款式多，变化也很迅速，如：船鞋、烧卖鞋、厚平底鞋、坡跟鞋、透空鞋等，帮面上还可以仿针迹、花边、长毛绒、金属扣环、编织翻边等装饰。

4．长统、半统靴

长统、半统靴的款式虽在不断地变迁，但总的趋势是轻盈、屈挠自如、造型漂亮、能经受苛刻环境考验等。不少长统、半统靴为保持靴形，在产品出厂后，内塞气囊；为便于穿脱，在靴统后背开豁两侧附装磁块；为提高外观质量，以彩色、珠光胶料代替传统的黑色胶料，或者在帮、统面上印花、贴花等。

5．劳保靴、鞋

劳保靴、鞋的重要性能为鞋底跟区的吸震能力；防止穿着者脚的跗骨被重物砸伤的功效；鞋底防滑性，尤其是防湿滑性，以及防刺穿能力等。劳保靴、鞋既具有所有鞋类共同的发展方向，又有向专业化发展的趋势。如：有的劳保鞋鞋底以轻而软的中底与耐热、耐油、耐腐蚀的氯丁橡胶外底复合，外底踏地面上有许多相互独立、呈V形排列的碟形小凸块，能定向排除地面积水，在粗糙或光滑的地面上都有很大的抓持力；跗面附装钢、铝或硬塑料片；在软质橡胶或塑料鞋底内夹入不锈钢或塑料薄片等。

6．拖鞋、凉鞋

拖鞋、凉鞋款式众多，变化很快，如：海滨拖鞋，高跟女凉鞋，厚平底拖鞋、凉鞋等，不少拖鞋、凉鞋以硬质聚氨酯微孔料或改性聚氯乙烯微孔料制备。其结构特点五花八门，如：内底表面和鞋底表面吻合；帮、带和鞋底浑然一体；帮、带和鞋底脱、穿方便；以帆布、弹性纤维织物或透明、半透明塑料丝网状编织物（边沿镶嵌不透明条纹）为材料，常常配用金属装饰件，琳琅满目，引人入胜。

7．保健鞋、矫形鞋

（1）保健鞋　这类鞋兼具保健、防治功能，如：内底面和脚底穴位对应处有凸块或磁块。通过凸块和磁力线作用，活化自律神经系统，调整胃、肠、肾脏、肾上腺、胆囊、胰脏、生殖器等重要脏器的功能，使血液循环流畅，肩部肌肉放松，消除足部的寒冷和疲劳感，有的保健鞋在鞋底跟部装备电力振动器，可收到同样的效果。

（2）矫形鞋　脚趾和跗面的皮肤、肌肉、筋络、脉管和神经系统有伤痛者不宜穿用普通的鞋类，为此，多以尼龙阴阳搭扣代替缝纫的鞋帮、帮带，来制作矫形鞋、靴、拖鞋或凉鞋。鞋内附装整形插入片，矫正脚弓下陷、脚的外八字畸变等；长统和半统靴靴统踝关节处，配有与鞋帮跗面相连接的交叉攀带，防止踝关节和脚的相对歪斜；凉鞋楔形中底内装配螺栓，改变楔形底倾斜角度，可矫正足弓塌陷等畸变。

8．防寒鞋、靴

加衬保暖材料的满帮高腰鞋和长统、半统靴被统称为防寒鞋、靴。为改善防寒鞋、靴的保暖性能，采用了增加鞋底、鞋帮的层次和厚度，提高鞋的密封性，对帮面材料作防水处理，保暖层中夹入疏水性纤维等措施。极寒地区穿着的防寒靴、鞋常采取电、空气、液体等

加热法或药物生热法提高保暖效果。

综上所述，作为商品的胶鞋的发展重点是开发新产品，尽可能满足顾客要求。为此，胶鞋设计人员应当注重胶鞋穿用功能的分析，强调功能与成本、部件与整鞋、产品各项技术性能的匹配和协调，为提高经济效益作出贡献。

四、工　　艺

目前，胶鞋的主要成型工艺如表1-1-10所示。

表 1-1-10　胶鞋的主要成型工艺简介

工艺名称			简　　介
粘贴成型工艺	热硫化粘贴成型法		胶鞋各部件在粘贴成型后，送入硫化罐，采用混气直接加热或间接加热，在胶制部件硫化定型的同时，让各部件互相粘合的工艺。其中，外底或底后跟等厚制品须先硫化成型后，再作粘贴工序部件的工艺称为二次硫化粘贴成型法
	冷粘成型法		胶粘各部件（单元底、鞋帮等）粘贴后，让胶粘剂于室温下固化的成型工艺
	粘缝成型法		冷粘法制作的运动鞋等鞋类的面条周沿用线缝加固，提高其剥离强度的成型工艺
直接注模成型工艺	压法		以较高压强、较低机筒温度，注压高粘度厚料（如橡胶料），同时完成胶制部件硫化定型及整鞋粘合的工艺
	注塑法		以中等压强及较高的机筒温度，向模具腔内注入热塑性塑料或热塑性弹性体料，部件的定型和整鞋粘合同时完成的工艺
	聚氨脂材料制鞋工艺	浇注法	将两种反应性原料液（如聚氨酯原料的A、B组分），在混合机头内定量地高速搅匀后，浇注到模腔内，原料液在近于常压下反应、固化的同时，粘合成整鞋的工艺
		反应性注射法	加工反应性聚氨酯料液时采用的工艺。先将混合头注射口用针形阀封闭，原料液在循环回路中加压到25.49MPa左右，让模具腔进料口对准注射口，开启针形阀，让各组分进入混合室，高压转化为高速度，各组分相互混合，再经过节流，使之继续混合，并以层流方式射入模腔，原料液在固化的同时，粘合成整鞋的工艺
直接模压成型工艺			已制鞋帮或套帮的鞋帮上贴合胶坯，放入鞋底模型腔，加热、加压，在胶制部件硫化定型的同时，使整鞋粘合的成型工艺
浸渍成型工艺			将阳模浸入反乳或塑溶胶，取出后沥除多余料液，加热，使之干燥、固化、定型，常用来制备鞋套、水田胶袜等薄型制品
搪塑成型工艺			塑溶胶倾入等部的阴模腔，边加热，边转动阴模，塑溶胶在模腔壁上半胶凝成坯体后，倒掉多余的塑溶胶，再加热阴模，使坯体热化、成型的工艺
装配成型工艺			将模压或注模成型的带有凸块和相应孔洞的部件，以嵌合等方法成型整鞋的工艺

注：单元底等部件可用注模或模压等工艺制备。

迄今，我国95%以上的胶鞋仍然用热硫化粘贴法生产。冷粘成型、直接模压成型、直接注塑成型和直接浇注成型等新工艺正处于起步阶段。而国外胶鞋工业中，热硫化粘贴法正被其它先进的成型工艺逐步取代。

（一）准备工艺

1．胶料的配方设计

胶鞋是多部件产品，各部件在穿着过程中受力状况很复杂，所以，应当根据产品结构及不同运动状态对其性能要求，设计胶料的配方。通过实验，在对成本、质量和加工性能加以

综合平衡后，选定各部件胶料的生产配方。

（1）鞋底胶料

① 黑色鞋底和底后跟胶料　多采取天然橡胶/丁苯橡胶、天然橡胶/丁苯橡胶/顺丁橡胶、天然橡胶/顺丁橡胶并用。布面胶鞋鞋底料含胶率为37～42%，胶面胶鞋鞋底料的含胶率为40～45%；常用低硫高速（促进剂M＋D＋DM或促进剂M＋D＋CZ）的并用硫化体系；常用高耐磨炉黑（用量65～75份）或高耐磨炉黑/陶土/碳酸钙（软质炭黑）并用作补强剂；软化剂以固体古马隆、石油系树脂为多；防老体系通常为防老剂A和D并用，为改善鞋底的耐屈挠性能，也适当使用适量的防老剂BLE、4010NA、AW、H等。

② 浅色鞋底胶料　常为天然橡胶、非污染型丁苯橡胶、顺丁橡胶等的并用橡胶，也有采用几种合成橡胶并用的。填料为白炭黑或硬质陶土（加白炭黑时，宜以二甘醇、三乙醇胺等为活性剂）。为提高鞋底的耐磨性，还可掺用高苯乙烯树脂。软化剂方面，应选用非污染型石油系软化剂，合成橡胶并用量较大时，宜加入萜烯树脂或二甲苯树脂RX-80增粘，应采用防老剂MB、SP、DOD、246等非污染型防老剂。

③ 透明底和半透明底胶料　透明胶料的配方应满足三个要求：胶料硫化后呈透明状；配合剂不损害硫化胶的透明性；温度、压力等工艺条件不改变橡胶和配合剂的光学性质。为此，其主体材料应选用白绉片、非污染型丁苯橡胶、溶聚丁苯橡胶、顺丁橡胶等。填料为折射率与主体材料接近的白炭黑、硅酸铝、透明碳酸镁等。硫化体系宜为超促进剂与弱促进剂并用的并配用防老剂SP、MB等非污染型防老剂。活性剂为二甘醇、硅烷偶联剂如Si69等，软化剂以环烷系油为好。

④ 橡塑并用鞋底料　以橡胶和聚乙烯（PE）、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、高苯乙烯树脂等并用为多。用PE或EVA时，宜以过氧化物（如DCP）与硫黄并用作交联剂，用高苯乙烯树脂时，硫黄单用即可。微孔鞋底胶料内，常须加入发泡剂AC。

⑤ 仿革底料　用作时装鞋的仿革底，要求其硬度在90（邵尔A）以上，着地时会发出似牛皮底的声音，耐屈挠、耐磨、耐低温等性能较好。这种底料在加热后软化，涂覆胶粘剂后易于粘合。胶料的主体材料为松香软丁苯橡胶与高苯乙烯树脂的并用胶，配方特点是硫黄用量大于促进剂M、D、DM、TMTD并用促进剂量，氧化锌及炭黑、陶土、碳酸钙等填料用量也很高。此外，也有以PVC制作仿革底的。

（2）围条料　围条起着粘合鞋底与鞋帮的作用，并保护鞋帮免受摩擦损伤，承受穿用过程中的频繁屈挠，为此要求其胶料耐屈挠、耐老化。由于对其强度要求较高，而且部件较薄，故它的含胶率以50～55%为宜，常采用1号～3号天然橡胶、非污染型丁苯橡胶、顺丁橡胶等并用橡胶作主体材料，硫化体系一般以促进剂DM、M和少量D并用或以促进剂DM和TMTD并用，选择碳酸钙、白艳华、立德粉等为填料，应用不污染的防老剂如防老剂MB、SP等，并配入凡士林、锭子油、轻柴油等软化剂。

（3）胶面胶鞋鞋面胶料　由于胶面胶鞋的鞋面在穿用过程中变形频繁，故要求有良好的强伸性、耐屈挠和耐老化性能。因鞋面较薄，所以其橡胶应以1号～3号烟片胶、丁苯橡胶等并用为主，含胶率较高；工农兵鞋、轻便靴等为45～50%；工矿靴为52～55%。为提高胶面挺性和表面光洁度，可并用少量EVA树脂。硫化体系常采用促进剂M＋DM＋D或M＋DM＋CZ，填充体系一般为碳酸钙、立德粉、白艳华或低结构炭黑等并用。防老体系常为防老剂A＋D，防老剂4010NA和4020对提高胶面耐屈挠性能，解决早期胶面开裂有较好效果。胶料中软化剂用量较少，常用的有固体古马隆树脂、凡士林、黑油膏等。活化剂氧化锌宜选用间

接法氧化锌。

（4）直接模压工艺中鞋底、围条用胶料　除了鞋底在穿用中所需具备的性能外，由于模压硫化温度高、时间短，因此对胶料的防焦烧性和模型腔内流动性的要求较高。单色模压布面胶鞋的鞋底和围条常采用同种胶料，通常以天然橡胶与顺丁橡胶、丁苯橡胶、溶聚丁苯橡胶或高苯乙烯树脂并用，使用低硫高促（促进剂M＋D＋DM或M＋D＋CZ）体系，以陶土、碳酸钙为填料（合成橡胶用量大时宜采用白炭黑），将凡士林和锭子油并用作软化剂。双色模压布面胶鞋的鞋底料和围条料采用不同的配方，要求它们的硫化速度协调、匹配。

（5）注塑鞋用料

①　SBS鞋底料　由SBS基料、环烷油、聚苯乙烯树脂、无机填料和防老剂等配制而成。

②　聚氯乙烯鞋底料　由PVC树脂、增塑剂（如DOP、DBP等）、填料、改性剂（如Elvaloy、Chemigum P83等）、稳定剂（如三盐基硫酸铅、硬脂酸铅＋硬脂酸钡）等配制而成。要求有较好的流动性、充模性和热稳定性等。

（6）海绵内底料　要求海绵压缩变形率小，有良好的弹性和柔韧性，还应具有闭孔结构。海绵底料在大量使用再生胶的情况下含胶率一般为5～10%，但高级运动鞋的海绵底含胶率应适当提高。通常采用胎面再生胶和胶鞋再生胶，发孔剂体系多以小苏打、明矾、发泡剂H并用。常以液体古马隆、机油、凡士林、黑油膏等为软化剂。填充剂一般用碳酸钙，但陶土对改善微孔结构、提高胶料柔软性较为有利。

2．聚合物并用和胶料的混炼

（1）天然橡胶与聚乙烯树脂并用　在95～105℃下，用辊距为1～2mm的开炼机先将聚乙烯塑化到微透明，使之包辊，把辊距增加到4～5mm，加入等量的天然橡胶，然后加入余下的天然橡胶，再将辊距调节到1～2mm，打10次三角包，放厚辊距至4～5mm，下片冷却备用。在密炼机中并用时，采用分批投料的方法可收到与上述二步并用法相同的效果。

（2）天然橡胶与EVA并用　预先塑炼好天然橡胶，在105～110℃下塑化EVA，出片，在上述辊温下，将天然橡胶的塑炼胶包辊，加入EVA片，轧炼后，下片，冷却。

（3）聚氯乙烯树脂与改性剂的机械共混　聚氯乙烯树脂的改性剂种类繁多，现将胶鞋工业目前常用的改性工艺简介如下。

①　PVC与Elvaloy混合　可用低速带状捏和机或高速搅拌机干混。先将Elvaloy以外的各组分倒入上述混合机械内混合到均匀，外部加热使温度上升到150℃以上，让PVC粉末吸收全部液态组分，待混合料冷却到60℃以下时，添加Elvalog，低速搅拌到混合均匀为止。也可用密炼机混合，在最低转速下倒入各组分，运转半分钟后，将速度调到最高，使物料温度升高到160～171℃，保温约2分钟后排料。

②　PVC树脂与Chemigum P83混合

a．高速搅拌法　在转速800～1600r/min的搅拌机内，对P83以外的干组分进行预混，直至温度升到70～80℃，添加液态增塑剂，于120℃将混合料输入冷却器（转速500r/min），冷却至40℃时加P83，混匀，排料。

b．低速搅拌法　在用油或蒸汽加热，转速为200r/min的搅拌机内，混合P83以外的干组分，加热到70～80℃，加液态增塑剂，升温到100℃，混合料卸入冷却机（转速200r/min）内，降温到40℃时加P83，混匀、排料。

（4）SBS料的混合　SBS料可采用搅拌机、挤出机、密炼机或开炼机混合。

① 高速搅拌机法 将所有固体物料磨成粒径0.4～0.5mm的粒状物，倒入高速搅拌机，摩擦生热使温度升高到80～90℃，注入环烷油，让其在几分钟内被全部吸收，再将混合料送入带状混合机，边冷却边混合均匀。

② 挤出机混合 将SBS基料和配合剂用单螺杆或双螺杆（同向或反向）挤出机混合。

③ 密炼机混合 每小时可混合8～12批料，用开炼机出片、切粒。

④ 开炼机混合 在开炼机上，将SBS基料和配合剂用传统的胶料混炼工艺加以混合。

不同设备的混合效果见表1-1-11。

表 1-1-11 不同设备中SBS料的混合效果

设备	工艺与技术效果
开炼机	耗能大，粉尘飞扬，混合料不易造粒，工人须在高温下作业，但混合得较均匀，设备投资也较少
密炼机	耗能大，需要开炼机配套，工序重复，投资多，混合料不易造粒
单螺杆挤出机	耗能小，不污染环境，可连续造粒，投资少，但用于SBS基料和聚苯乙烯树脂混匀时应当将SBS和树脂预先粉碎，使之能过30目筛
双螺杆挤出机	耗能小，不污染环境，SBS基料能与聚苯乙烯树脂均匀混合

（5）胶料的混炼

① 开炼机混炼 分为一次混炼法、塑炼胶和配合剂直接混炼法以及塑炼胶、母炼胶、配合剂混炼法三种，最后一种方法可减少配合剂飞扬和胶料混炼质量的波动，并且能防止胶料焦烧，因而多被我国胶鞋厂采用。

② 密炼机混炼 密炼机与开炼机相比，有混炼时间短、效率高、机械化程度高、能减少粉尘飞扬等优点。其混炼方法可分为一段混炼法、两段混炼法、加硫压片法三种。其中加硫压片法为胶鞋工业一般所采用。为了减轻劳动强度，密炼机下的开炼机上一般装有机械翻料和切割、冷却装置。

3. 热塑性原料的造粒

混合好的物料经过挤出机后用切刀连续切成颗粒，切粒方式有如下几种。

（1）绳股式切粒 由挤出机将混合料挤出呈数十股绳索状，经过水槽冷却，用旋转的刀具切碎后干燥处理，包装。

（2）风冷切粒 向挤出机头部密闭装置吹入冷风，切刀同时把溢出机头的熔融胶条切成颗粒，并通过管道收集。

（3）水下切粒 熔融物料送入带加热夹套的上模腔，在压力下，物料经过隔板的孔道被压入装有冷却夹套的下模腔，并被切成球状颗粒，由循环水带出。

4. 胶制部件的出型

混炼胶料经过压出、压延和冲切等工序，得到一定形状和大小的胶坯。

（1）外底冲切 将热炼好的胶卷用传送带送到划片机，划成胶条，再由传送带送入压出机，压出胶条，经压延机压延出有一定花纹的胶片，冷却后，经冲切机连续冲切出外底。

（2）胶面胶坯一次出型、定型滚切 胶面胶鞋的帮、统、上口线、前包头、后跟皮等经过一次出型、定型滚切而成。上口线、前包头和后跟皮分别用电热滚刀切断。

（3）海绵、围条、包头、大梗子和胶后跟的出型

① 海绵内底连续冲切或滚切 海绵料经热炼、划片、压延、冷却，然后冲切或滚切成胶坯。

② 围条出型　热炼好的胶条送到压延机分条，经冷却辊，用滚切刀按定长切断于垫布上，供成型用。

③ 大梗子　胶料经过带大梗子花纹辊的压延，成为表面有大梗子花纹的胶条，再用滚刀切断，供下一工序用。

④ 包头　胶料经压延成为带包头花纹的胶片，用包头状滚刀将其切断。

⑤ 胶面胶鞋底后跟出型　与外底冲切基本相同，但胶坯较厚。

5. 冷粘成型法用单元底的制备

冷粘成型法所用单元底可以用模压法、注塑法或浇注法等工艺制备。

（1）模具　对模具的要求为有足够的机械强度、耐热、耐腐蚀、成品易脱模等。模具常用钢、铝合金等制作，浇注工艺也可采用环氧树脂模具。由于注塑模具的磨损率比模压模具高5倍，因此常用优质钢材制作。有的聚合物原料在加工中对模具要求较特殊，简介如下。

① EVA微孔底模具　EVA料导热率低，交联与发泡易失去平衡，产品表面易过硫，内部易欠硫。为此，应当选择适当的模腔厚度、交联时间和温度。其经验公式如下（模腔厚度为"t"mm）：

$t \leqslant 15$mm，交联温度宜为160℃，交联时间宜为（$t+x$）分钟；

$15 < t \leqslant 30$mm，交联温度宜为150℃，交联时间宜为　$1.5t$分钟。

② SBS鞋底模具　SBS料收缩率仅为0.4～1%，表面摩擦力和粘度很高，热传导率较低，有很高的剪切敏感性。因此，模具的流道应光滑、短而宽，带2～3°锥形角，以减少物料进入模腔时出现的阻力。流道应设有封闭的多余段（冷料井），防止熔料前方的冷凝料被推入模腔；进料口的位置应当合理，以使注塑料能尽快地接触进料口对面的模腔壁等。

③ 聚氨酯微孔底模具　带实心表皮的聚氨酯微孔底模具要求有较高的热传导率，鞋底各截面的过渡应当很缓和，其踏地面上须尽量避免有深的凹沟。各类花纹应设于模腔上部，并附设排气槽。模具内常设有型芯，以节省原料，但是鞋底厚度不到12mm时，其前掌部不需要型芯，厚度超过12mm时，型芯高度不得超过底厚的2/3，型芯下端与踏地面距离不得小于5mm。

（2）单元底的制备　如前所述，单元底的原料种类和加工方法很多，一些工艺如模压法、注塑法等见以下各节。现将较特殊的工艺简介如下。

① 聚氨酯微孔单元底制备　其工艺流程见图1-1-1。在浇注完成之后，模具行经50℃左右的烘道，聚氨酯料在模腔内发泡、固化、熟化，脱模后经修边、涂饰等后处理工序，获得所需要的单元底。

② SBS胶片冲切单元底　SBS料用高温开炼机或螺杆挤出机塑化，压延成片材，将热胶片导入一个辊筒表面刻有鞋底踏地面花纹的冷辊筒压延机，压延成带花纹的鞋底片材，冷却后便可冲切成单元底。

（3）仿革底材片的表面涂饰　其工艺流程见图1-1-2。

涂料配制时，将颜料、胶粘剂及溶剂倾入球磨机研磨，使所有原料的粒度降到30～50μm。用凹版印刷机印刷花纹。

6. 布面胶鞋鞋帮的制备

布面胶鞋鞋帮的制备过程较繁杂，大致可分为合布、裁断、缝纫等工序。

（1）合布　将帮面材、衬里布括浆后，再经贴合后干燥。所括的浆为胶乳浆、汽油浆

或淀粉浆等。括浆、贴合后鞋帮材要充分冷却和收缩。

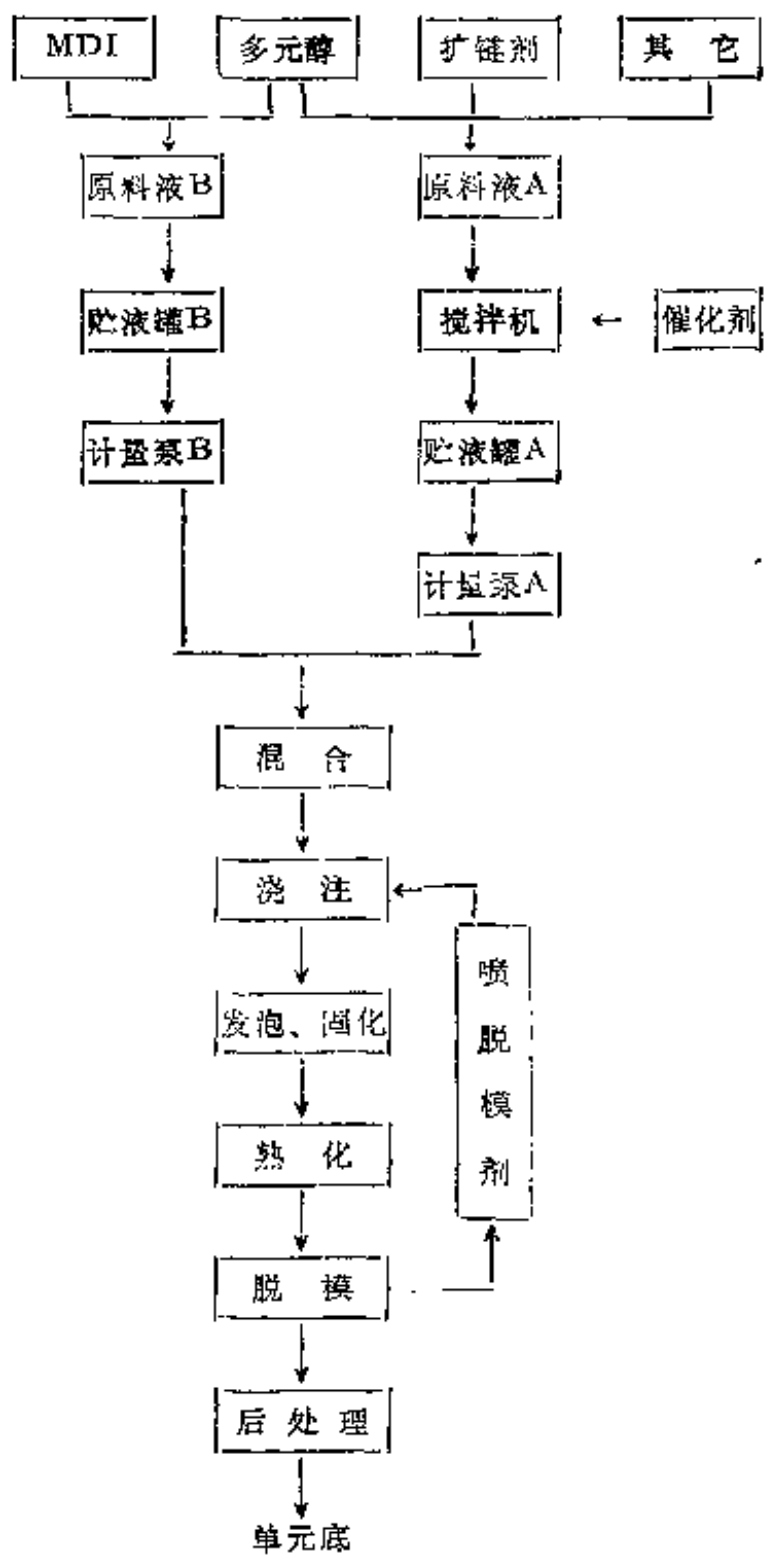


图 1-1-1 聚氨酯微孔单元底工艺流程

（2）裁断 把已贴合的鞋帮布或已括浆的内底布按规定层数迭合并铺平，用板式冲压机冲切或用电动裁断机裁切。近年来，裁断工艺改进不少，重点是提高材料利用率、生产率和裁断质量。电脑在排刀、冲切压力等程序控制方面被广泛应用，能加快裁切速度、节省原材料、提高切口光洁度的激光和水束裁切等先进技术也正在推广中。

（3）缝纫 多使用电动缝纫机，为提高缝纫效率，较多地采用单针和双针缝纫机连动装置。缝纫机的结构也有不少改进，电脑数控、程控的多功能缝纫机、拼缝机等，在胶鞋业逐渐得到应用。由于鞋帮是多部件组合件，其缝制工艺包括多道工序，一般顺序为：打号——合后帮——缝护趾布——沿口——缝外后跟条——缝里后跟——打眼——上头。

7. 胶面胶鞋衬里的制备

胶面胶鞋的帮、统是胶片和里布的复合物，因此，其里布的制备较简单。

（1）里布胶乳浸浆 先用毛刷辊除去里布上的杂质，让里布在立式圆筒形浸浆机中浸乳胶浆。

（2）轧光和裁剪 按尺码和品种，将已浸浆的里布用轧光机轧光，划线后，用电剪裁剪。

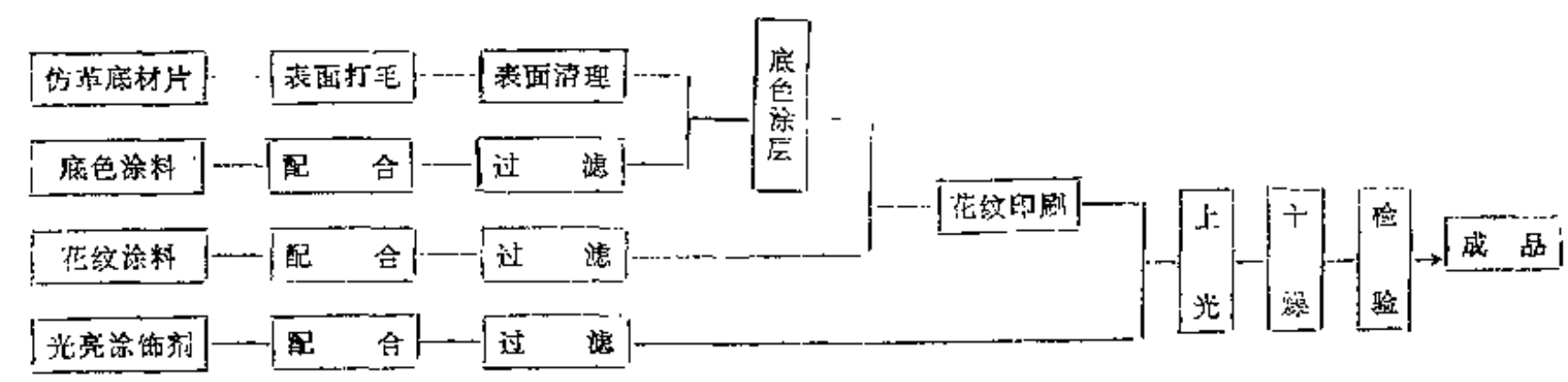


图 1-1-2 仿革底材片表面涂饰工艺流程图

（3）缝纫 多用快速缝纫机和包缝机将里布的后跟、里布与内底布分别缝合。

（二）胶鞋成型工艺

胶鞋各种部件通过不同的方法构成整鞋的工序，被称作成型。各成型工艺已在表1-1-10中列出。其中的热硫化粘贴成型法为传统的胶鞋生产工艺，由于其产品使用范围较广泛，经久耐穿，因而，这一工艺在我国和日本的胶鞋业中仍然占据最大的比重。模压法、冷粘法是10

余年来兴起的胶鞋生产工艺，其流程短、品种变化灵活、生产率较高，但是产品的柔韧性和耐用性尚待改进。注塑、浇注等工艺，生产率很高，流程短，但品种变化不及冷粘法灵活。纵观国内外的胶鞋工业，正形成各种生产工艺互相竞争和并存的局面，胶鞋厂究竟采用何种工艺，取决于产品的本身要求和原材料、设备等条件。

1. 热硫化粘贴成型法

（1）布面胶鞋的粘贴成型　将已缝合内底布的鞋帮套入鞋楦（高、中档鞋都采用绷帮法——在未缝合内底布的鞋帮帮脚上刷绷帮浆，套入鞋楦，绷紧鞋帮，让帮脚粘合已硫化的海绵内底或硬质内底，修平折裥），浸边浆和包头浆，送入连续干燥箱干燥后，手工上海绵底、围条、大底和包头，以四压成型机加以气压，检验后由传送带送去硫化。

（2）胶面胶鞋的粘贴成型　将已缝合的衬里套在鞋楦上，挂于输送带上，经过静电喷浆，干燥后上大底、胶面，并经气压，涂覆亮油后送去硫化。

（3）硫化　硫化是胶鞋制造工艺中最后一道工序。通过硫化，产品获得了优良的物理机械性能。热硫化贴合法多用硫化罐硫化。我国胶鞋业采用的为带错齿式启闭装置的卧式硫化罐。其后部装有热风循环装置，罐内有散热片，内通蒸汽。近年来，硫化罐实现了电子程序控制，能自动地启闭、升调温、放气、保温等。目前胶鞋多采用混气硫化法，即开始阶段以热空气为加热介质，后期充入饱和蒸汽，既具有饱和蒸汽加热效果好的优点，缩短硫化周期，又能使成品表面出现光泽，避免水渍。硫化温度一般控制在134～142℃，并采取逐步升温的方法，均匀地升高硫化罐内温度，减少温差。

2. 冷粘成型工艺

冷粘工艺一般以流水线组织生产，除帮、底等部件由预制供应外，外底边沿披削、待粘合表面预处理、刷浆、干燥、热活化、贴合与气压等工序均在流水线上完成。

为保证冷粘鞋质量，工艺上要抓住三个环节，即粘合面的表面处理、选用合适的胶粘剂以及掌握好粘合条件。

（1）粘合面的表面处理　粘合前对被粘表面的处理，可增进粘合面对胶粘剂的吸附，从而改进粘合质量。常用的表面处理方法为机械打毛和预处理剂的涂覆。

① 机械打毛　常用转速达2850～3000r/min的快速砂轮机打磨待粘合表面，除去污垢和氧化物。机械打毛适用于天然皮革、硫化橡胶底和橡塑并用料底材，但不适用于SBS、PVC等热塑性材料，因为它们在受热后晶体结构被破坏，所以起毛后粘结强度反而降低。

② 预处理剂的涂覆　在待粘表面上涂覆次氯酸液、有机卤素给予体、还原剂溶液、有机溶剂或甲基丙烯酸甲酯接枝改性的氯丁橡胶胶粘剂稀释液等，其中接枝改性型氯丁橡胶粘结剂稀释液最常用。

（2）常用的冷粘设备　胶鞋冷粘工艺的常用设备见表1-1-12。

（3）冷粘操作要点　严格遵守工艺规程，对于保证冷粘鞋质量、防止帮、底等部件之间的脱胶十分重要。这些操作要点可归纳如下。

① 控制工场的温、湿度　工场的温、湿度对冷粘操作质量很有影响。空气相对湿度高于70%时，水分会沉积于胶粘剂表面，妨碍溶剂挥发，从而降低粘结强度。为此，操作处室温宜为10～30℃，相对湿度低于70%。

② 控制胶粘剂浓度和交联剂含量　加入交联剂后，应当将胶粘剂搅拌均匀。配制后的胶粘剂通常要求在2小时内用完。

③ 刷浆必须均匀，不得漏刷，胶粘剂内不得有杂质。

表 1-1-12 胶鞋冷粘工艺常用的设备

设备名称	规格	用途	设备特征
冲切机	20 t	冲切各种大底，微孔中底	
齿轮压花机		压花	转速300r/min
工业缝纫机		缝制鞋帮	
砂轮打毛机	沙轮直径250mm	半制品及成品打毛	转速2850～3000r/min附吸尘装置
头跟气顶机		前后气顶	
气压机		上下压合	
空压机	0.5～1m³	为气顶机、气压机提供压缩空气	
片皮机	宽1500mm	微孔底材片薄，分片	
斜面打毛机	EVA中底剖切斜面		
干燥线	全长15～30m	部件涂覆胶粘剂后干燥及活化	远红外加热

④ 干燥和热活化程度适当 干燥烘道的温度宜控制在55±5℃。热活化温度50～70℃，时间约1分钟。国外有的工厂采用较高的热活化温度，约90℃，时间1.5～9秒。

⑤ 压合 鞋帮、鞋底粘合后应立即气压，停放间隙不得超过2分钟。所加的压力为0.4～0.6MPa，时间约为20～30秒（国外有的鞋厂只需10～20秒，甚至10秒以下）。

3. 直接注塑法成鞋工艺

在橡塑鞋生产中，注塑工艺的应用面仅次于冷粘工艺，它在劳务费用高昂的国家和地区较普遍被采用。目前，注塑鞋的原料多是热塑性树脂如PVC、SBS、改性PVC料等。PVC料流动性好，成本低廉，但耐低温、耐屈挠、防滑等性能不好；SBS料橡胶特性显著，弹性、耐寒性和防滑性好，但流动性和充模性均较差；改性PVC料既具有弹性体的物理机械性能和手感，又有PVC料易加工的特性，所以推广较快。

直接注塑工艺系将鞋底料直接注在鞋帮上，一次成型，工效特高。按注塑料的色别，注塑次数又可将注塑工艺分为单色单射、双色双射等。近年来，国外鞋业又发展成三色三射。当然，色别愈多，注塑周期愈长，但鞋的档次也愈加提高。注塑鞋生产的工艺流程见图1-1-3。预处理工序与冷粘工艺的粘合面表面处理工序相近。

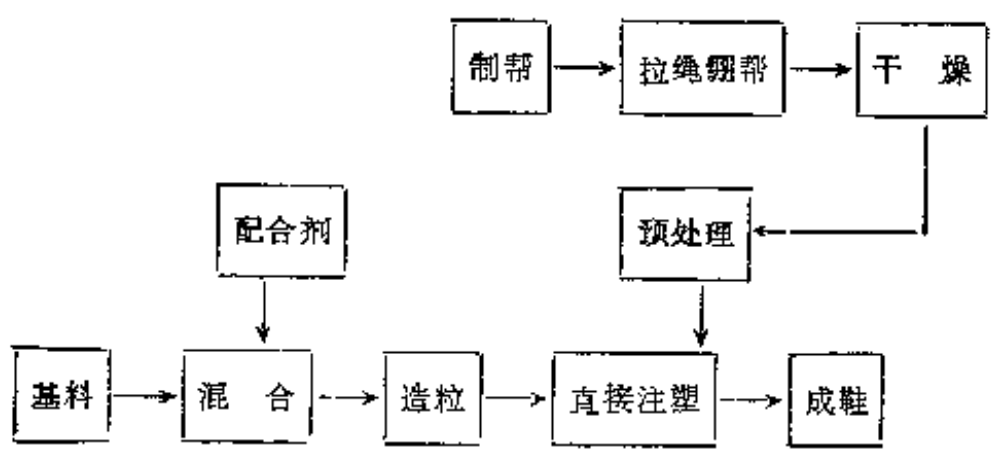


图 1-1-3 注塑鞋工艺流程

（1）直接注塑设备 通常的鞋用直接注塑设备分为三种。

① 螺杆式注塑机 挤出速度慢，压强低。粒料加入料斗后，在螺杆和机筒壁之间被挤压塑化，同时被旋转螺杆推进经过注塑口，挤入模腔，由于物料在出口后压强骤降，产品性

能容易出现各向异性。

② 柱塞式注塑机 由螺杆挤出装置和柱塞注射装置两部分合成。粒料由螺杆挤出装置塑化，挤入柱塞缸，柱塞将已塑化料射入模腔，其速度快，压强高，产品表面光洁，底帮间有较高的粘结强度。

③ 往复式螺杆柱塑机 螺杆可旋转又能作往复运动。螺杆旋转时，机头注塑口封闭，物料在机筒内被剪切、压缩、搅拌和塑化，并往前运送。机头内塑化料达到一定量时，螺杆停止转动成为向前推进的柱塞，将塑化料压入模腔。这种机型较先进，产品质量和工效都较高。

（2）注塑温度 注塑成型机机筒一般分为四个加热区，即进料段、压缩段、均化段、注塑口。注塑PVC料时，从进料段到均化段，温度从140℃左右递增到约165℃，注塑口须冷却到40℃左右。注塑SBS料时，温度则从160℃递增到190℃，注塑口温度为180～190℃（SBS料流动性差）。因模具结构复杂，当注塑料无法充满模具腔时，可适当提高注塑温度，以增加塑化料的流动性。

（3）鞋楦温度 PVC料注塑时，楦温为40～60℃，SBS料注塑时，楦温宜为60～75℃，楦温太低，注塑料难于充满模腔；而楦温太高，鞋底会粘于鞋楦底部，或产生形变。

（4）模具温度 双色/双料注塑模具常须附有冷却装置，将模具温度控制在20℃左右。温度过高，双色料分界不清；温度过低，模具上的冷凝水会使电气开关失灵。

4，聚氨酯材料制鞋工艺

聚氨酯材料制鞋工艺主要有浇柱法和反应性注射法两种。

（1）浇注法 将经过精确称量后混合的聚氨酯料液注入已绷帮的鞋帮组件和模具壁之间的空腔中，让聚氨酯的交联和发泡反应在常压和较低温度（约120℃）下发生。这种工艺方法宜于制作绅士鞋、运动鞋和劳保鞋等需求量大、款式变化较少的鞋类。但是，在制作长统靴、半统靴时，因浇注量较大，脱模时间较长，聚氨酯料滞留在混合室中，用溶剂清洗，既浪费原料，又会因溶剂蒸汽外溢而造成公害。浇注法还有搅拌器需经常洗涤、降低生产率、料液内着色剂不均匀等缺点，因而不适于长统、半统靴等产品的生产。

（2）注射法 注射机上须配备耐高压的计量泵和混合头。由于高反应性原料液预先经过加压循环，各组分进入混合室后，高压转化为高速度，液流撞击档板，促使各组分温合。料液进模腔前又经过节流，因而在继续混合的条件下，能以50～1000g的注射量射入模具腔。由于组分配比准确，因而能充分发挥聚氨酯在产品制造中的优势，如：鞋底具有良好的耐热磨耗性；产品脱模时间短；能减少成型机的二位数；节约投资费用和原料；提高生产率。

综上所述，胶鞋工业存在着新老生产工艺并存的局面。按照国情，改造、提高粘贴成型工艺，逐步推广冷粘和直接注模成型工艺应是近期胶鞋工业发展的趋向。

五、测试及标准

胶鞋工业生产的发展促使测试和标准工作同步发展。近两年，橡塑并用料"海""岛"两相分散度、试样取样方向对磨耗试验影响及陶土中二氧化硅含量等的测试工作取得了进展。布面胶鞋、胶面胶鞋、橡塑鞋、橡塑鞋用微孔材料的硬度和交联密度表征值，以及压缩变形、表观密度等测试方法的国家标准也已颁布，这对于发展我国胶鞋工业发挥着重要作用。

六、科　　研

近年来，胶鞋工业围绕新产品的开发，在新材料、新工艺、新技术等的应用方面作了大量的工作。下面简单介绍一些科研项目。

（一）生物力学实验

以模拟试验机研究人体生理机制、运动状态和鞋类穿用性能间的相关性。

1．步态试验

走道上铺设镶有金属板的橡胶层，人在其上赤脚或穿鞋行走、奔跑、跳跃时，快速摄像机可把各种形态记录下来，金属板下方的传感器又将行进者对板产生压强的动态变化输入电脑，转换成曲线图，供鞋类设计人员参考。

2．胶鞋海绵内底对人体的影响

（1）硬度对人体影响　以不同硬度的海绵内底制作规格相同的胶鞋，让试验者穿着跟部装有传感器的试样鞋，膝关节伸直，从高台往下跳，测绘鞋底压力曲线及下肢肌肉生物电波与海绵内底硬度间的函数曲线。

（2）反复冲击前后海绵内底缓冲性能的改变　试样鞋用反复冲击机在同样条件下冲击20万次，测绘冲击前后及下落运动中的压力曲线及肌肉活动频率的变化曲线，从而定量地表示内底缓冲性能和肌肉疲劳程度之间的相关性。

（二）胶鞋穿用性能试验

1．潮湿路面上外底防滑性试验

将试验机与电脑连接，模拟穿着者在行进中外底与路面的间断接触、压力和速度等，可直接获得以转矩表示的外底防滑性能。

2．胶鞋前掌部柔韧性试验

用应变仪测试不同频率下，试样鞋屈挠一定角度时的受力状况。

3．海绵内底冲击力的吸收性能试验

让装有加速度计的重锤从海绵内底上方自由下落，以加速度计输出讯号测定其速度衰减，由此推断海绵内底冲击力的吸收性能。

4．液晶热指示剂测定鞋类的保暖性能

以简单的方法测定鞋类的保暖性能，便于鞋厂合理使用原材料，制作适合于各种气候条件的保暖鞋。

5．全息干扰仪测定微小变形

用全息干扰仪可测定材料、部件及整鞋在不同负荷不同温度下出现的微小变形，从而将鞋类设计的优化工作推向新的高度。

（三）电脑设计

近10年来，CAD（电脑辅助设计）、CAM（电脑辅助制作）在胶鞋工业中逐渐推广。鞋楦和帮面等的设计、选材、配色工作多在电脑的辅助下取得进展。

总之，科研工作已经成为胶鞋工业内涵扩大再生产的重要支柱，并将为胶鞋工业的发展壮大奠定基础。

（马慎敏）

第二节　胶鞋结构设计

鞋是人们日常生活的必需品，胶鞋又是商品鞋类中使用最广泛、销售量最大的品种。随着制鞋工业的发展，注塑、冷粘、浇注、搪塑、模压等新工艺的不断应用，改变了胶鞋成型生产工艺的落后面貌。合成革、天然革、人造革、聚氨酯、合成纤维等新材料的应用，使胶鞋的款式和造型向轻盈、卫生、舒适、美观的方向发展。这些新工艺、新材料的应用对胶鞋的结构设计、楦型、帮样、胶制部件及整鞋的配色提出了新的要求。

我国胶鞋生产已有几十年历史，但标志鞋的长短和肥瘦的鞋码长期得不到统一，1968年以后轻工业部、商业部、化学工业部联合组织了全国范围的脚型调查，摸出了不同地区、职业、性别、年龄的脚型规律，以数理统计方法得出了脚型的数据，制定了我国以厘米制脚长和肥瘦度为标志的统一鞋号，从而纠正了过去鞋码混乱的状态，为"四鞋"统一，推广新工艺，应用新材料奠定了基础。

一、楦 型 设 计

（一）鞋楦设计的依据

鞋楦是制造鞋的模具，标志脚的形态和大小。鞋楦设计是根据脚的形态、脚在运动或劳动时受力状态的变化及产品销售的地区和不同穿用对象而设计的。楦型设计的合理与否，对穿着舒适性、造型、使用寿命及原材料的耗用和生产工艺都有直接的影响。

鞋楦设计分楦底设计、楦体造型和楦体测量三个部分；楦底是根据脚型的轮廓形态、鞋的造型款式和穿着要求而设计的；楦体在楦底的基础上结合穿着的受力状态和生产工艺的需要合理安排楦体曲面；楦体测量在楦底和楦体等规定部位检测鞋楦的尺寸。

1。楦底样板的设计

（1）根据脚型描绘图（见图1-1-4），标出各特征部位长度部位点的百分系数，设计中

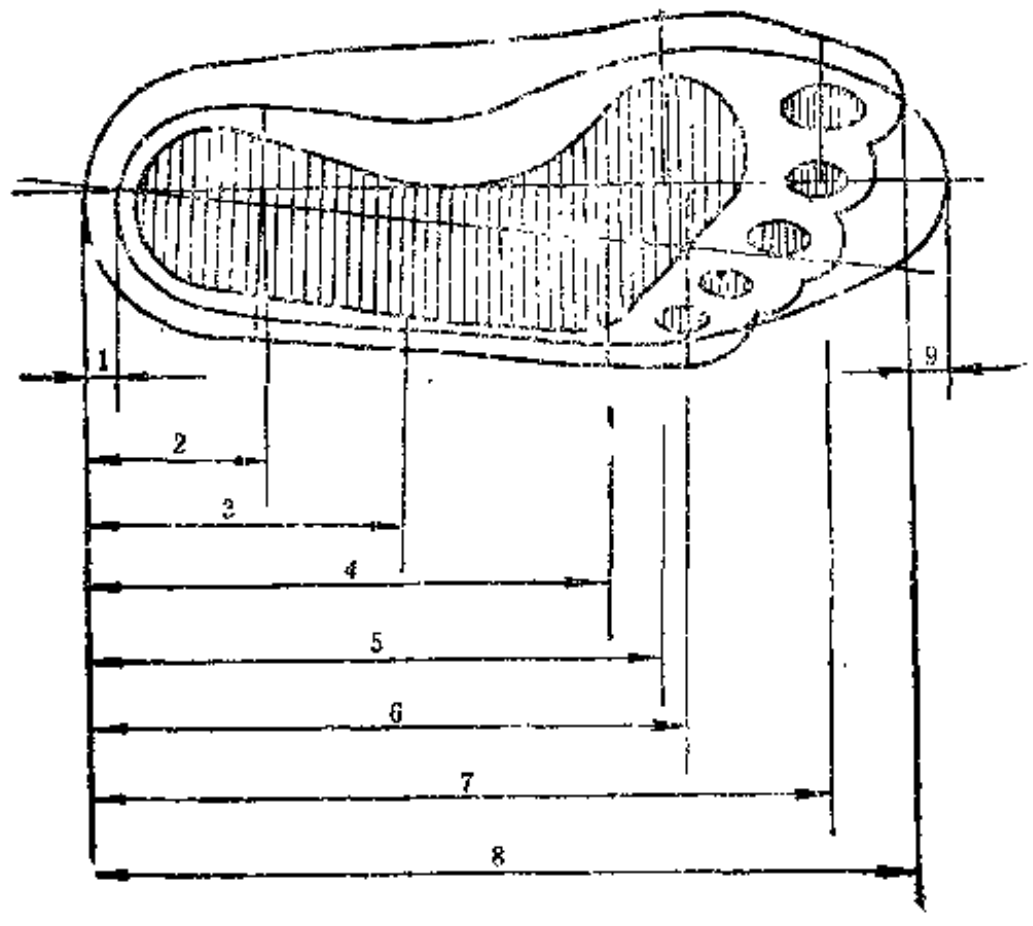


图 1-1-4　脚型描绘图

1—½后跟边距；2—18%踵心部位；3—41%外腰窝部位；4—63.5%第五跖趾部位；5—72.5%第一跖趾部位；6—78%小趾外突点部位；7—90%拇趾外突点部位；8—100%脚长；9—放余量

间号楦底样板。各特征部位的线段，除18%部位分踵线外，其余各特征部位的线段都与脚长轴线相垂直。分踵线线段的绘制，在第五跖趾宽度线段上截取72.4%第一跖趾里段宽度线段得一点，将此点与P点相连即为分踵线，然后用曲线板圆滑连接各点，经整修后即为绘制的楦底样板。按图1-1-4所示，脚长的后跟突点与楦底样后跟端点有一段距离，这段距离为后容差，在设计楦底样板时必须除去这段距离。通常大号鞋后容差为4～5mm，中号鞋后容差为3.5mm，童鞋后容差为3mm。以23号鞋为例各部位点尺寸可按下列方法计算。

部位名称	计算方法	计算实例
楦底样长	脚长＋放余量－后容差	230mm＋14－4＝240mm
脚趾端点部位	脚长－后容差	230mm－4＝226mm
拇趾外突点部位	脚长×90%－后容差	230mm×90%－4＝203mm
小趾外突点部位	脚长×78%－后容差	230mm×78%－4＝175.4mm
第一跖趾突点部位	脚长×72.5%－后容差	230mm×72.5%－4＝162.75mm
第五跖趾突点部位	脚长×63.5%－后容差	230mm×63 5%－4＝142.05mm
外腰窝部位	脚长×41%－后容差	230mm×41%－4＝90.3mm
踵心部位	脚长×18%－后容差	230mm×18%－4＝37 4mm

（2）楦底样板各特征部位的宽度，一般都在脚型轮廓与脚印线之间，即小于脚型轮廓线，大于脚印线，考虑到脚在鞋内的活动状态会影响穿着的舒适性，所以在活动量大、肌肉压缩变形小的部位，宽度可适当放大些。

（3）中间号楦底样板设计好后，根据穿用对象和销售地区选择肥瘦型号和鞋号范围，先加工木楦，翻出标样铝楦，做出样鞋，试穿后进行分析鉴定，符合要求后再扩缩整套鞋楦系列。

2．楦体造型

楦体造型是指根据脚的形态和脚的运动状态对各部位楦体曲面作出的安排，楦体曲面安排也随地区、穿着对象、职业不同而不同。运动员和体力劳动者，由于在小趾、第一跖趾和第五跖趾关节部位受力后伸张较大，该部位显得宽面肥大，因此该部位的基本宽度和楦体曲面也要相应放大些；轻便劳动鞋和旅游鞋类因脚在鞋内的关节伸张要比体力劳动小些，楦型表面的楦体曲面也要相应瘦些，以利造型美观，穿着舒适；童鞋的楦型要适应儿童脚型随年龄增长面变化的规律，楦体曲面要肥而饱满些；胶面雨靴的楦型楦体曲面一般要比布面胶鞋肥些。楦体曲面的肥瘦和统口部位的形状也要根据生产工艺及操作实际来考虑。就楦型形状来说，有高统靴、轻便靴、低帮类和注塑鞋之分。虽然它们的形状各不相同，但对楦型各部位的命名都相同（见图1-1-5），它们的含义和设计要求如下。

（1）前跷高　脚本身有一定的自然跷度，穿着前跷高适当的鞋，步履轻快，能减轻疲劳，并减少帮面折裂和围条开胶等质量问题。各种鞋的前跷高不一，要根据鞋的品种和结构式样来确定。一般成年男子的鞋楦前跷高（以中间号为例）约为脚长的6%；高跟女靴类鞋楦的前跷高约为脚长的5.75%；童鞋类鞋楦的前跷高约为脚长的5.6%。

（2）后跷高　脚的跖趾关节部位在行走时要保持合适的弯曲度以维持人体的正常平衡位置，为此鞋应该有一定的后跷高。穿着后跷高合适的鞋能使人体重心自然前抑，有助于挺胸、昂首和体态端正，但长期穿着过高的高跟鞋会使足趾受损，第一跖趾关节变形，走路容易疲劳。为了符合脚型规律，保护脚的健康功能，对鞋楦的后跷高规定了设计范围，供设计时参考。

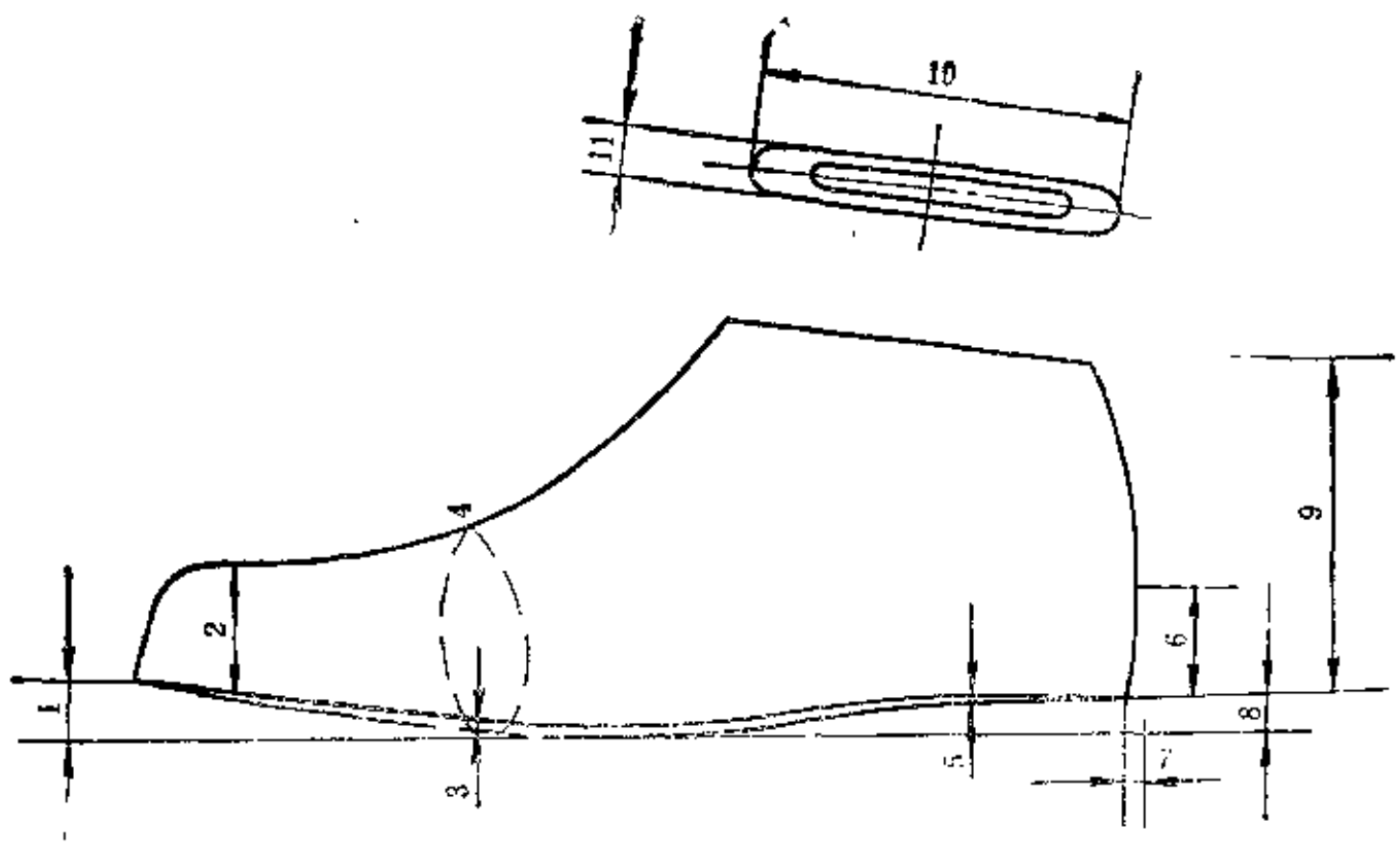


图 1-1-5 鞋楦楦体部位名称

1—前跷高；2—头厚；3—前掌凸度；4—跖趾围长；5—踵心凸度；6—后跟点高；7—后容差；8—后跷高；9—后身高；10—统口长；11—统口宽

男	平　跟	20mm以下
	中　跟	25～35mm
	高　跟	40～50mm
女	平　跟	25mm以下
	中　跟	30～50mm
	高　跟	55～80mm

为了设计出合理的后跷高鞋。后跷高在30mm以上的高跟鞋，规定在一个鞋号系列内$\left(例21\frac{1}{2}\sim25\right)$的后跷高高度范围不超过35mm。

（3）后身高　楦底的后端点至统口后端点之间的垂直高度称为后身高。后身高要根据鞋的后帮高度和工艺要求确定，一般低帮类布面胶鞋鞋楦后身高约为脚长的29～31%，旅游鞋类鞋楦的后身高约为脚长的36%，男轻便靴类约为脚长的85～90%，女轻便靴类约为脚长的88～90%，童鞋类约为脚长的34～36%。

（4）后跟突点高　后跟突点至楦底后端点之间的高度为后跟突点高度，一般后跟突点高度约为脚长的8～10%。

（5）前掌凸度和踵心凸度　前掌凸度是脚的着地受力部位，承受人体重量和频繁弯曲，它的中点位于第一跖趾边缘点和第五跖趾外边缘点的连线与轴线的相交点，前掌凸度的大小按品种工艺不同而确定，成年鞋一般在4.5～5.5mm之间，童鞋类在3～4mm之间。

踵心凸度位于分踵线与踵心全宽的交接外，一般以3～3.5mm为宜。

（6）鞋头高　鞋楦的鞋头高位于脚趾的端点，应不低于拇趾的平均高度。成年男子的拇趾高度约为20mm，成年女子的拇趾高度约为19mm。小学生的拇趾高度约为17mm。

（7）统口的长度和宽度　统口的长、宽和形状是按品种结构、成型操作和挂鞋需要而

设计的，统口部位的楦壁厚度要比其它部位略厚，以承受成型和成品脱楦的压力。低帮类布面胶鞋的统口楦壁厚度在 ~6mm，胶面长统靴，轻便靴类的鞋楦统口楦壁厚度为7～8mm，并在该部位加放Φ10～12mm圆铁，以加固统口部位。

鞋楦表面部位的楦体曲面大部分是不规则曲面，没有测量的依据，而要靠实践经验，通过手感、目测、对比等方法来检测，但应与脚的形态基本相称，要符合脚型规律和脚的形态、尺寸。

3. 鞋号的制定

我国鞋号以厘米制为度量单位，以脚长和肥瘦度表示鞋号。我国鞋号不同于英、美、法等国的鞋号，是以鞋的内底长为主导的。我国鞋号的长度号差为1cm，半号差为0.5cm，围度型号号差为0.7cm，半号差为0.35cm。英国、美国的码差为$\frac{1}{3}$in，法国码差为$\frac{2}{3}$cm，日本码差为0.5cm。

我国鞋号的围度型号有一至五型；一型最瘦，五型最肥。中间有一型半、二型、二型半、三型、三型半、四型、四型半、五型、共9个围度型号。

我国鞋号的分档有婴儿、小童、大童、中人、成年男子和成年女子。

婴儿鞋号范围9～12$\frac{1}{2}$，中间号11号；

小童鞋号范围13～16，中间号14$\frac{1}{2}$号；

大童鞋号范围16$\frac{1}{2}$～19$\frac{1}{2}$，中间号18号；

中人鞋号范围20～23，中间号21$\frac{1}{2}$号；

成年男子鞋号范围23$\frac{1}{2}$～27，中间号25；

成年女子鞋号范围21$\frac{1}{2}$～25，中间号23。

成年男子的鞋号在27号以上为特大号，成年女子的鞋号在25号以上为特大号。

鞋号和鞋楦尺寸系列的制定，要和脚型尺寸系列相对应。以脚长和跖围为基础，根据脚型与楦型的关系，确定适当的放余量和鞋楦跖围。以脚长定鞋的长度号，以跖围定鞋的肥瘦型，然后分别以占脚长或跖围的不同百分比来求得其它部位尺寸，从而制定出鞋楦的尺寸系列。有关各个鞋号和不同品种的鞋楦尺寸系列参见GB3295—82"中国鞋号及鞋楦尺寸系列"中的系列表。

4. 楦体检测

（1）测量工具包括平台或玻璃台板、划盘针、游标卡尺、鞋用布带尺、钢皮尺、三脚平行规、橡皮泥、高度尺（见图1-1-6），也有用鞋楦测量工夹器具测量鞋楦的。

（2）楦型测量，楦型测量包括楦体端正检验及对楦底和楦体各部位尺寸的测量。对标准样楦要严格检测。测量的项目和步骤详见GB3294—82"鞋楦尺寸检测方法"。楦体尺寸的测量示意见图1-1-7和图1-1-8。

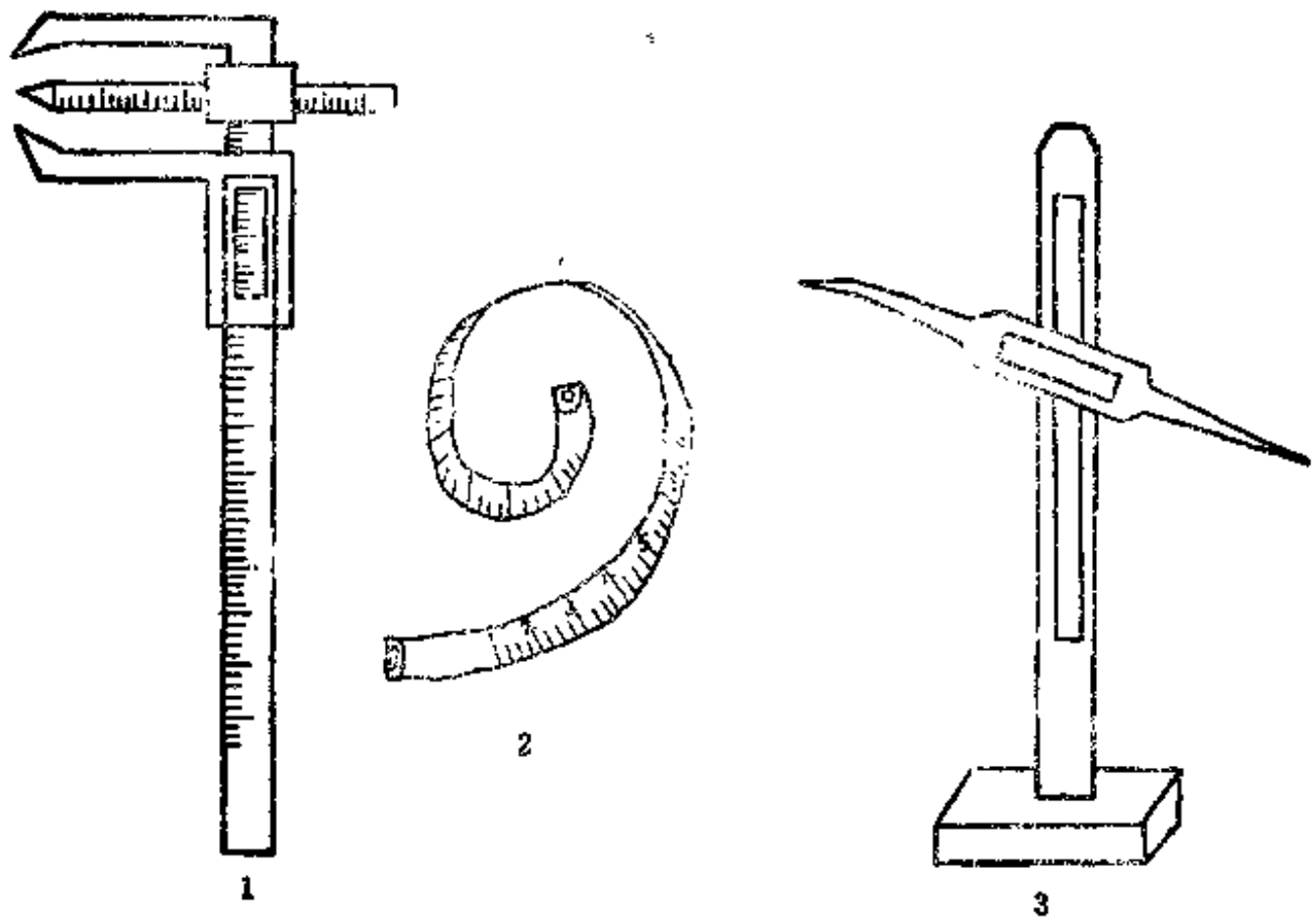


图 1-1-6 鞋楦的测量工具
1—三脚平行规；2—鞋用布带尺；3—划盘针

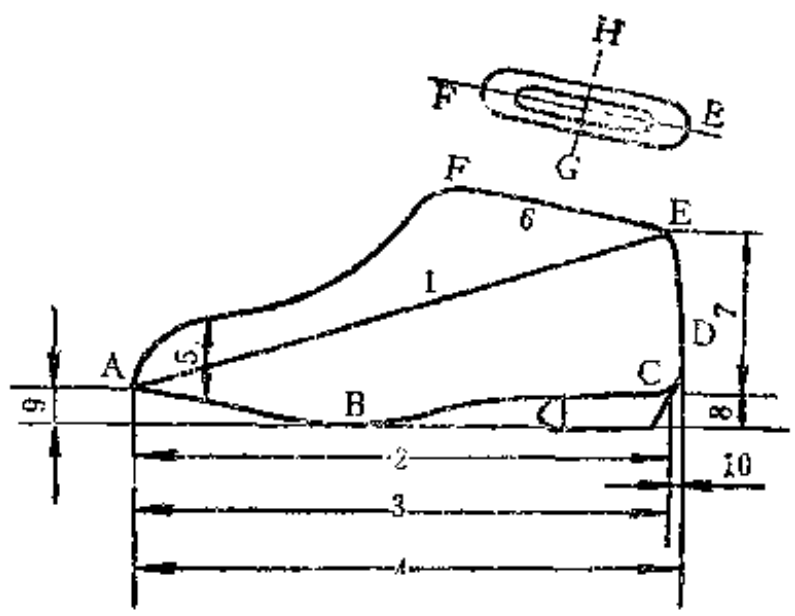


图 1-1-7 楦体尺寸测量示意图
A—楦底前端点；B—前掌着力点；C—楦底后端点；D—后跟突点；E—统口后点；F—统口前点；
1—楦斜长；2—楦底样长；3—楦底长；4—楦全长；
5—鞋楦头厚；6—统口长；7—后身高；8—后跷高；
9—前跷高；10—后容差；GH—统口宽

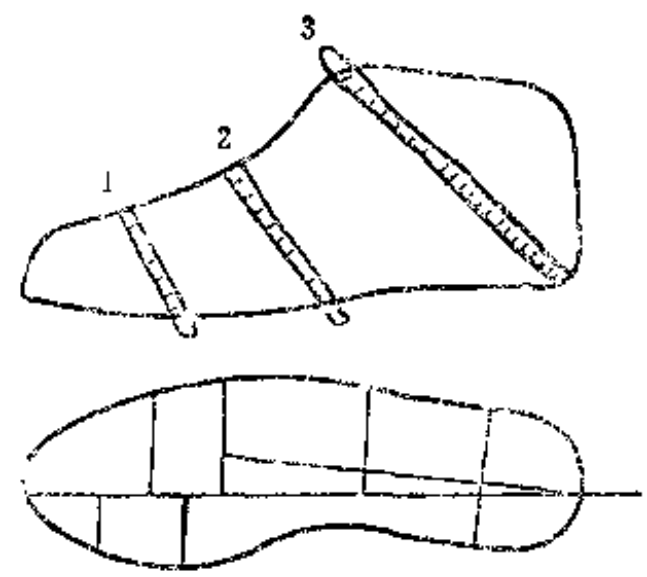


图 1-1-8 楦面的测量
1—距围；2—跗围；3—兜跟围

胶鞋生产中使用的鞋楦大部分是铝楦，近年来用冷粘法生产的橡塑鞋也有采用木楦的。铝楦具有重量轻、导热性好、成本低等优点，对减轻劳动强度，一楦多用，提高企业管理水平等都具有积极的意义。近年来胶鞋的制造方法由传统的热硫化粘贴法，扩大到模压法、注塑法等。这些新工艺对鞋楦的材质和加工的要求较高，一般用铸铁、铸钢或用合金材料加工成鞋楦，有的模压法鞋楦，在楦芯内附装加热装置。用这些金属材料加工的鞋楦具有耐压、表面光洁、使用期长的优点。

胶鞋铝楦目前普遍用型沙翻楦法翻铸，为使铝楦各部位尺寸符合设计要求，首先要刻制

"二个缩率"的木楦，经过出样、修改，定型翻铸成"一个缩率"的铝质母样楦，然后用铝质母样楦经过同样的过程翻铸成铝楦。铝楦的长度和围度在出样、翻铸过程中都有一定的收缩率，因此在设计楦型时必须要加放收缩率，一般"二个缩率"的长度收缩率为2.4～2.8%，围度收缩率为1.6～2%，"一个缩率"的铝质母样楦长度收缩率为1.2～1.4%，围度收缩率为0.8～1%。

二、鞋帮和鞋帮附件设计

胶鞋的帮样设计在胶鞋生产中占很重要的地位，它对增加胶鞋品种、合理使用原材料、减少材料损耗、改善工艺条件、提高劳动生产率和提高穿用寿命都有较为密切的关系。设计时也要根据生产实际和工艺装备情况，按照舒适、美观、耐穿等要求进行设计。

胶鞋主要由鞋帮、胶制部件和辅助材料三部分组成，鞋帮按品种不同有棉或化学纤维、毛织物、皮革、人造革、猪绒革，无纺革及聚氨酯合成革、针织尼龙等材料；胶制部件有橡胶底、微孔底、仿革底、EVA发泡底及EVA复合底、PVC底、浇注底等；附属部件有鞋眼、鞋带、鞋扣、鞋卡、装饰件和缝线等。

根据各部件的使用要求，选择不同帮材和底材，结合生产工艺的可行性，设计出不同形状的几何图形样板，经裁切、缝纫、粘贴后硫化成胶鞋。图1-1-9～图1-1-11为旅游鞋、高帮球鞋、女轻便胶面雨靴的各个部件结构示意图。

胶鞋的帮样设计包括前后帮样板、内底布样板和其它附属加固部件的设计。鞋帮样板的设计方法目前有平面设计法、糊纸法和平铺法等。这些设计方法都是在长期实践中产生的，各有优点：平面设计法有一定的理论依据；糊纸法和平铺法较为简单实用。对不同设计方法的要求是相同的：即快速、准确、减少试验次数，套楦（扳帮）后的鞋帮要服楦，松紧适度，避免因工艺因素损坏鞋帮。初学帮样设计而又有一定文化水平的同志，常从平面设计法入门，以便掌握帮样设计原理。现将平面设计法的方法和步骤作一简单的介绍。

（一）鞋帮设计

1．划线定点

（1）取25号中间号右脚鞋楦一只，绘出楦底轴线PO。

（2）在轴线上标出以下各点：

A点：脚长90%部位（拇趾外突点部位）；

B点：脚长78%部位（小趾外突点部位）；

C点：脚长63.5%部位（第五跖趾部位）；

D点：鞋口（即开口点），此点按品种式样而定；

F点：50%楦底样长部位；

G点：外踝骨中心部位，男子为脚长的22.23%，女子为脚长的22.73%。一般取底样长的18%（不作分踵线的垂直线）。如图1-1-12所示。

（3）通过A、B、C、D、F各点分别作垂直线到楦底边缘得A_1A_2、B_1B_2、C_1C_2、D_1D_2、F_1F_2，G_1G_2点。

（4）在楦底样A点的前端分别作PAA_1和PAA_2的三等分线段延长至楦底边缘，得A_3，A_4，A_5，A_6点。

（5）作楦背和后跟部位中线，在三点一线的基础上将鞋楦里怀向下安放在橡皮泥上（也有用鞋楦测量器测量的）。通过调节使鞋楦前端点P_1，后端点O和统口后点呈水平状态，

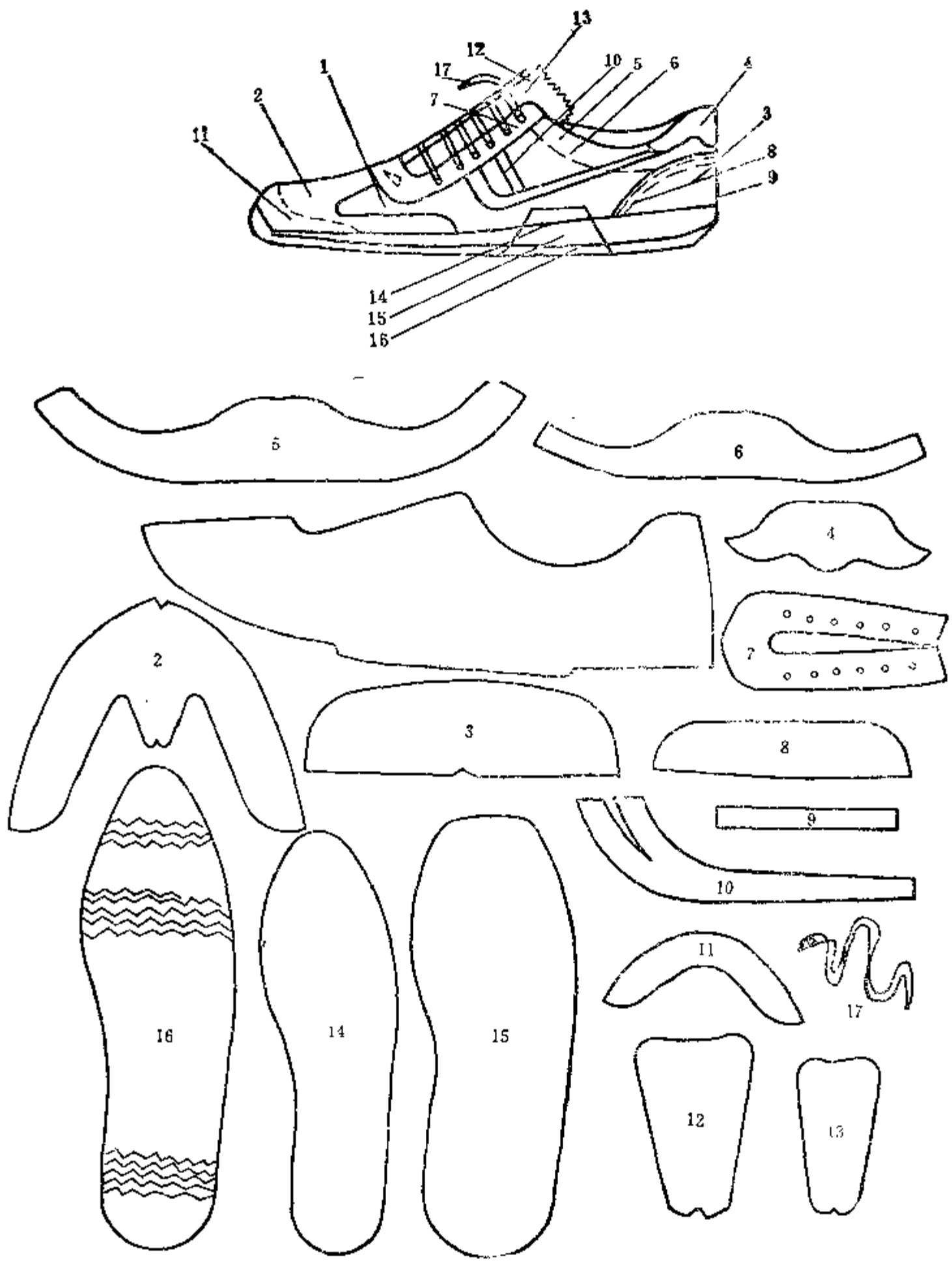


图 1-1-9 旅游鞋部件结构示意图

1—鞋面；2—外包头；3—外后跟；4—标志；5—腕口皮；6—腕口内衬；7—鞋眼衬；8—鞋跟衬填；9—并缝衬条；10—装饰件；11—鞋头衬填；12—鞋舌；13—鞋舌衬海绵；14—内底革；15—EVA复合底；16—外底；17—鞋带

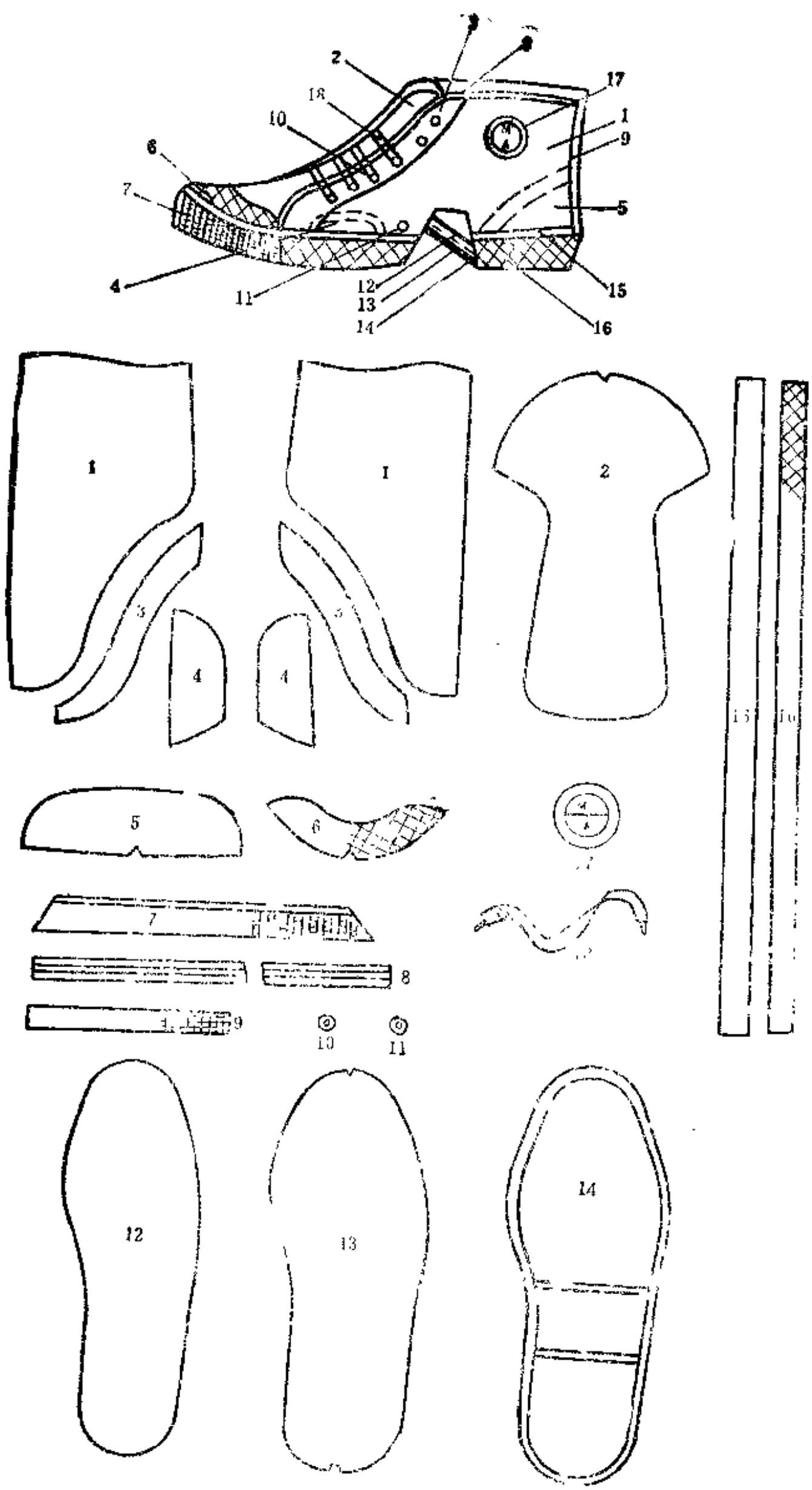


图 1-1-10 长球鞋部件结构示意图

1—后帮；2—前帮；3—[illegible]；4—护趾布；5—内后跟；6—跟包头；7—外包头；8—沿口条；9—外包跟带；10—斜[illegible]；11—气眼；12—海绵内底；13—内底[illegible]；14—外底；15—内围条；16—外围条；17—标志；18—[illegible]带

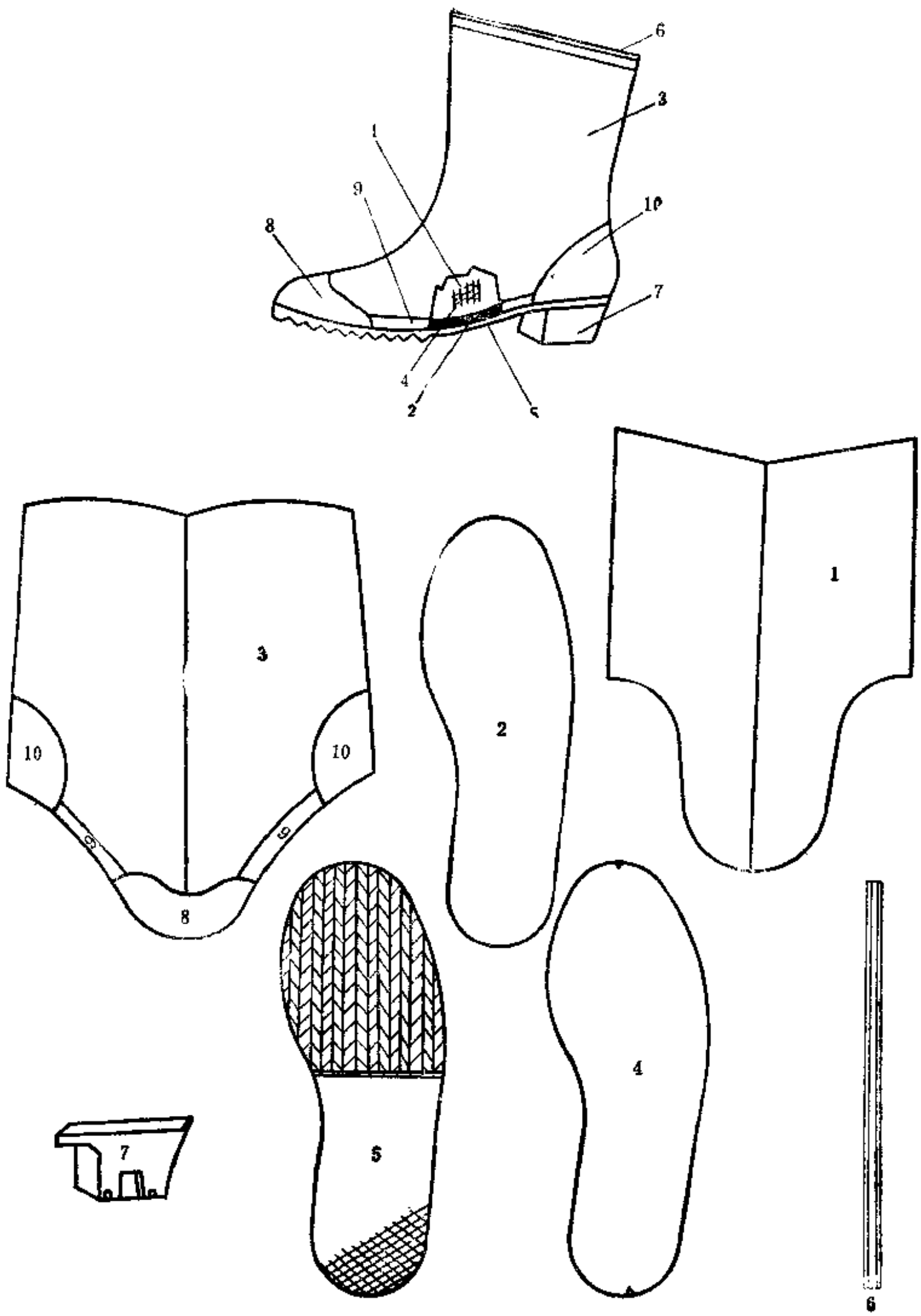


图 1-1-11　女轻便胶面雨靴部件结构示意图

1—里子；2—海绵内底；3——次出型定型鞋面；4—内底布；5—外底；6—上压线；7—底后跟；8—内头皮；9—内围条；10—内后跟皮

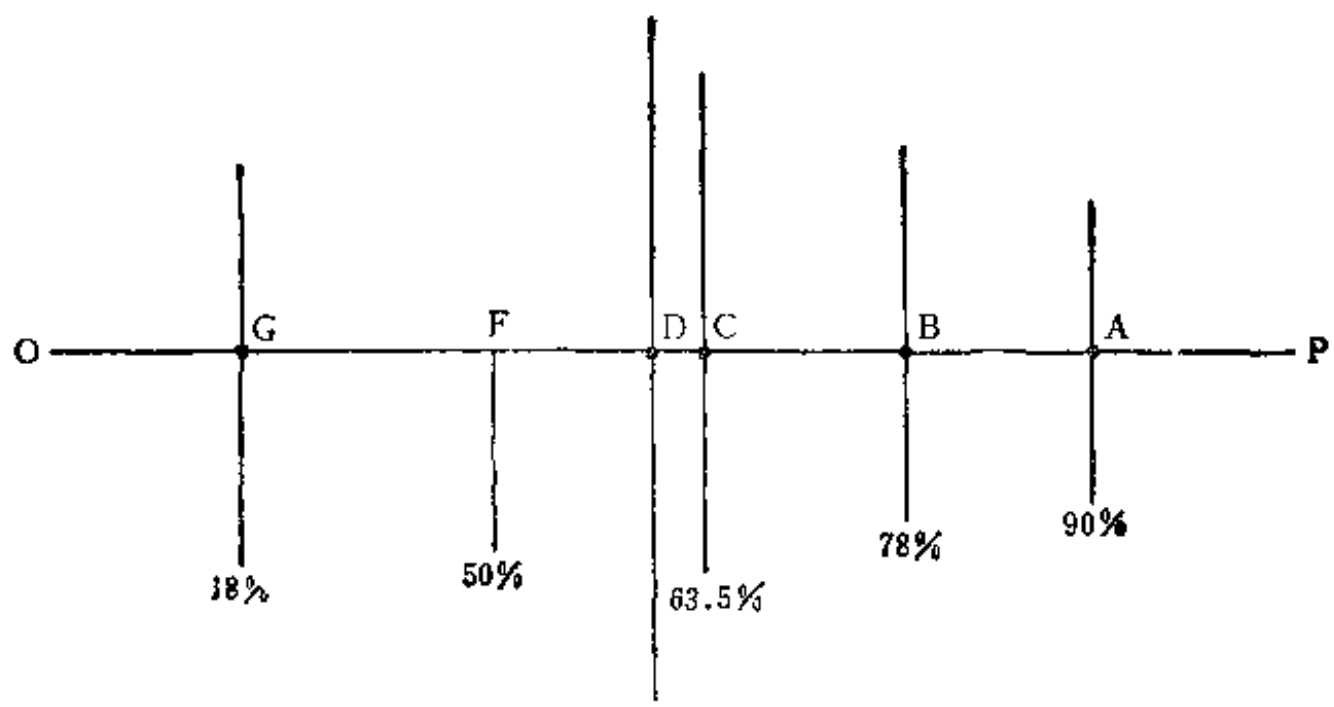


图 1-1-12 楦背中线各点长度示意

以楦底前后之间的曲线P_1O为轴线，楦前端至统口前点之间的曲线称为楦背中线。楦底后端点和统口后点之间的曲线称为后弧线。

（6）定鞋帮后跟高度点H，从楦底后端点O开始用带尺沿后弧线截取后帮的有效高度，一般成人为脚长的25～26%，旅游鞋为脚长的36～38%。

（7）将楦底轴线上的A、B、C、D、F等点用投影法分别垂直移到楦背中线上。然后从P_1点起用布带尺紧贴楦面，沿楦背中线取A、B、C、D、F点的曲线长度展平为直线长，得出楦背中线各点长度。

（8）测量楦背各特征部位的曲线数据（楦背中线内、外二侧），过楦面的各标志点至楦底边缘各点，用布带尺紧贴楦面，测出其楦面长数据，分别量出AP_1、AA_1、AA_2、AA_3、AA_4、AA_5、AA_6、BB_1、BB_2、DD_1、DD_2、FF_1、FF_2、P_1H（上斜长）、P_1M（楦面全长）和P_1O（下斜长）的尺寸并列表。

（9）踵心部位水平高度与后偏角，要根据帮样结构特点，选取一定的后帮偏角，一般为4～7°，解放鞋为5°左右。

2，绘出帮样图（解放鞋帮样图见图1-1-13）

（1）在纸上划一直线，定为楦底样轴线、楦背中线和鞋帮中轴线等三个空间曲线的正投影。

（2）在轴线上标出P_1点为前端点，然后根据楦背中线测量的数据分别截取P_1点至A、B、C、D、E、F等各点距离，并从各点作轴线的垂直线，然后根据已算好的尺寸，分别对应截取线段得AA_1、AA_2、BB_1、BB_2、CC_1、CC_2、DD_1、DD_2及EE_1、EE_2、FF_1和FF_2。

（3）定头部控制线　分别作$\angle P_1AA_1$和$\angle P_1AA_2$的三等分线，根据鞋帮尺寸和测得数据在等分线上相应截取AA_3、AA_4、AA_5和AA_6。

（4）定后帮偏度线　过D_1作轴线的平行线，然后从D_1点向外侧按需要角度划一直线，即为后帮偏度线，其角度随具体品种不同而不同，一般5～7°，解放鞋控制在5°左右。

（5）定后帮上下口端点　以P_1为圆心，分别以里外踝的上斜长和下斜长为半径划弧线，下斜长的弧与后帮偏度线相交得K_1点，再从K_1点顺圆弧向上量取3～4mm得K点，即为下口端点。以K点为圆心，以KH为半径（KH长度由品种而定，成人为脚长的25～26%，大童为脚长的26～27%，中童为脚长的28～29%，小童为脚长的30～31%）向上划弧，与上斜长为

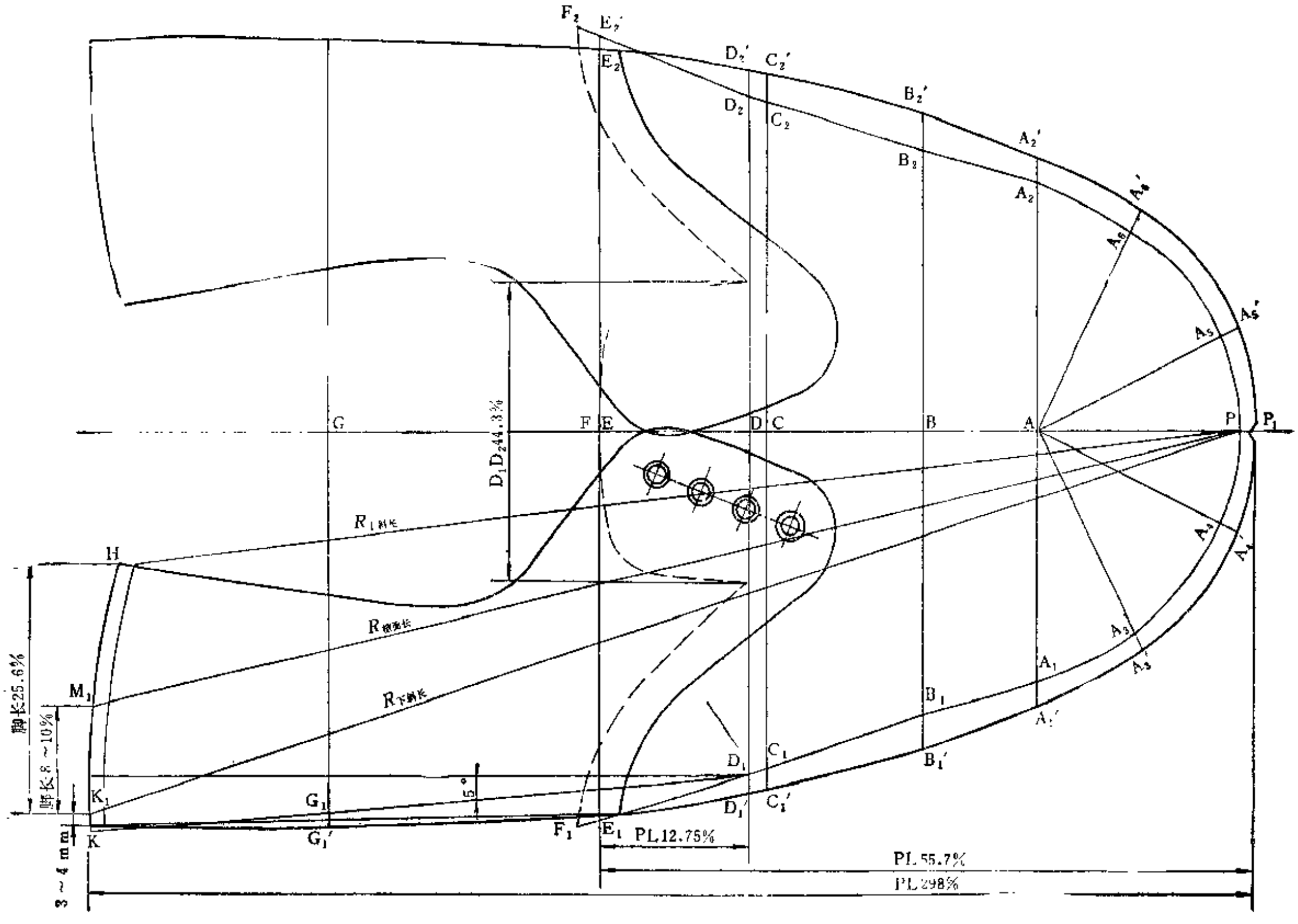


图 1-1-13 解放鞋帮样图

表 1-1-13 部分品种鞋帮长度、宽度与脚长的一般关系

25号网球鞋	A	161mm	约占脚长的64.4%
	B	105mm	约占脚长的42%
	C	68mm	约占脚长的27.2%
	D	138mm	约占脚长的55.2%
	E	291mm	约占脚长的116.4%
25号解放鞋	A	178mm	约占脚长的71.2%
	B	124mm	约占脚长的49.6%
	C	70mm	约占脚长的28%
	D	131mm	约占脚长的52.4%
	E	301mm	约占脚长的120.4%
25号低帮球鞋	A	220mm	约占脚长的88%
	B	73mm	约占脚长的29.2%
	C	100mm	约占脚长的40%
	D	243mm	约占脚长的97.2%
	E	296mm	约占脚长的118.4%

半径的圆弧的交点H'为后帮上口端点。

（6）定帮样后跟弧线　在直线KH上截取M_1点，使KM_1的高度等于脚长的8～10%，过M_1点向外作KH的垂线量取4mm（后容差）得M点，即为后跟突点。通过M点和H、K三点作圆滑曲线，即为后跟弧线。

（7）作帮样后跟弧线的切线，与轴线垂直相交得L点，则PL为帮样的总长度。部分品种鞋帮长度、宽度与脚长的关系参见表1-1-13。

（8）帮样图的描绘，用曲线板或旧样板将各点圆滑连接，然后将整个样板轮廓圆滑连接调整，放出缝边与工艺增加量，即成帮样图。缝边大小根据鞋帮结构，从节约用布出发，缝边不宜过宽，一般缝帮套楦4～6mm，棚楦（扳帮）为12～14mm，后跟的合跟、分跟为5～6mm。

帮样设计方法有平面设计法、糊纸法和平铺法等。设计的鞋帮除要求松紧适度、服楦、操作方便外，还应兼顾样板的套裁，以提高棉布利用率，减少浪费，降低材料消耗，设计的样板要具有最小的面积和最合理的排列，一般帮样的排列采用棉布利用率较高的倒顺阶梯套裁法。因此每套帮样都要经过多次试验、修改和套裁测算后才可定型。高帮球鞋、网球鞋的帮样和内底布样板的套裁安排见图1-1-14～图1-1-16。

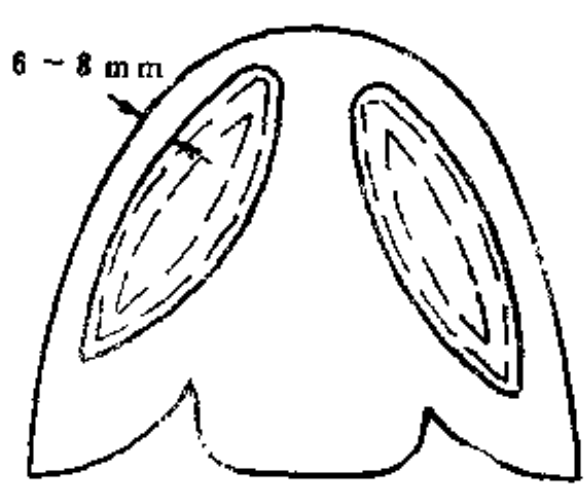


图 1-1-14　护趾布两侧缩帮边缩小图示

图 1-1-15　球鞋护趾布图示

图 1-1-16　护趾布与后帮缝接的设计要求

旅游鞋皮革鞋面及皮革附件样板的排列方法与高帮球鞋、网球鞋的套裁排列方法截然不同。旅游鞋的皮革鞋面是按一张皮革的大小、皮质的优劣安排的，一般鞋面，外包头部件用皮质好的部位，附件用皮质差的部位，如服部、颈部和四肢部位。样板套裁无规律，排料时应尽量套紧，先排大料，后排小料附件，减少皮革的边角料，提高一张皮革的利用率。有的旅游鞋或冷粘工艺一类的鞋，采用中间复有聚氨酯泡沫塑料的尼龙帮面的样板套裁排列的方法，基本与高帮球鞋和网球鞋类的帮样套裁方法相同。

（9）帮样的附件如鞋舌、鞋眼衬布、里后跟皮和护趾布样板的长度和宽度以及其它几何形状可根据不同品种和不同帮样结构的设计要求来确定。

（二）鞋帮附件设计

1．护趾布

护趾布是护盖第一和第五跖趾关节和大、小拇趾以及增强前帮部位牢度的部位。设计时按前帮样板的形状和产品的需要，在加固部位的两侧帮边平行缩小6～8mm（见图1-1-14）。为适应运动的需要，缝中底套楦的高、低帮球鞋的护趾布用双层细布或斜纹布经括浆贴合而

成，其形状与解放鞋类的护趾布不同、护趾布的边缘平齐帮边（见图1-1-15）。为了节省工序和便于操作，扳帮结构球鞋类护趾布形状也设计成与前帮连在一起，但在护趾部位留出10～12mm，供后帮缝接，避免前后帮复合太厚影响扳帮操作（见图1-1-16）。球鞋、解放鞋护趾布的一般规格见表1-1-14。部分品种鞋舌长度、宽度与脚长的关系见表1-1-15。

表 1-1-14 球鞋及解放鞋护趾布一般规格

产品名称及鞋号	分类	护趾布长度		护趾布宽度	
		占脚长的,%	一般规格,mm	占脚长的,%	一般规格,mm
球鞋	21½	37.2～39.53	80mm～85mm	15.81～16.74	34mm～36mm
	25	36～38	90mm～95mm	15.6～16.8	39mm～42mm
解放鞋	21½	41.86～48.84	90mm～105mm	13.02～16.28	28mm～35mm
	25	48～52	120mm～130mm	12.8 ～16	32mm～40mm

表 1-1-15 部分品种鞋舌长度和宽度与脚长关系

产品名称及鞋号	分类	鞋舌长度		鞋舌宽度	
		占脚长的,%	一般规格,mm	占脚长的，%	一般规格,mm
网球鞋	18	36	65	23.33	42
	21½	32.56	70	21.40	46
	25	30	75	20	50
田径鞋	18	44.44	80	25.56	46
	21½	41.86	90	23.26	50
	25	42	105	21.60	54
学生鞋	18	30	75	22.22	40
	21½	40.93	88	21.40	46

2. 鞋眼衬

为加固上眼后的衬垫部位，设计时以定型帮片鞋眼衬部位的几何形状按鞋眼衬的宽度平行于衬眼部位的帮边，一般帮片鞋眼衬部位的形状如图1-1-17所示。鞋眼衬的规格参见表1-1-16。有关鞋眼冲距，使用鞋眼个数，以及鞋带规格参见表1-1-17和表1-1-18，

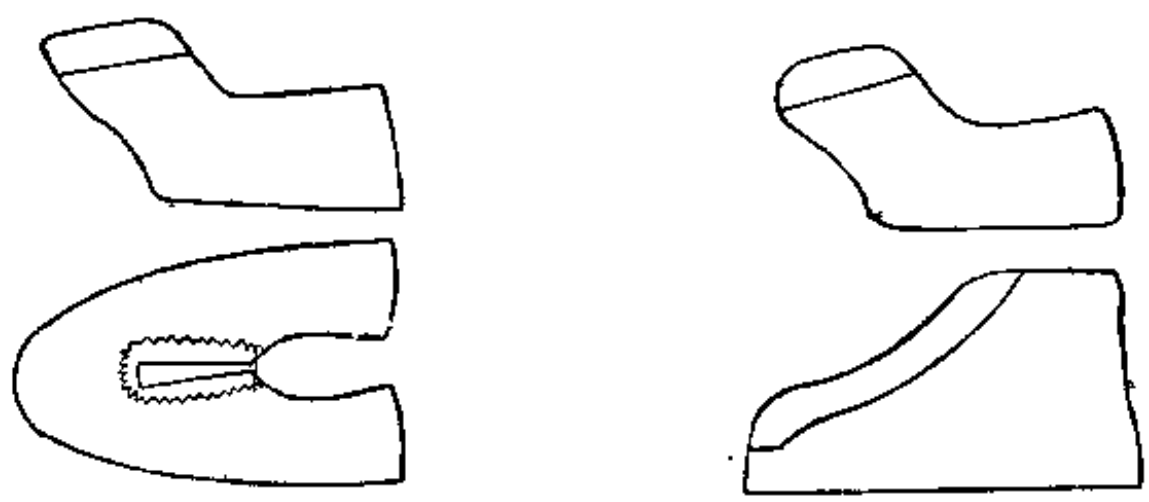


图 1-1-17 鞋眼衬部位示意图

3. 内后跟皮

表 1-1-16 鞋眼衬规格表

产品名称及鞋号	部别	鞋眼衬长度		宽度	
		占脚长的%	一般规格，mm	占脚长的%	一般规格，mm
球鞋	18	—	按帮样弧	11.11～12.22	20～22
	21½	—		9.77～10.70	21～23
	25	—	度定长	8.8 ～9.6	22～24
网球鞋	18	25～30.56	45～55	10～11.11	18～20
	21½	25.58～30.23	55～65	8.81～9.30	19～20
	25	26～30	65～75	8.8～9.6	22～24
学生鞋（外鞋眼衬）	18	41.67～43.33	75～78	11.11～13.33	20～24
	21½	40.93～41.86	88～90	10.70～11.63	23～25
	25	38～40	95～100	10.80～11.60	27～29
解放鞋	18	23.33～25.56	42～46	11.11～11.67	20～21
	21½	24.19～26.05	52～56	10.23～10.70	22～23
	25	24～26.8	60～67	9.6～10	24～25

表 1-1-17 鞋眼冲距与使用规格

产品名称及鞋号	分类	每双装鞋眼	冲眼间距，mm	冲眼直径，mm	使用鞋眼
高帮球鞋	18	20粒	16～16.5	4.3～4.5	350*
	21½	24粒	23～23.5	4.3～4.5	350*
	25	28粒	21～21.5	4.3～4.5	350*
低帮球鞋	18	16粒	17～17.5	4.3～4.5	350*
	21½	20粒	17～17.5	4.3～4.5	350*
	25	20粒	21	4.3～4.5	350*
网球鞋	18	12粒	13	3.8	200*
	21½	12粒	13	3.8	200*
	25	16粒	13	3.8	200*
学生鞋	18	12粒	13～14	3.8	200*
	21½	16粒	14～14.5	3.8	200*
	25	20粒	13～14	3.8	200*
解放鞋	18	12粒	13～14	3.8	200*
	21½	12粒	14～14.5	3.8	200*
	25	16粒	13.5～14.5	3.8	200*

内后跟皮是鞋帮后跟部件的补强附件，具有耐屈挠、挺性好等性能要求，并能起到支撑鞋帮后跟部位的作用。设计内后跟皮的样板时，要根据后跟部位的受力状况和穿着要求，设计时以后帮下边缘的帮边为基准线，在后跟弧线上取一点为设计的样板高度A，下边缘后跟端点取一点B点，连接AB，从B点沿帮片下边缘线取内后跟皮长度的$\frac{1}{2}$，通过AC作圆弧，即得$\frac{1}{2}$内后跟皮样板（见图1-1-18），内后跟皮的规格见表1-1-19（供参考）。

表 1-1-18 鞋带使用规格

产品名称 \ 分类	使用鞋号范围	鞋带规格	一般长度，cm
高帮球鞋	16½～19½	21⁵/₁股48圆	95
	20～23	21⁵/₁股48圆	110
	23½～27	21⁵/₁股48圆	110～120
低帮球鞋	16½～19½	21⁵/₁股48圆	70
	20～23	21⁵/₁股48圆	80
	23½～27	21⁵/₁股48圆	95～100
网球鞋	16½～19½	21⁵/₁股40圆	50
	20～23	21⁵/₁股40圆	60
	23½～27	21⁵/₁股40圆	70
学生鞋	16½～19½	21⁵/₁股40圆	50
	20～23	21⁵/₁股40圆	60
	23½～27	21⁵/₁股40圆	70
解放鞋	16½～19½	21⁵/₂股32圆	45～50
	20～23	21⁵/₂股32圆	50～55
	23½～27	21⁵/₂股32圆	55～60

表 1-1-19 内后跟皮一般规格

产品名称	使用鞋号范围	长度		高度	
		占脚长的%	一般规格，mm	占脚长的%	一般规格，mm
高帮球鞋	16½～19½	约65.4	110～125	约26.45	45～50
	20～23	约65.3	135～145	约25.40	52～57
	23½～27	约63.40	150～170	约25.35	60～68
低帮球鞋	16½～19½	约65.4	110～125	约26.45	45～50
	20～23	约65.3	135～145	约25.40	52～57
	23½～27	约63.40	150～170	约25.35	60～68
网球鞋	16½～19½	—	—	—	—
	20～23	约53	110～118	约25	50～58
	23½～27	约50	120～135	约23	55～62
学生鞋	16½～19½	—	—	—	—
	20～23	约53	110～118	约25	50～58
	23½～27	约50	120～135	约23	55～62
解放鞋	16½～19½	—	—	—	—
	20～23	—	—	—	—
	23½～27	约57	140～155	约20.5	47～55

（三）橡塑鞋帮样设计

橡塑鞋是近年来新发展的胶鞋新门类，有旅游鞋、便鞋、凉鞋、拖鞋等品种，它具有穿着轻便、舒适、柔软、弹性好等优点。其中旅游鞋是根据现代运动生理学和人体工程学的原理设计制造的，帮面选用尼龙、猪绒革或合成革、底材应用树脂底、橡塑底、EVA塑料低发泡材料复合底，有优良的耐冲击力、吸震性和弹性。造型别致，轻盈，舒适。

便鞋、凉鞋和拖鞋的造型、色泽和款式更是花色繁多、千姿百态，尤其是新型橡塑发泡材料的广泛应用，使得它们具有结构及工艺简单、价格低廉等特点，是消费者喜爱穿着的鞋种之一。

图 1-1-18 内后跟皮样板

现以旅游鞋为代表，介绍橡塑鞋的帮样设计。橡塑鞋的楦型不同于布面胶鞋和胶面胶鞋的楦型，因为是新兴的鞋种，在国家标准"中国鞋号及鞋楦尺寸系列"中尚无统一规定，只能按品种和造型参考其它品种的楦型进行适当调整。目前旅游鞋的楦型一般参照皮鞋楦型尺寸加以修正而得。中间号25号的放余量一般为20mm，楦底样长265mm，后容差也比布面胶鞋的后容差大1～1.5mm，鞋楦的楦背部位也比布面胶鞋的鞋楦长，统口部位比布面胶鞋短而窄。旅游鞋的鞋楦大部分为木楦。

旅游鞋帮样也可用平面设计法设计，其方法可参照布面胶鞋帮样平面设计法，见图1-1-19。

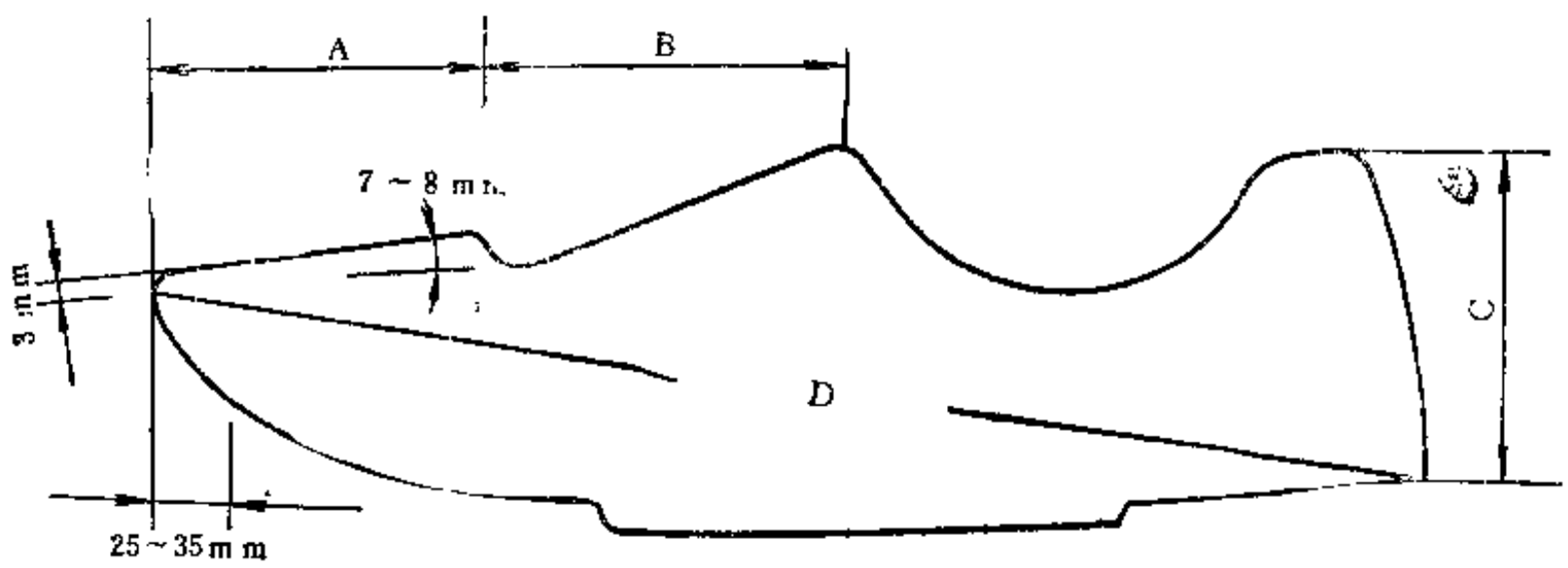


图 1-1-19 旅游鞋鞋帮样板示意图

部 位	25 号 长 度，mm	占脚长的%
A	90	36
B	100	40
C	95	38
D	316	126～127

旅游鞋大多采用猪绒革或尼龙复合帮面。猪绒革在常温下不收缩。耐磨、耐折性能都较优良，透气性也较好，用它做鞋帮不仅舒适、卫生，且有一定的回弹性，故应用较广。尼龙复合帮面具有柔软、轻盈、舒适的特点，但是透气性和挺性差，容易变形，因此其应用有一定的局限性。

猪绒革帮面样板一般都设计成半片样板，但也有整帮设计的。半片样板裁成帮片后在脚背和后跟部位经拼缝后形成整帮结构，这种帮样省料，便于排料。一般猪绒革的脊背部安排鞋帮、外包头皮和外后跟皮。腹部和其它部位安排鞋舌、鞋眼等小料。织物类的鞋帮套裁，经纬向要垂直，但皮革不受此限制，以尽量节省用料为原则。

1. 鞋面

在旅游鞋帮样设计中，在离前端部位30～35mm处，设计成有一角度宽约3mm的形状，以方便扳帮，减少帮褶，使扳帮后的鞋帮头部平服。一般旅游鞋常用此法来解决头部帮褶问题。

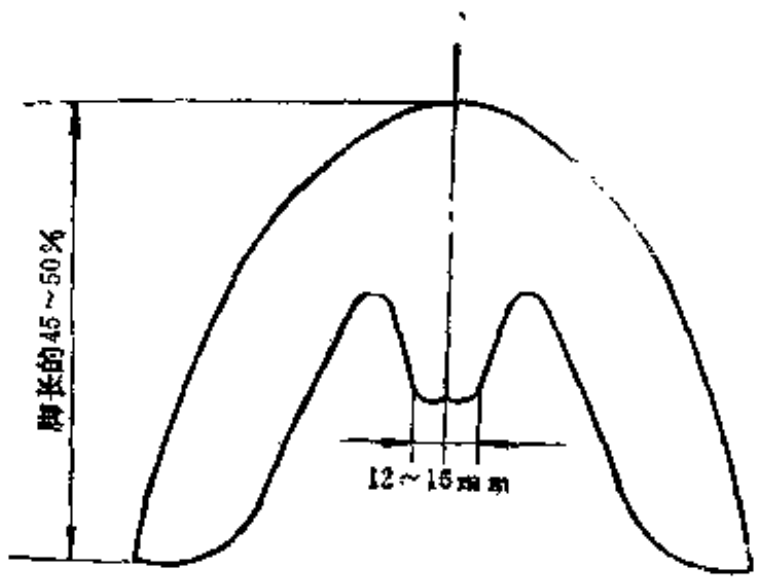


图 1-1-20 旅游鞋外包头

2. 外包头

是加固头部、第一跖趾和第五跖趾的部位，以提高该部位的耐磨和耐屈挠性能，以及头部和弯曲部位的挺性，体现出旅游鞋的造型特征。外包头样板的设计依鞋帮样板的形状进行（见图1-1-20）。

3. 鞋眼衬

是增强脚背部位鞋帮强度的部件，也是鞋帮装饰件之一。鞋眼衬样板是依据鞋帮样板相应部位的形状设计的，它的宽度一般为16～18mm，合脚长的7.2%。通常旅游鞋的鞋眼衬部位是不上鞋眼的，部用直径为4mm的空芯冲头冲成串带小孔，一般大号旅游鞋每边冲6个孔。

4. 外后跟

是鞋帮后跟加固部件，用来增强后跟部位的耐磨和屈挠性能。设计方法与布面胶鞋内后跟皮样板的设计方法基本相同，以25号为例，外后跟的高度一般为63～67mm，约占脚长的26%，长度175～185mm，约占脚长的72%（如图1-1-21）。

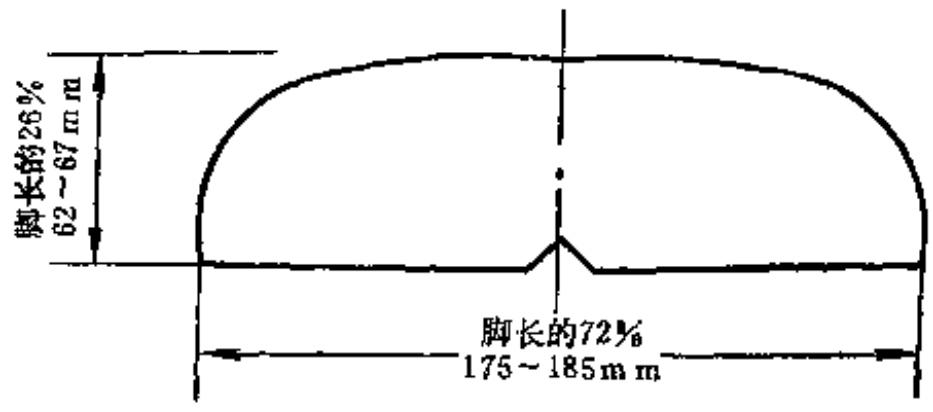


图 1-1-21 旅游鞋外后跟

5. 后跟人造革标志

是产品牌号或商标的标志，反映产品的特征，既能增强鞋帮挺性，又能增强该部位的强度。它的形状是以鞋帮后跟部位上口的形状为依据，人造革标志的高度、宽度和形状按设计的构思结合鞋的特征进行，常见的形状见图1-1-22和图1-1-23。

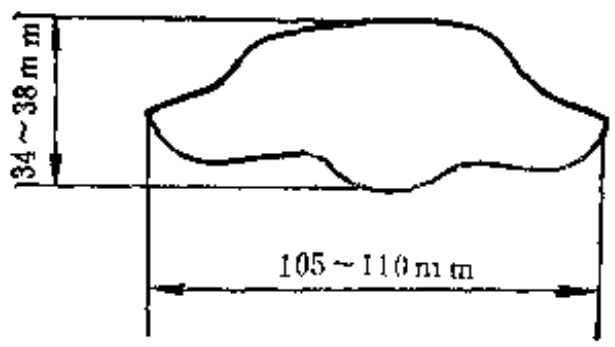


图 1-1-22 旅游鞋后跟标志构形之一

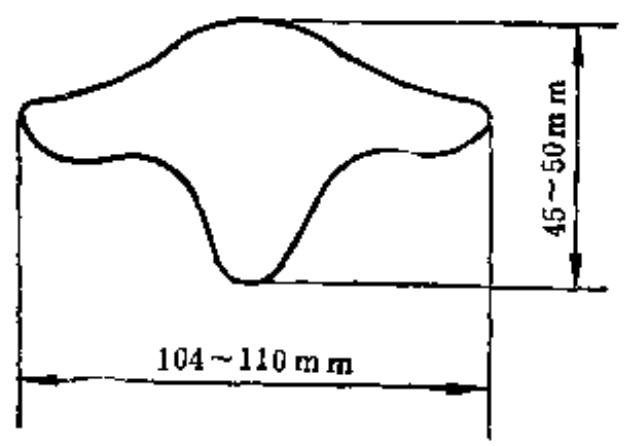


图 1-1-23 旅游鞋后跟标志构形之二

6. 腕口皮

是旅游鞋产品的一个特征，特点是光滑、柔软、舒适、能增强脚踝和鞋帮的耐磨、耐撕

性能。设计时以鞋帮脚踝部的几何形状为依据，同时考虑缝纫操作的方便，减少人造革包海绵后起皱，设计时在后跟人造革包口两端的弯度可稍大些（见图1-1-24）。

图 1-1-24　旅游鞋腕口皮设计要求

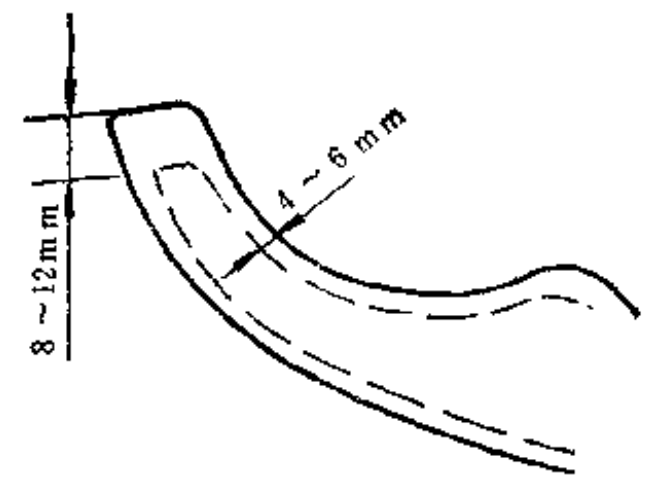


图 1-1-25　旅游鞋腕口皮内寸设计要求

7. 腕口皮内寸

采用聚氨酯包口海绵，其外形尺寸可参照人造革包口样板二边各减小3～5mm，两端各减短8～12mm（见图1-1-25）。

8. 鞋舌

旅游鞋在鞋舌的背面一般都衬有3～4mm厚的聚氨酯海绵，为保护跗骨部位、提高穿着舒适性，并使脚在运动时更为服脚、减少脚的疲劳，设计时按鞋帮样板外衬眼部位的长度放长15～20mm，宽度以能护盖鞋带、穿着时有平服舒适感为度（见图1-1-26）。

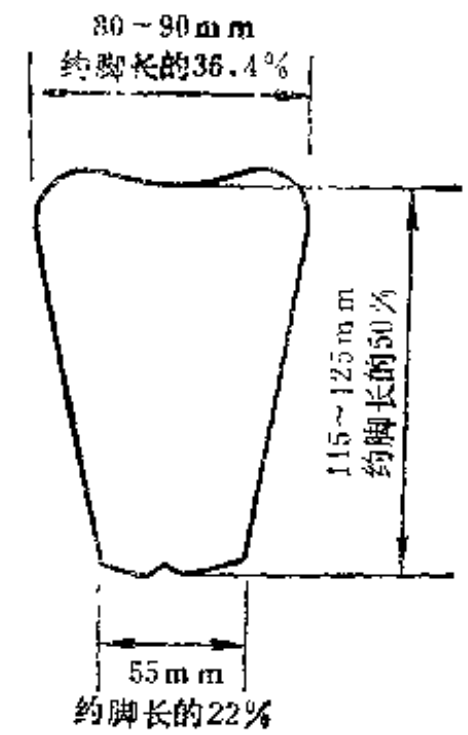


图 1-1-26　旅游鞋鞋舌设计要求

9. 人造革装饰件

人造革装饰件的形状有多种多样，目前常见的有"烟斗式"、"条形式"、"字母拼接"等，要结合产品的特征面定，其原则是要有助于提高缝纫操作效率，省料且便于套裁，并与鞋帮协调、对称，明了使人有别致感。

10. 头跟衬垫

衬有无纺革的后跟和鞋头，是旅游鞋的主要附件。这种衬垫可使成鞋后该部位有挺性和硬性，具有皮鞋感觉，穿着后不易变形，能保持鞋的造型。样板设计参照外包头、外后跟皮的样板形状进行（见图1-1-27及图1-1-28）。

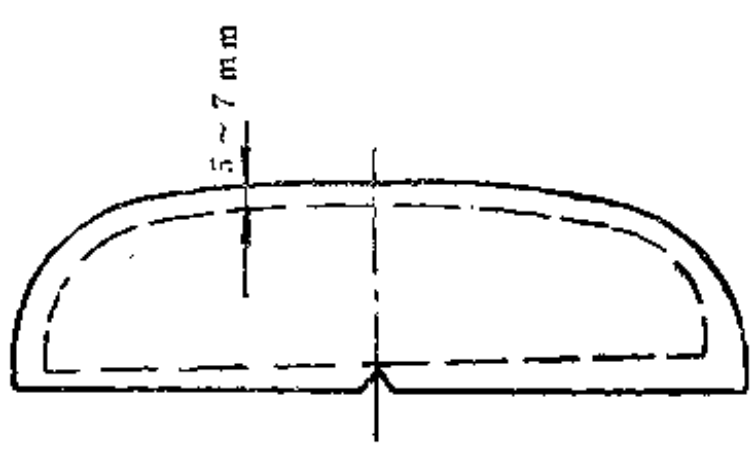


图 1-1-27　旅游鞋后跟衬垫

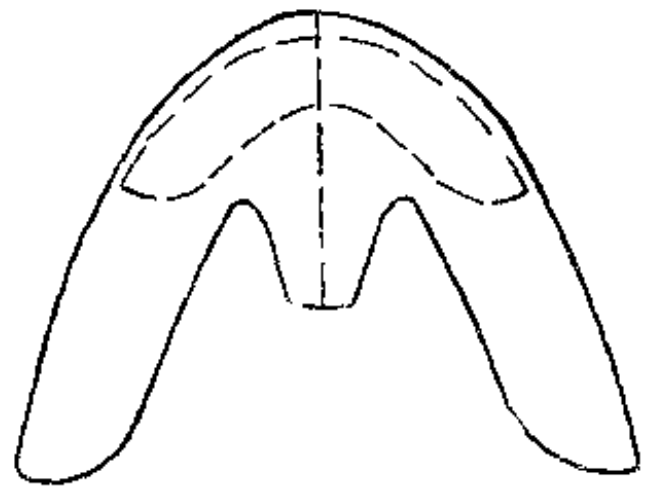


图 1-1-28　旅游鞋头部衬垫

11. 鞋底

由橡胶外底、EVA微孔层组成的复合底和无纺革衬底是旅游鞋的特征部件，其造型别致，穿着轻便舒适，富有弹性。鞋底的设计仍以楦底样板为基础，根据旅游鞋的造型而确定。一般旅游鞋外底的造型具有头部起跷的特点，后跟也有一定的跷势，但不粘贴在后跟鞋帮上。还有一种旅游鞋除外底的头部起跷外，后跟部位的外底也起跷到鞋帮的后跟上部，即所谓"二头跷"。这些部件的设计有如下设计特征。

（1）以旅游鞋的EVA中间层发泡体作复合底样板，后跟厚前掌薄呈斜坡形，并有起跷角度，斜坡的形状是以鞋楦底部的中轴线弧度的形状来考虑的。一般EVA中间层的厚度见图1-1-29。

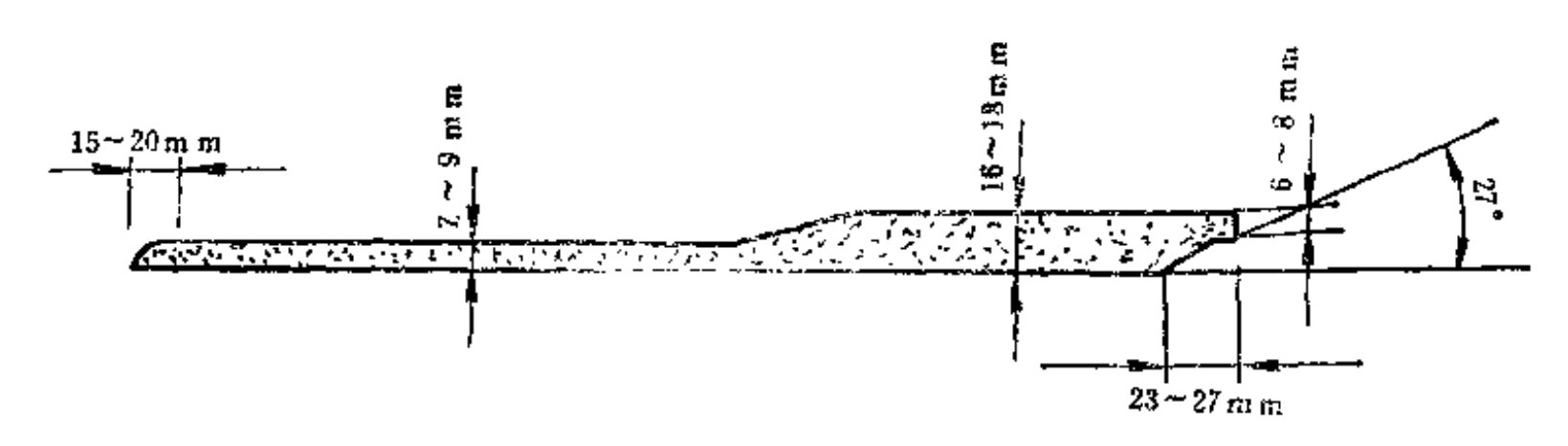


图 1-1-29 旅游鞋EVA中间层断面图

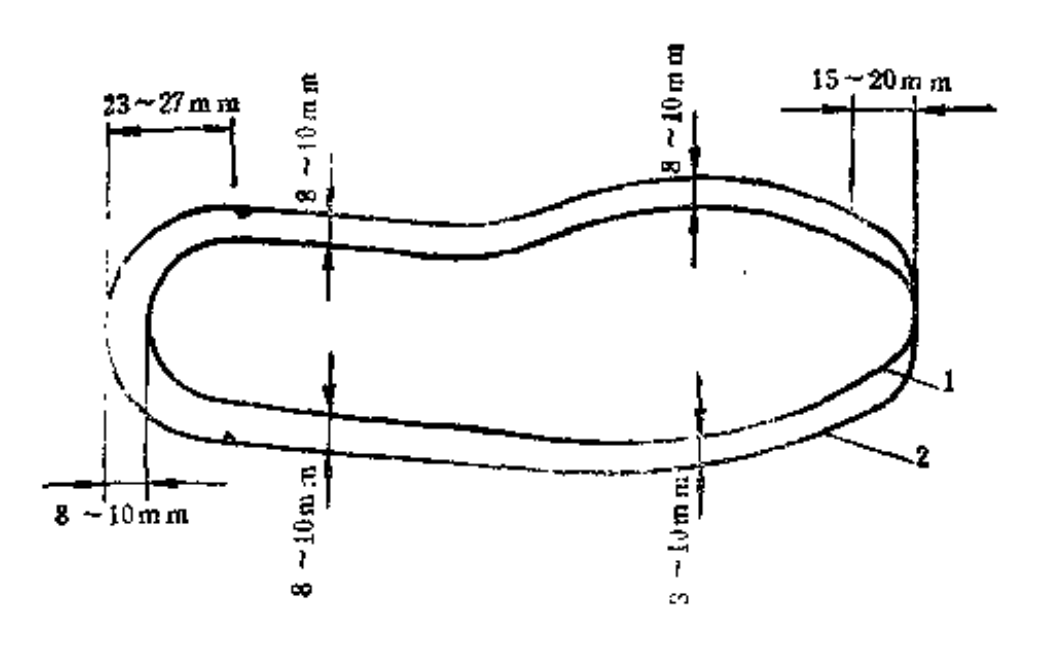


图 1-1-30 EVA中间层样板
1—楦底样板；2—EVA下层样板

样板设计分为上下二层样板，上层为与鞋帮粘贴的定型样板，下层为与外底粘贴的样板。下层样板的设计见图1-1-30。

上层EVA样板的设计方法见图1-1-31。

（2）外底具有防滑、耐屈挠和造型别致的特点，外底的两端较薄，头部端点与鞋帮粘贴的厚度为0.5～1mm，后跟部位与EVA粘贴的起跷厚度一般为2～3mm，踵心腰窝以及前掌的厚度一般为5～6mm，花纹的深度取厚度的40～50%。外底的设计方法：以楦底样板为标准，先设计外底模的开模样板（要考虑胶料的收缩率）。一般胶料的收缩率为底样长度的2.4～2.6%。中间号25号的硫化后外底实物与楦底样板之间的大小关系见图1-1-32。

（3）内底样板一般在楦底样板的基础上，四周缩小1mm即可。

旅游鞋常用鞋面材料见表1-1-20。

（四）内底布样板设计

内底布是鞋帮的主要部件之一，承受脚底在运动和劳动时的弯曲、磨损及汗渗，内底布

与鞋帮质量的稳定性有着密切的关系。

内底布样板的设计主要以标准铝楦底样板为依据，设计时要考虑选用的材料及括浆工

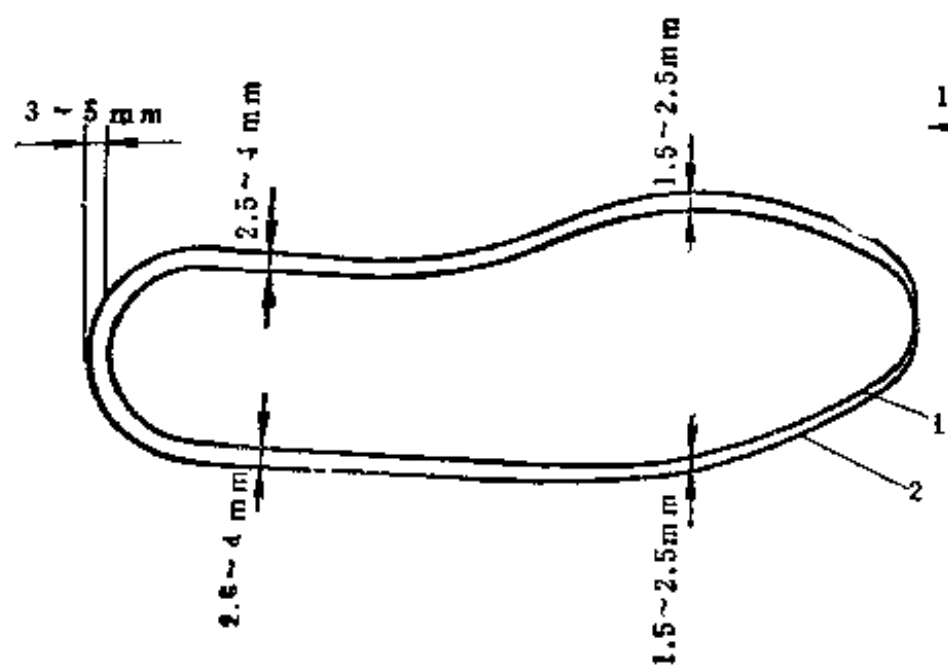


图 1-1-31 EVA中间层的上层样板

1—楦底样板；2—EVA上层样板

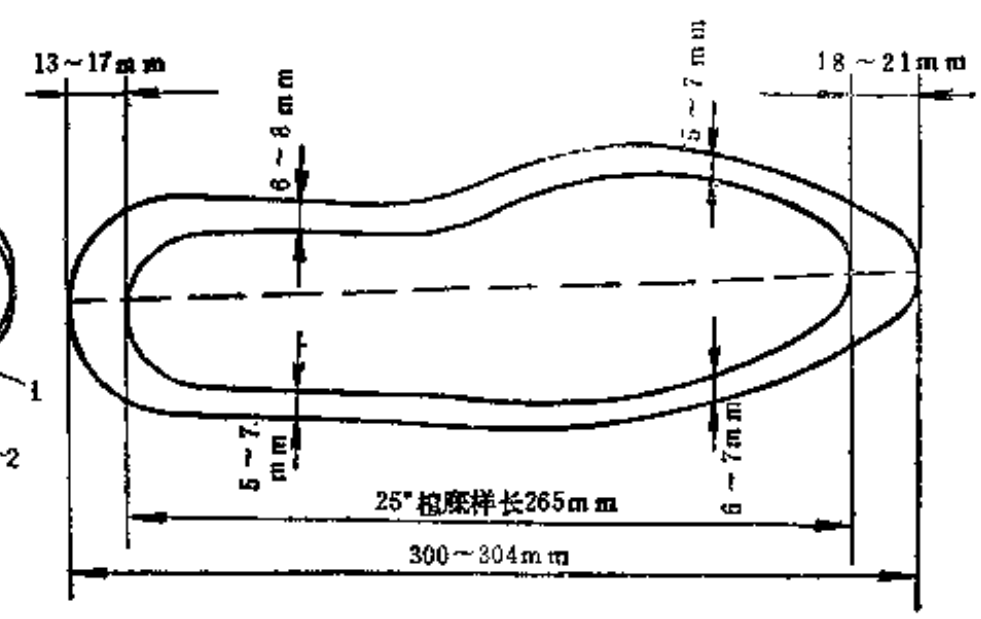


图 1-1-32 25号旅游鞋硫化外底与楦底样板的尺寸关系

表 1-1-20 旅游鞋常用鞋面材料规格表

部件名称	材料名称	厚度,mm	部件名称	材料名称	厚度，mm
鞋面	杂色猪绒革	1.1～1.3	后口皮	平纹布基PVC人造革	0.7～0.8
鞋面	杂色尼龙网泡沫塑料	3～4			
里子	21^{s}/2×2或21^{s}/1×1	0.3～0.5	鞋头衬垫	无纺革	0.5～1
外包头	杂色猪绒革	1.1～1.3	鞋跟衬垫	无纺革	1.9～2.2
外后跟	杂色猪绒革	1.1～1.3	内底	无纺革	2～2.4
鞋眼衬	杂色猪绒革	1.1～1.3	缝线	20^{s}/3涤纶线	
鞋舌	杂色猪绒革	1.1～1.3	鞋眼孔		一般大号24～28
腕口皮	针织PVC人造革或PU仿皮革	0.7～0.8			φ4 孔/双 中、小号20孔/双
补强腰带	平纹布基PVC人造革	0.7～0.8	后跟人造革标志	平纹布基PVC人造革	0.7～0.8
腕口皮内衬	PU泡沫塑料	大号8～10，中、小号7～8			

艺。内底布裁断后的停放时间一般为72小时。内底布收缩率随括浆条件、使用的浆料、棉布规格以及晾干回缩的条件不同而不同，一般在1～1.5%。

内底布结构随制造方法不同（缝内底布套楦、二次硫化海绵底扳帮、带底缝里子和包缝机包缝）而不同。这些结构的内底布样板的设计以及加放的余量也各不相同。

1. 缝内底布套楦样板的设计

（1）依据标准铝楦底样板的各特征部位加放工艺余量（见图1-1-33）。

（2）二次硫化海绵底内底布样板　以二次硫化海绵模具的底样为基准（铝质模具或铁质海绵模具），周边加放3.5～4.5mm为内底布样板。

（3）胶面雨鞋的带底缝里子内底布的样板与硬质内底样板的形状和大小相同，先出型胶片，后在胶片上覆盖内底布，经加压然后压切而成。硬质内底样板的设计以楦底样板为依

据，在楦底样板的前后两端各缩短2～2.5mm，其它部位缩小1mm，即为硬质内底样板（见图1-1-34）。

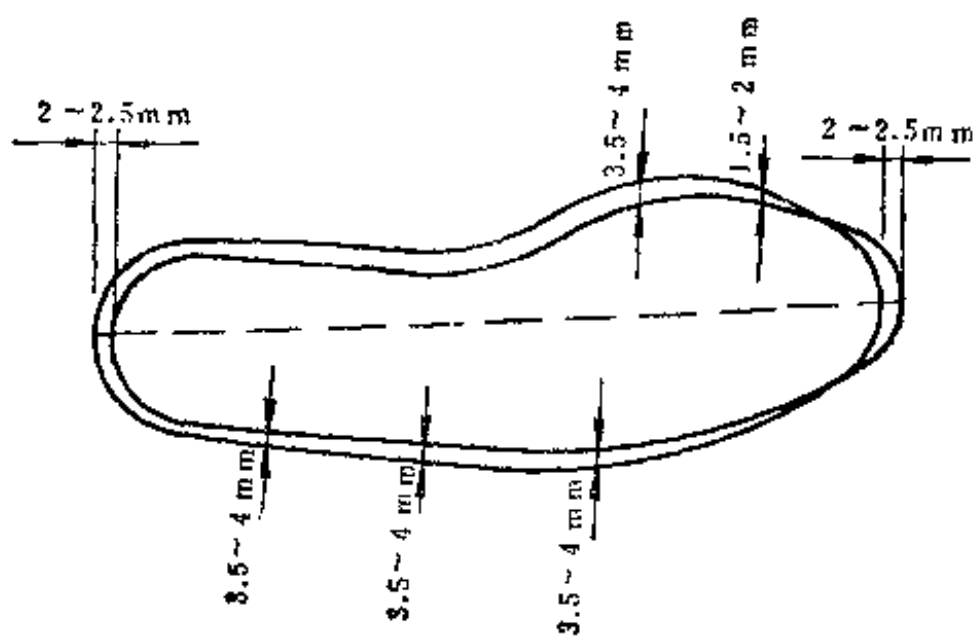


图 1-1-33 缝套楦内底布样板

目前缝内底布操作主要用平缝机，其优点是缝底效率高，鞋帮头部打褶容易，对帮脚要求不高的品种较为适合。以注塑或冷粘工艺生产的胶鞋，对帮脚的平整和缝边的多少有一定要求，因而不用平缝机而用包缝机缝内底。包缝机缝内底的鞋帮，经套楦拉伸后帮脚较为平服。也有的注塑鞋选用包缝机中间嵌线沿帮脚缝一周的结构，套楦时抽紧二头的绳子，经整理后帮脚较为平服。这二种缝底的鞋帮结构目前在新工艺鞋中正逐步推广采用。

（五）胶面胶鞋里子样板设计

胶面胶鞋的品种有高、低统男轻便靴、女轻便靴、童靴和仿皮鞋式雨鞋，款式多样，花色繁多。这些品种大部分都使用针织棉毛布做里子，针织棉毛布具有柔软、吸湿性好、弹性好、穿着舒适及工艺性好的优点。合理设计针织鞋里样板，正确选用棉毛布的规格、针数，对提高质量、合理用料及提高经济效益都有直接的影响

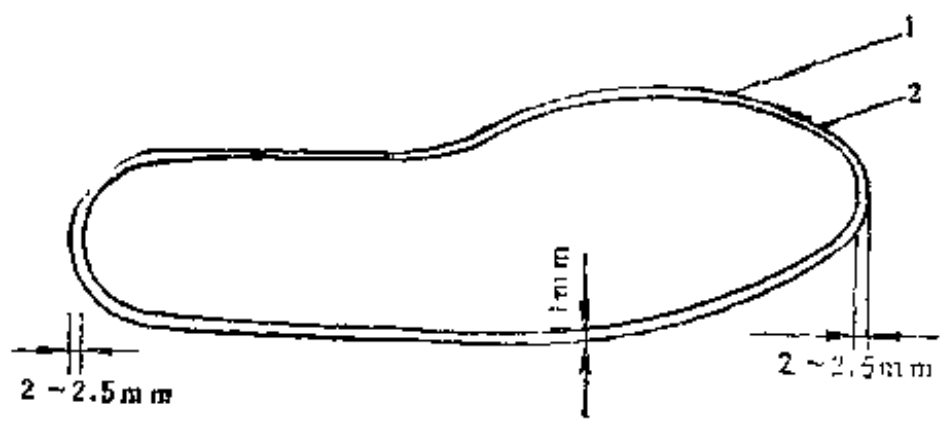


图 1-1-34 带硬质内底缝里子样板
1—楦底样板；2—硬衬底样板

胶面胶鞋的里子棉毛布具有圆筒针形针织结构，经过浸浆、烘干、轧光、停放、摊布、裁剪、缝边、缝内底布，而里子有缝内底布套楦里子、缝硬中底套楦里子、对缝袜套式里子等，也有用斜纹布或细帆布做成里子，供扳帮使用。目前应用较广泛的是缝内中底布套楦里子。针织棉毛布里子样板的设计要求是服楦；棉毛布选用合理；样板套裁排列紧凑；减少损耗；提高棉毛布利用率。

1．男轻便靴里子样板设计程序

（1）用带尺测量铝楦统高的$\frac{1}{2}$围长（见图1-1-35），将测得的围长除以2再乘以90～95%，得里子样板的宽度数，按此宽度画三根等距离平行线AB、CD、EF。

（2）确定里子样板的统后高　以鞋楦的后统高度乘以110～120%得一数值，然后在AB线段上截取等于这一数值的线段GH，即为统后高（见图1-1-36）。

（3）确定里子样板的统前高　过G点作AB的垂直线，并作与该垂直线成5～12°夹角的线段，与EF交于I点，则IJ为统前高（见图1-1-36）。

（4）缝内底布部位的长度是以楦底样长乘以90%而得，并以此长度为半径，以H点为

图 1-1-35 铝楦统高的1/2围长

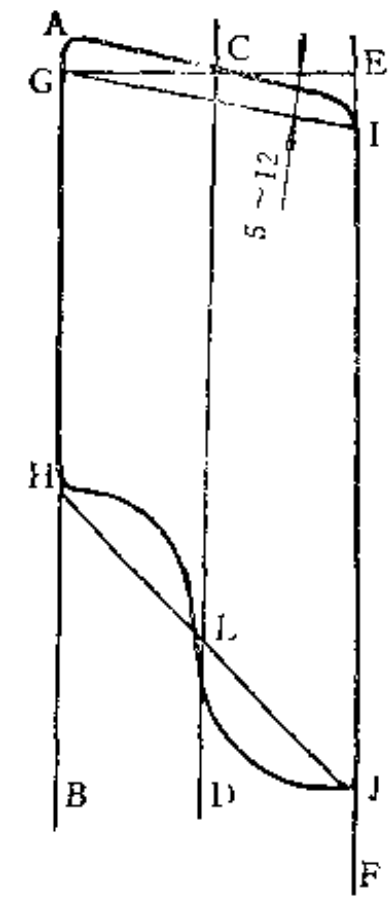


图 1-1-36 确定统后高和统前高

圆心，在EF线段上相交得j点，连接HJ点交CD线段于L。然后根据套裁和套楦后的里子要服楦的原则，在HL与LJ线段上画弧线，经对接套裁修正而成单个里子样板（见图1-1-36）。单个样板设计后，根据鞋号选择圆筒针织棉毛布的针码、宽度，确定鞋里样板的排列个数。一般排列3个，也有排列2个、4个的，具体取决于棉毛布的针数规格（见图1-1-37）。

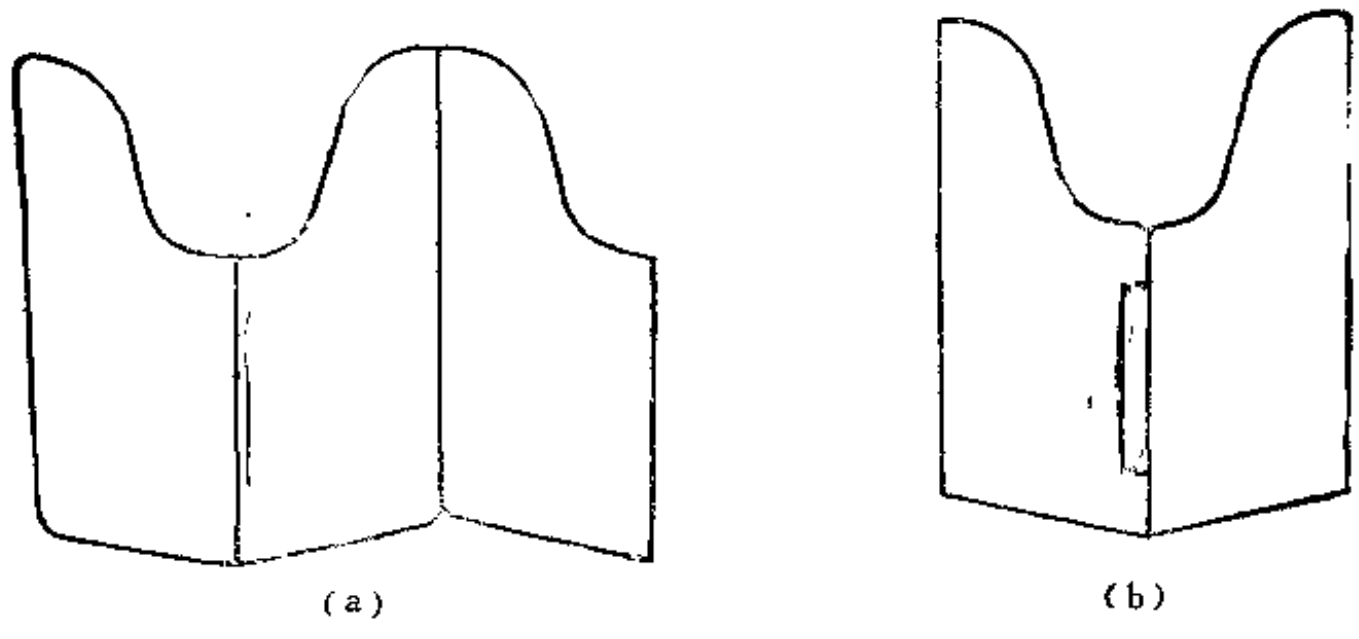


图 1-1-37 鞋里样板的排列
(a) 二个排列； (b) 三个排列

2. 长统和中统靴里子样板的设计

长统和中统靴里子样板的设计方法与男轻便靴里子样板的设计方法基本相同。在鞋号相同的情况下，只需在男轻便靴里子样板的统口部位放高，就成为长统靴或中统靴里子样板。

3. 低帮里子样板的设计程序

（1）测量鞋楦的楦背长度AB，并在AB楦背线段上分别截取楦底样长的25%和50%得BC和BE，过C、E二点作AB的垂线得CD、EF，测量该部位的楦背围长（见图1-1-38）。

（2）以B点为圆心，以楦底样长为半径画圆弧得H点；再以H点为圆心以楦后身高乘

140%的线段为半径，画一直线与楦上斜长交于G点；作弧线连接A与G，对弧度的要求是样板之间能相互套裁（见图1-1-38）。

（3）作图

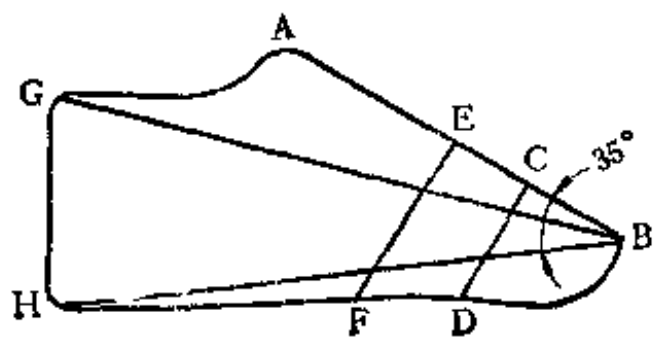


图 1-1-38 低帮里子样板设计示意图

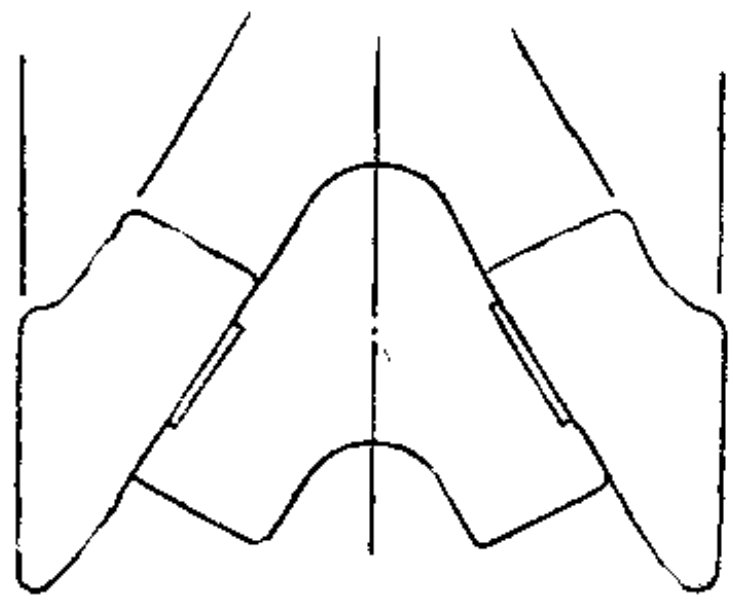


图 1-1-39 低帮类棉毛布里子样板排列

AB样板长度≈鞋楦楦背长度×125%；

BE样板长度≈楦底样长×50%，EF样板宽度≈$\frac{1}{2}$楦面围长；

BC样板长度≈楦底样长×25%，CD样板宽度≈$\frac{1}{2}$楦面围长×95%；

BH样板长度≈楦底样长×108%，BH与AB线段之间的夹角≈35°；

BG样板长度≈楦上斜长×108%；

HG里子样板的后身高≈鞋楦的后身高140%。

针织棉毛布里子样板的一般设计方法为经验设计方法。由于针织棉毛布的伸缩变形较大，并富有弹性伸张，因此相对来说里子样板的设计准确性要比布面胶鞋差些。棉毛布里子样板要求能套裁，能提高棉毛布的利用率。

低帮类棉毛布里子样板的套裁方法（见图1-1-39）是：先设计单个样板，然后根据圆筒棉毛布的宽度，经反复套裁修正、试套，达到设计要求后再套裁排列。

三、外底样板设计

外底样板的设计合理与否对胶鞋的外观造型、原材料消耗及工艺的稳定都有一定的影响。外底加工方法有铝模冲切、短路冲切、机械切割和手工切割等。有些中、高档运动鞋用硫化模压外底，其中以铝模冲切的应用最广，因为它具有劳动生产率高，操作劳动强度低和冲切后外底变形小、工艺稳定等优点。

铝模冲切的下模采用12～14mm厚度的45号中碳钢板加工而成，上模采用铝质材料经底铸加工而成。铝模冲切外底样板一般先设计下模铁口样板，然后在铁口样板的基础上设计上模铝质冲模样板。铝质冲模样板有上、下两块大小不同的样板，上样板大于铁口样板2～3mm，下样板小于铁口样板1～2mm，铝质上模的厚度为50～60mm，并在铝模的长度方

向适当加上铝模的收缩率（见图1-1-40）。

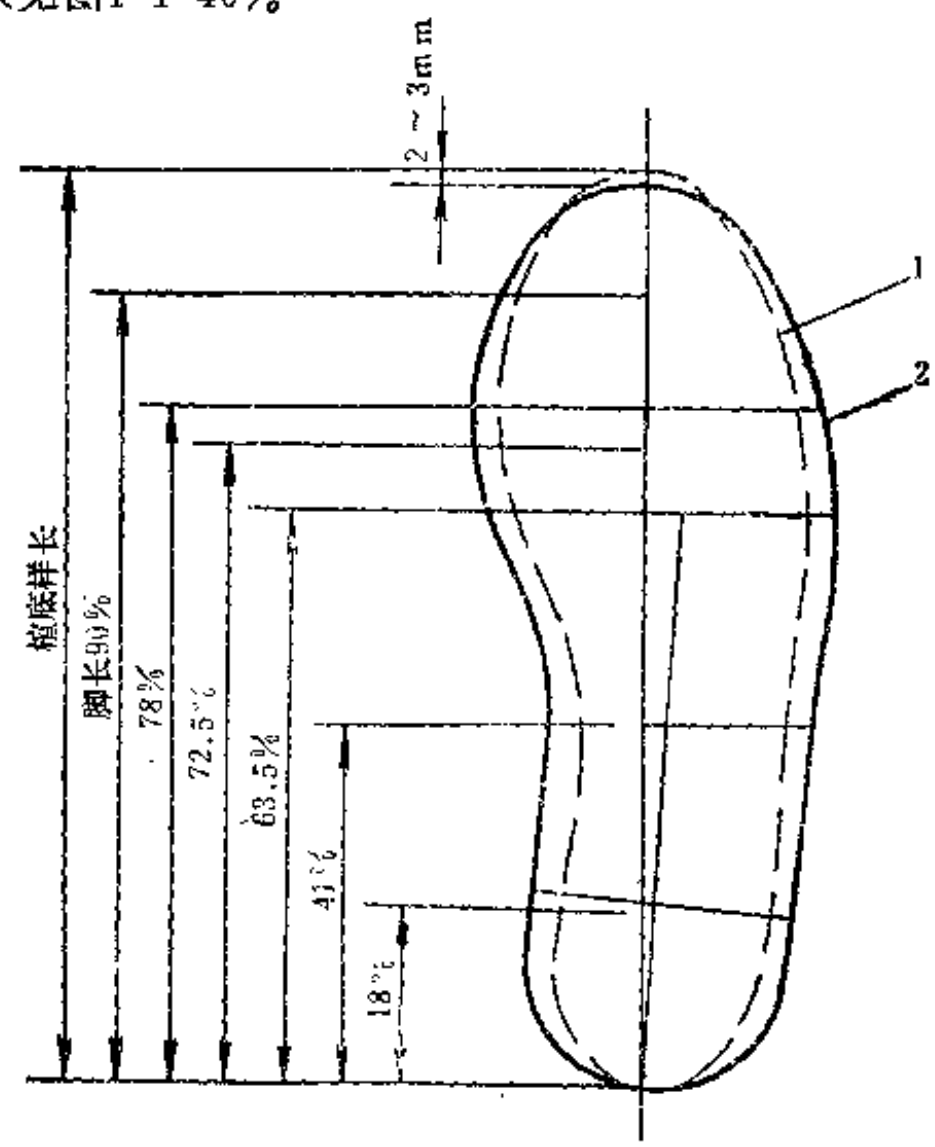


图 1-1-40 铁口样板设计示意图
1—楦底样板；2—铁口样板

铁口样板设计以25号鞋举例如下（围条包底）：

脚长90%部位一般两边各放宽1.5～2.5mm；

脚长72.5%和脚长63.5%部位一般两边各放宽5～6mm；

脚长41%部位一般两边各放4～5mm；

脚长18%部位一般两边各放5～6mm。

钢板模冲切铁口部位与钢板厚度之间留有一定的斜坡，使冲切后的外底能迅速落下，便于操作，钢板的斜坡度一般为45～50°（见图1-1-41）。

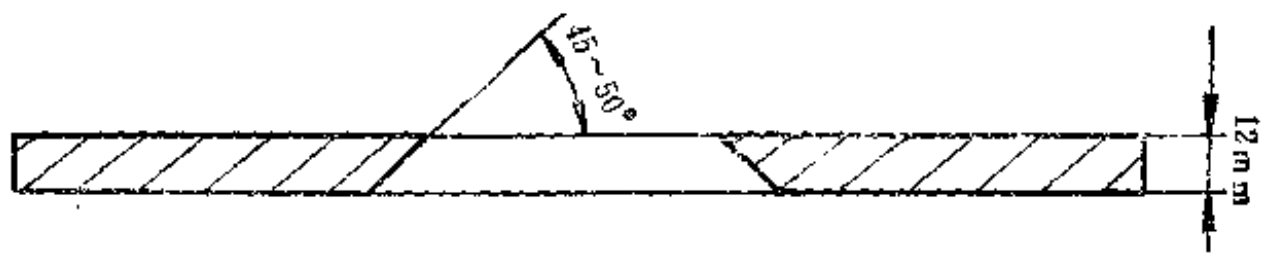


图 1-1-41 下模铁口示意图

为使切口坡度均匀，在加工铝质上模时，其周边应有不同的斜坡角。一般在脚长18～41%部位为97～100°；脚长41～63.5%部位为98～100°；脚长63.5～72.5%部位为97～98°；脚长72.5～90%部位为97～99°；脚长90%至前端点部位为97～99°（见图1-1-42所示）。

图 1-1-42 铝质上模坡度示意图

冲切外底时，上模陷入下模腔的深浅会影响切口坡度大小，下陷越多，冲出的外底口坡度越大，下陷过多冲切后的外底周边坡大而薄，经胶料收缩后周边成卷边状态，影响外观质量。下陷的深度一般在20～28mm。钢质下模的加热温度对大底的质量也有影响，一般控制在150～170℃为宜。

冲切外底样板的设计，除需满足前面各种要求外，还要考虑胶料的伸缩性，由于各厂的配方工艺和设备不同，胶料的伸缩性也不一致。冲切外底的伸缩规律是纵向缩短，横向增宽，厚的外底收缩率比薄外底的收缩率大，合成橡胶胶料的收缩率比天然橡胶胶料的收缩率大。

外底的切割方式虽然有数种，但外底样板的设计原理则基本一致，即以楦底样板为基础，根据胶鞋结构形式和胶片的收缩程度设计外底样板。

四、海绵内底样板设计

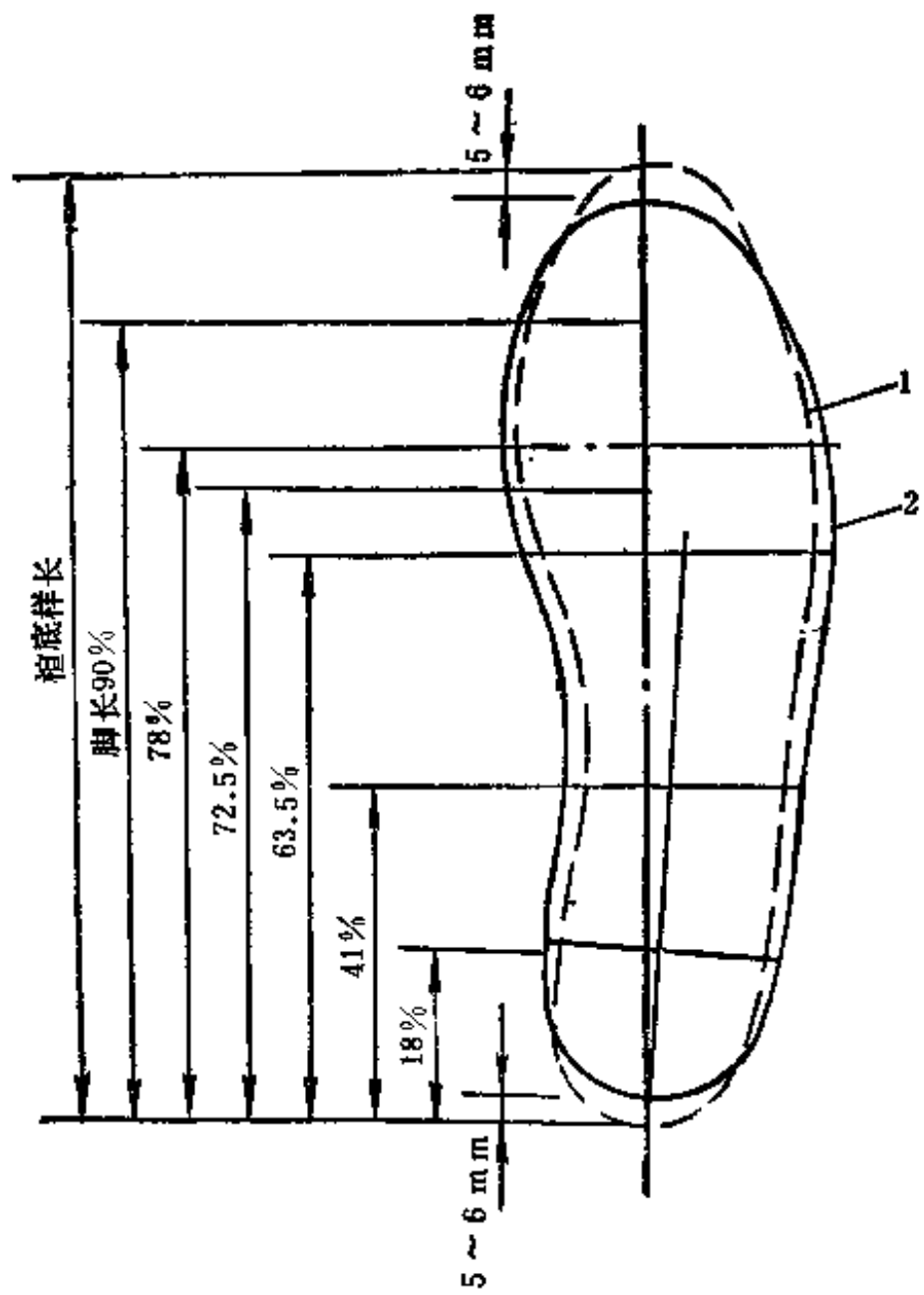


图 1-1-43 海绵内底样板设计示意图
1—楦底样板；2—海绵内底样板

海绵内底样板的设计是以楦底样板为基础的。现行海绵内底制造方法有两种，一种是辊筒压延出型后冲切而成。这种海绵内底已很少采用短片切割，多数已由压延出型到冲切实现联动生产。冲切方式有滚刀滚切和平板冲切，海绵内底的伸缩变化不一，压延出型辊筒应与传送带的线速配合，辊温及胶料的可塑性等都会影响伸缩性。因此设计海绵内底样板前，要根据本厂的具体条件，先测定伸缩率，然后进行设计。现以25号鞋为例介绍辊筒出型的海缩内底样板的设计（见图1-1-43），其要点如下：

脚长90%部位一般两边与楦底一样宽；

脚长72.5%部位一般两边各放宽1～2mm；

脚长63.5%部位一般两边各放宽1～2mm；

脚长41%与18%部位一般两边各放宽1～2mm。

五、压延花纹辊筒和模具设计

（一）外底花纹辊筒设计

目前以贴合法工艺生产的胶鞋其外底主要采用压延出型，它具有工艺简单、生产效率高等优点。外底花纹设计不同于其它工艺美术图案和装饰图案，设计外底花纹时不仅要考虑美

观，还应考虑其实用性、工艺条件、胶料消耗以及花纹与全鞋结构的互相协调等。外底花纹要具有耐磨、耐屈挠及防滑性能。

人在劳动、行走和运动时脚在地面上的着力程度并不一致，着力最大的部位在第一跖趾和第五跖趾关节部位、外纵弓以及跟骨部位，因此，应根据各部位不同的磨损要求去设计花纹。在磨损较多的部位，花纹的着地面积应该大些；磨损少的部位，花纹可浅些、薄些。根据穿着时受力不同，外底各部位所承受磨损情况如图1-1-44所示。

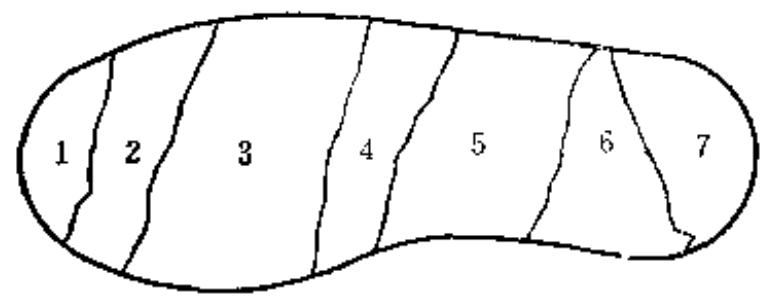


图 1-1-44 外底不同部位受力分布图

1—外底前端部位，承受冲击磨损；
2—外底掌前部位，承受一定的屈挠伸张及磨损；
3—外底前掌部位，承受外底传递到地面的较大负荷，是屈挠和磨损的最大部位；
4—外底掌后部位，承受伸张变形和磨损；
5—外底腰窝部位，磨损最小，承受一定的屈挠伸张；
6—外底后掌部位，承受着行走时人体重力构成的一定的磨损；
7—外底后端部位，为受力集中部位，磨损最大

1. 外底各部位的分段

根据图1-1-44所示，外底各部位的受力、屈挠和磨损的程度都不同，在设计外底花纹辊筒时，应根据受力部位的区域分布设计成七段不同厚度、不同花纹深度的外底，使出型后的外底用料合理，重量减轻，穿着舒适。分段外底是以标准铝楦底样长为100%进行设计的，设计时可取中间一个号为依据，一般3～4个鞋号为一档，通常一个辊筒可加工成二档（即一个鞋号系列），布面胶鞋为七段外底（图1-1-45）。胶面胶鞋由于是后跟部位通常都装有底后

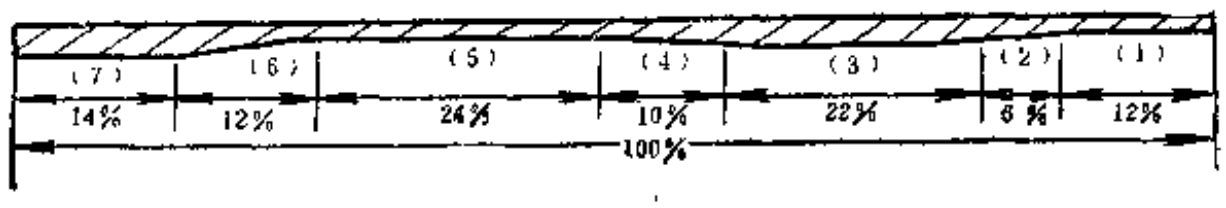


图 1-1-45 布面胶鞋七段外底示意图

跟，因此一般分为五段外底（图1-1-46）。也有的胶面雨鞋带跟出型的则仍取七段外底（图1-1-47）。

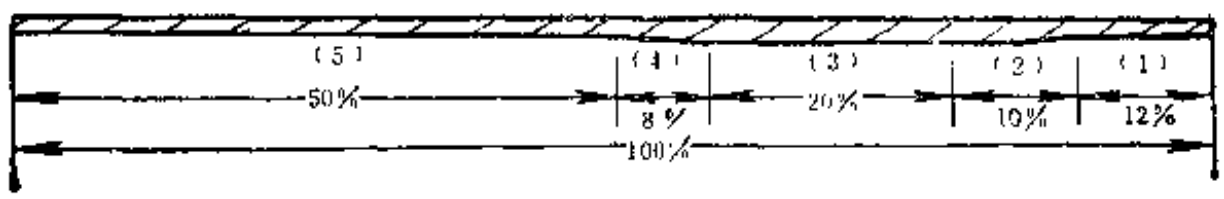


图 1-1-46 胶面胶鞋五段外底示意图

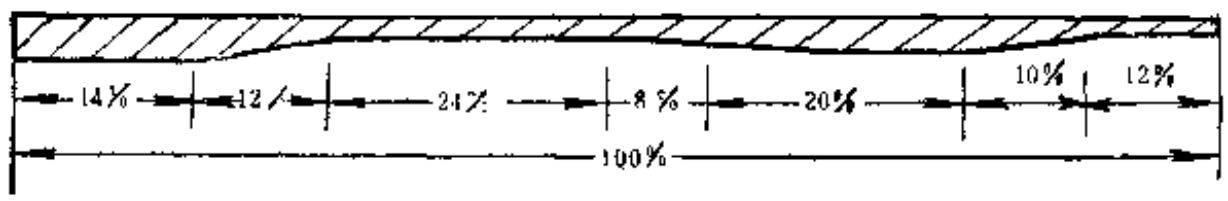


图 1-1-47 带跟出型轻便靴七段外底示意图

外底的花纹辊筒都用压延机出型。压延机按辊筒个数有二辊、三辊、四辊、五辊等几种。外底花纹辊筒常用的规格为φ153mm×560mm、φ230mm×720mm、φ203.2mm×609mm等。为了便于雕刻和其它加工，外底花纹辊筒的材质多采用45号钢。

2. 外底花纹辊筒的收缩率计算

胶料收缩是个复杂问题，收缩率又是设计外底花纹辊筒必须考虑的因素，是设计的基础，尤其是外底前掌与后跟的厚度相差较大时，收缩率就不一样，不能按同一个收缩率来计算。通常以天然橡胶为主，含胶率不高的外底，在压出、压延工艺较稳定的情况下，其收缩率有一定规律。大量应用合成橡胶且工艺又不稳定的压延出型的外底、收缩率就较难掌握，需凭实践经验，通过试验加以确定。一般设计外底花纹辊筒的步骤是先列出分段外底的厚度及花纹的深度，画出草图并进行计算，根据这些数据计算出花纹辊筒的各段理论车削加工深度；在计算理论车深时考虑工艺的收缩因素、胶种配比和含胶率等；根据计算的理论深度和花纹形状，再绘制出外底花纹辊筒的施工图纸。

例：后跟胶料厚度7.5mm，花纹深1.2mm；

腰窝胶料厚度3mm，花纹深0.5mm；

前掌胶料厚度6mm，花纹深2.5mm；

前端胶料厚度4.5mm，花纹深1.5mm。

计算各段理论车深

后跟：7.5－1.2－(3－0.5)＝3.8mm；

腰窝：3－0.5＝2.5mm；

前掌：6－2.5－2.5＝1mm；

前端：4.5－1.5－2.5＝0.5mm。

一般纯天然橡胶外底的收缩率按10%计算，则实际车深为：

后跟：$\frac{3.8}{1+0.1}=3.45\text{mm}$；

前掌：$\frac{1}{1+0.1}=0.91\text{mm}$；

前端：$\frac{0.5}{1+0.1}=0.45\text{mm}$。

3. 外底花纹图例

（1）供劳动穿用的胶鞋，要求具有良好的防滑性，并能承受磨损和频繁的屈挠、前掌着力部位花纹结构粗壮，花纹沟要深些，如图1-1-48（a)(b)(c）所示。

花纹沟以呈圆弧状的“U”形沟较为理想，“U”形沟纹在屈挠时的应力变化情况如图1-1-48（d）所示。

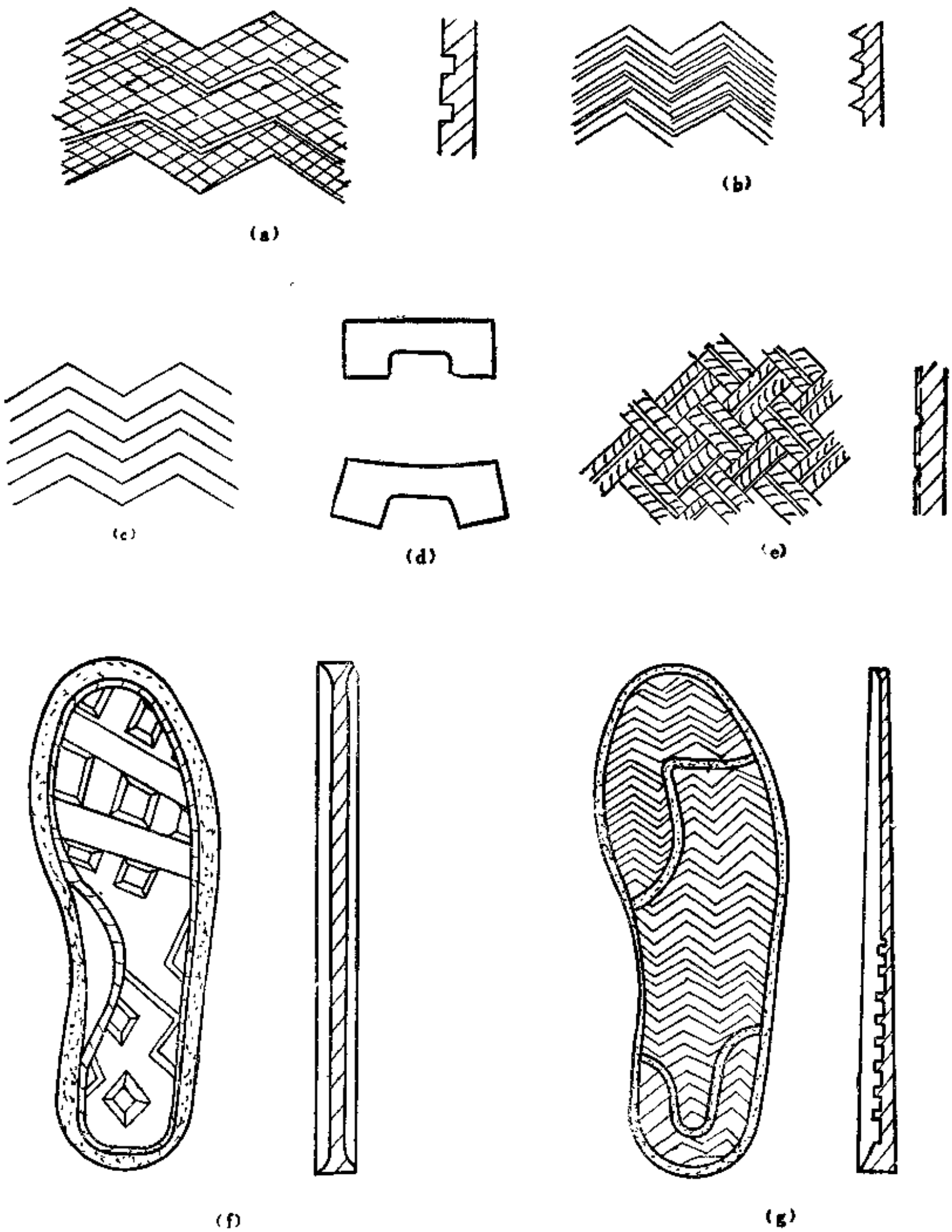
当外底前掌部位屈挠变形时，因应力能在沟部较均匀地分散，有利于提高外底前掌弯曲部位的耐屈挠性能。在直角波纹花纹中的“U”形沟屈挠应力集中处，应增加防断裂筋〈如图1-1-48(a)〉；也可设计成45°交叉搭叠，避免应力集中，减少外底断裂〈如图1-1-48(e)〉。

（2）运动穿用的胶鞋，要求能适应剧烈运动时的冲击力，具有对地面的抓着力和横向抗撕力等特点，外底花纹最好设计成凹凸形〈如图1-1-48(f)〉。

也有采用二次硫化波纹花纹外底结构〈如图1-1-48(g)所示〉。也有采用横条花纹，凹沟设

计有防断裂筋，具有耐屈挠、防断裂、耐磨、防滑的作用。

（3）一般穿用胶鞋，即穿用条件无特殊要求，供一般轻便劳动穿着，以轻便美观、舒适、价廉为要求的鞋，鞋底花纹可浅一些，设计时以考虑图案美观和压延后花纹清晰为主〔如图1-1-48(h)(i) 所示〕。



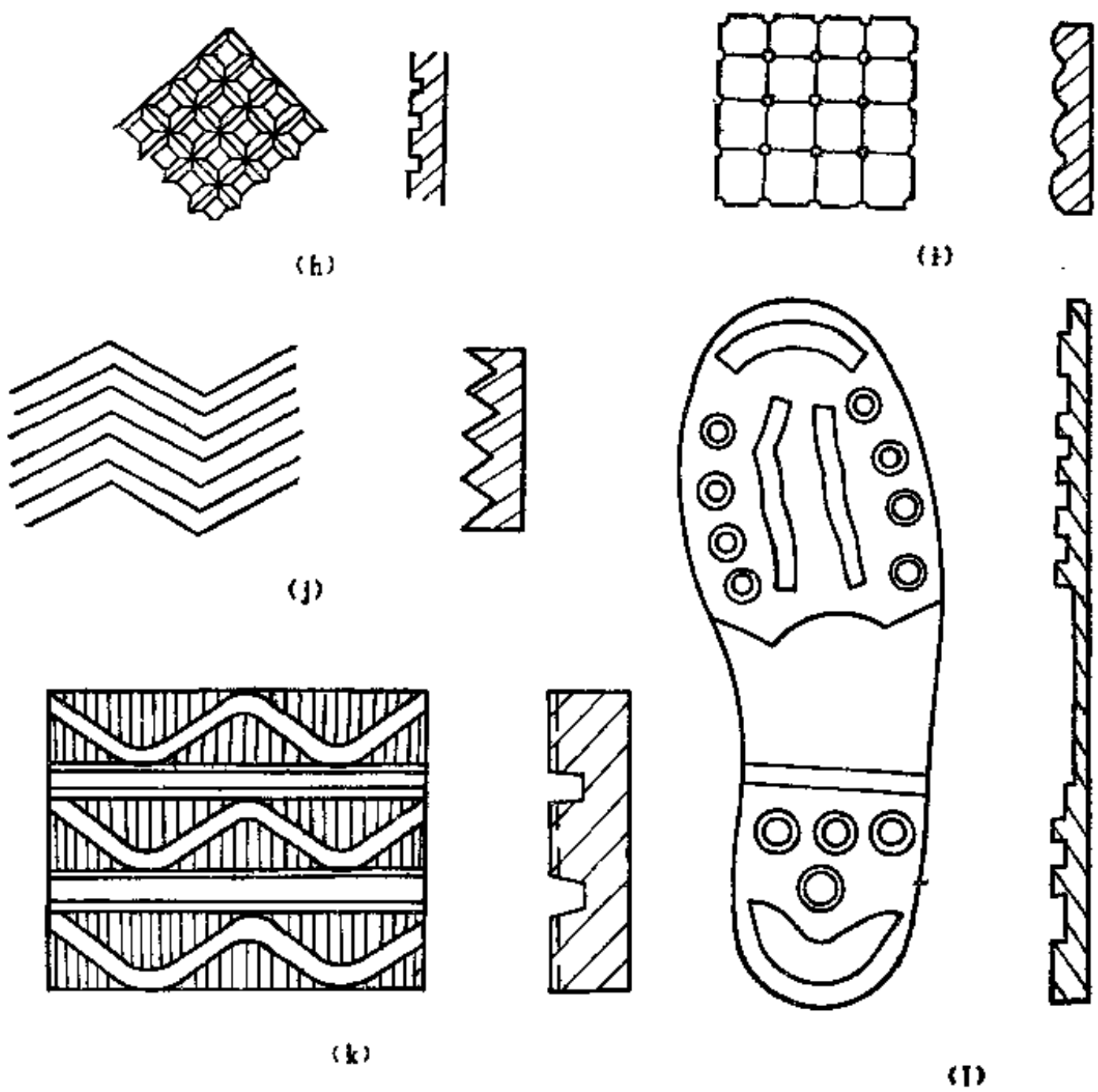


图 1-1-48 外底花纹图例

（4）雨天或劳动穿用的胶鞋应以防滑为主，同时兼具优良的耐磨、耐屈挠性能和良好的工艺出型性能。一般城市穿用的雨靴，其外底花纹造型要美观，花纹不宜太深太粗〔如图1-1-48(j)所示〕。对农村和劳动防护类胶面雨靴，花纹应比一般雨靴稍粗稍深，要具有抓着防滑性能〔如图1-1-48(k) 所示〕。目前胶面雨靴的外底出型工艺有二种方法：一种是前掌、腰窝、后跟一次出型，经过划切或冲切成外底；另一种是前掌、腰窝一次出型，经划切或冲切成外底后，在后跟部位另贴二次硫化的底后跟。江南地区穿用的防滑靴外底有的在前掌和后跟部位都粘贴二次硫化前掌和底后跟〔如图1-1-48(l)所示〕，也可在压延辊上辗上所需厚度的套筒，可以一次得到原先用二次硫化才能得到的防滑花纹。

（二）围条及外包头花纹设计

围条花纹的结构对提高胶鞋的耐屈挠和老化性能有关，一般采用 30～45° 的菱形花纹或波浪形花纹〔如图1-1-49(a)(b)〕为宜。考虑到胶鞋的整体结构和围条的出型工艺，以及为了节省胶料和减少成型工序，可设计成内外围条一次出型龟背围条〔如图1-1-49(c)〕，也可内外围条分别出型，然后在出型过程中相互贴合〔如图1-1-49(d)〕。布面便鞋和仿皮鞋类雨鞋的围条通常设计成三角围条〔见图1-1-49(e)〕。

外包头花纹设计一般取条形加细花或半圆弧形梗子，花纹设计造型要美观，花纹棱角清晰，并有粗壮结实之感，还要考虑出型方便〔如图1-1-50(a) 所示〕。但也有外包头花纹与外

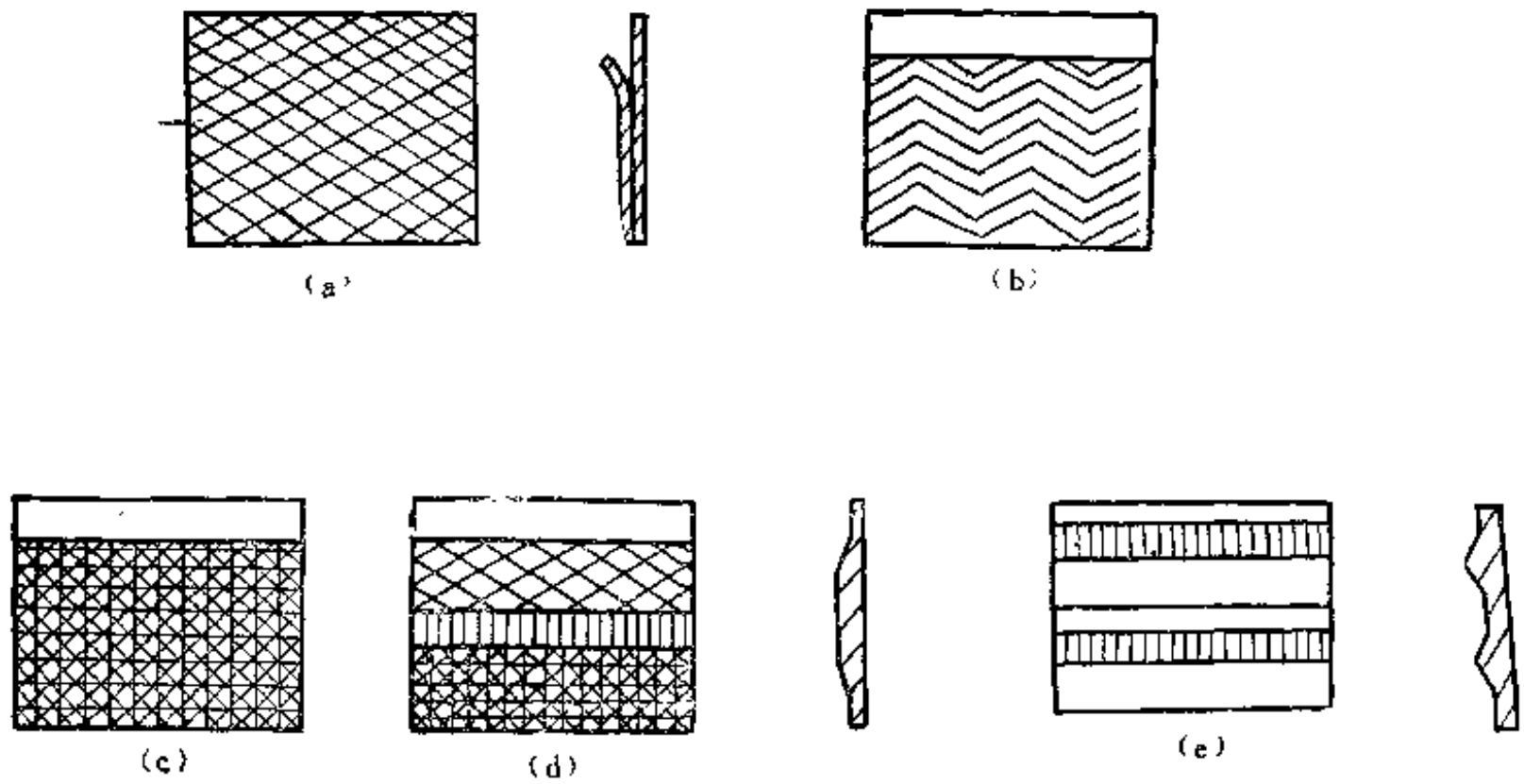


图 1-1-49 围条花纹

围条花纹相同的〔如图 1-1-50(b) 所示〕，以及用粗细菱形组合花纹的〔如图 1-1-50(c) 所示〕。

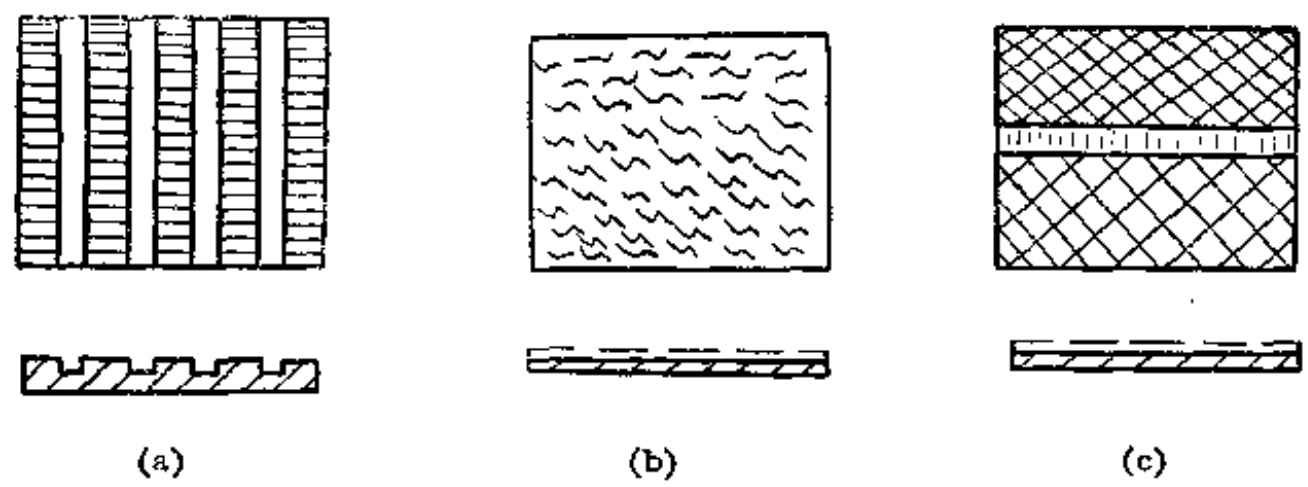


图 1-1-50 外包头花纹

（三）胶面胶鞋鞋面一次出型辊筒的设计

胶面胶鞋鞋面、内围条、内衬皮、内跟皮一次定型出型辊筒的使用，对减少胶面鞋出型、成型操作工序，提高劳动生产率，起了重大的作用。以前的皮鞋式胶面鞋、拉链靴等产品，都在鞋面辊筒上雕刻精细的条纹，以使雨鞋的造型美观，到了60年代才逐步发展为多部件一次定型出型。

一次定型鞋面辊筒的设计准确与否，在于能否掌握胶料的伸缩规律以及压出压延过程中的工艺装备、传送速率等，因此掌握胶料的收缩规律是设计一次定型鞋面辊筒和滚切刀的形状设计的主要环节。一般设计的步骤如下。

首先测定正常工艺条件下的胶料收缩率，掌握收缩系数，接着设计中间号的成型绷面样板，并请有代表性的操作工进行操作，准确掌握绷鞋面操作的鞋面变形规律，经反复测定，确定

绷面样板的形状。然后根据设计要求，将模拟的内衬皮、内跟皮和内围条按照它们的厚度和形状剪贴在绷面样板上进行相邻鞋号的试验，掌握这些部件在楦面上的位置，分析是否合理。一般以使用2～3个鞋号较为合理。如使用鞋号过多，内衬皮和内跟皮在楦背上的位置就会有深浅、长短、高低不一，影响美观和质量。然后再在这些测定的数据和形状的基础上设计雕刻辊筒的加工样板和滚切刀样板，设计出辊筒的加工图纸。

根据鞋号的大小、鞋面后统的高低及辊筒的直径，合理安排鞋面的个数。一般低帮类鞋面（元宝靴，仿皮鞋式）可在辊筒的周长范围内设计成二个定型鞋面，一个辊筒以设计4个定型鞋面较为合理，可减少返回胶，提高生产效率。一般靴统类鞋面，对鞋号比较大的在周长范围内设计一个定型鞋面（如图1-1-51）。但有时根据生产设备实际情况，可用辊筒的直径大小来调节。目前常用的辊筒有φ209mm×610mm，φ230mm×635mm，个别也有用φ300mm×635mm的。加工后的鞋面辊筒其表面光洁度要高，要求无纹丝痕迹，表面光亮如镜。

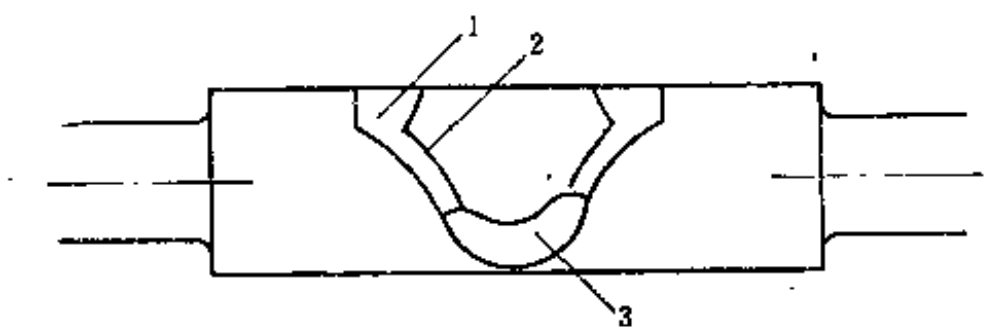


图 1-1-51 鞋面一次定型出型辊筒
1—内跟皮；2—内围条；3—内头皮

六、模 具 设 计

在胶鞋工业中热贴法工艺生产的外底、围条、包头和海绵等半制品都是用辊筒出型的，但也有不少产品的半制品采用模压成型，还有的产品的围条、外底、包头用模压或注射的方法直接加工，这些场合都要使用模具。二次硫化的外底、海绵和底后跟部件先在模具内经硫化定型后再刷上胶浆与其它部件粘合。因此模具的正确设计对制品的质量、尺寸及胶料的耗用和生产率的提高都有直接的影响。

为了保证制品的尺寸和形状符合设计要求，必须考虑胶料（或塑料）的收缩率，以及加工的精度和起模、闭模的方便，一般在设计模具时应考虑如下要求。

① 模制部件要有符合设计要求的准确尺寸和形状以及其它质量要求。

② 模具的材料要有足够的强度，避免加压后变形（胶鞋的外底、底后跟和二次硫化海绵底一般都用总压力为441kN(45tf)的400mm×400mm平机压力机硫化）。

③ 模具结构要简单，起模方便，定位可靠。

④ 装料方便，便于硫化后取出制品，便于清洗模具。对钉形花纹要考虑排气槽和排气孔。

⑤ 硫化后的制品要有一定的光洁度，修剪溢边容易。

⑥ 在保证模具强度的前提下，力求减轻模具的重量。如设计成导轨式结构，减轻模具在开模、闭模、装填胶料搬动等方面的劳动强度。

（一）胶料收缩

由于胶料冷却后要收缩，所以橡胶制品的尺寸与模具的型腔尺寸不同，一般型腔的尺寸总是大于制品的尺寸。几种胶鞋常用的胶料收缩率如下：天然橡胶<溶聚丁苯橡胶<顺丁橡胶<氯丁橡胶<丁腈橡胶。高压聚乙烯树脂，聚氯乙烯树脂和高苯乙烯树脂的收缩率要小于天然橡胶和合成橡胶。

1. 影响收缩率因素

影响制品收缩率的因素有热因素、硫化化学因素、工艺加工因素及制品结构因素等，一般在实践中要考虑如下几个收缩因素。

（1）胶种和胶种配比　含胶率和胶料硬度对收缩率有一定影响，一般含胶率高收缩率大，硬度高收缩率小。

（2）工艺条件　塑混炼及热炼时间的长短、压延辊筒表面温度高低等，对制品收缩率均有影响。

（3）制品形状　不同形状的制品其各部位的收缩率也不一样。圆形制品的外径收缩比内径收缩小，长度方向的收缩比宽度方向大，而高度（厚度）方向的收缩率较小，高度不超过 5mm 时一般不考虑收缩。制品的高度部位除考虑模具加工因素外，还需考虑压制工艺因素。

2. 胶料收缩率计算

胶料收缩率计算一般按下列简单公式计算：

$$收缩率=\frac{制品的模型尺寸-制品尺寸}{制品尺寸}\times 100\%$$

一般胶鞋制品的收缩率约在2.4～2.8%。

（二）外底模具设计

1. 设计步骤

外底的设计步骤一般如下。

① 对制品的花纹形状、花纹深度和制品厚度进行分析，画出示意图。

② 画出表示模具结构和轮廓的素描图。

③ 根据标准铝楦底样样板和鞋帮结构，设计外底的开模样板以及其它金加工或雕刻花纹所需的加工样板。

④ 考虑硫化方法、开模部位和制品工艺要求。

⑤ 画出模具施工图，标出尺寸公差，标出光洁度及施工要求。

2. 模具结构

胶鞋部件使用的模具，大部分应用开放式结构，一般有上模板、下模板、镶块（花纹或"蟹壳"）和型腔，如图 1-1-52(a)，也有的模具结构较简单，下模与型腔整块加工，另配上模板，如图1-1-52(b)。

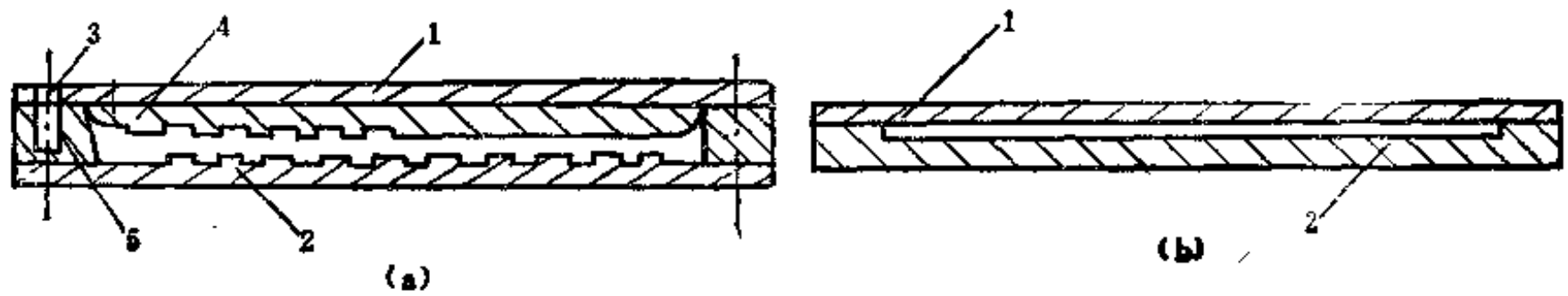


图 1-1-52　模具结构示意图

1—上模板；2—下模板；3—导销；4—镶块；5—型腔

开放式模具结构中还有定位销、导柱、连接铆钉以及手柄等，这种模具的加工较图1-1-52(b)所示的模具要求高，胶料在硫化过程中损耗也大些，加工成本费也较贵，模具较重。

3. 模具材质

一般常用的模具材料有45号碳素钢和50号碳素钢。模具材料要求具有足够的机械强度，能耐冲击、耐磨损，耐硫化物腐蚀，热处理变形小，易于导热。

模压鞋和注塑鞋是通过模具直接制得成品的，这类模具的设计、结构、材质和加工比胶鞋外底和底后跟模具要复杂得多，要求也高。一副注塑鞋模具从试制到投产须经过多次反复的实物试验，分段测量校正数据后才能定型投产。注塑鞋的模具由铝合金鞋楦、左右围条边模和外底花纹板等三个部件组成（如图1-1-53）。双色底注塑鞋的外底部分有二套外底模具，一套为外底花纹底模，另一套为"假模"，注射时分别进料。这类鞋常用材料为改性PVC发孔料与PVC实芯外底料，SBS外底料及聚氨酯外底料等。它们的收缩率一般在0.5～1%。

模压鞋和注塑鞋的模具设计，一般都先要确定楦型，测量楦体，将标准楦底样板的全长进行10等分或15等分，等分的间距愈小，测量的准确性愈高（如图1-1-54）。确定鞋帮使用

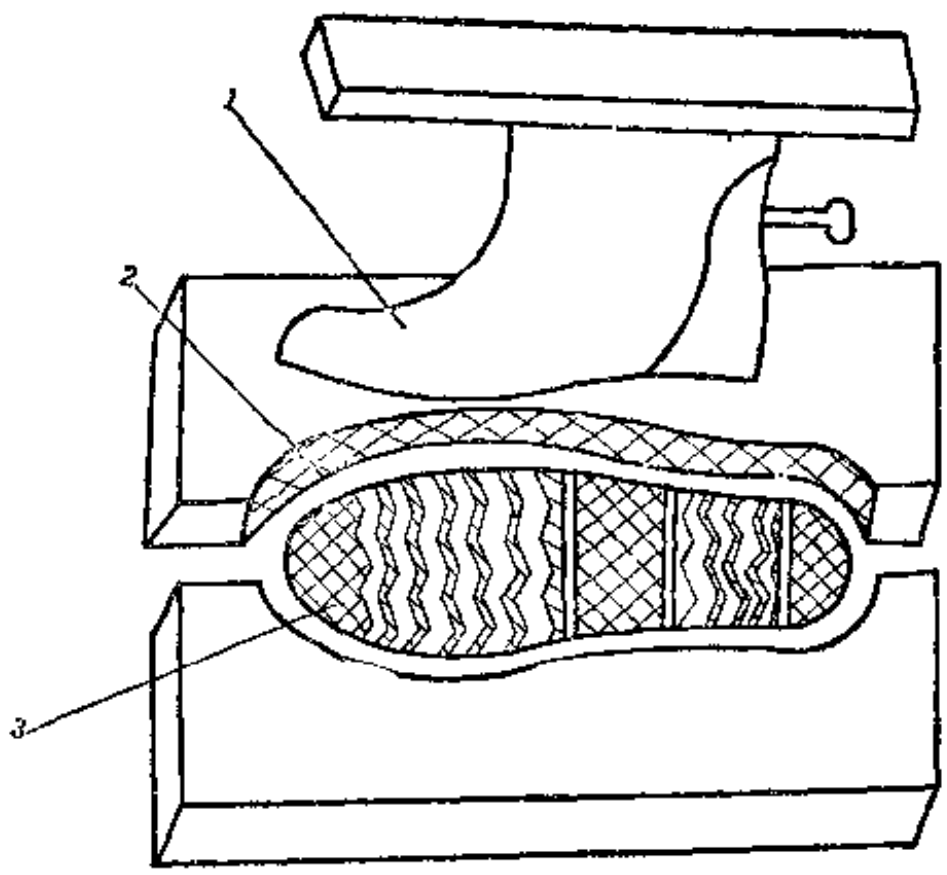


图 1-1-53　模压注塑模示意图
1—铝合金楦；2—围条边模；3—外底花纹

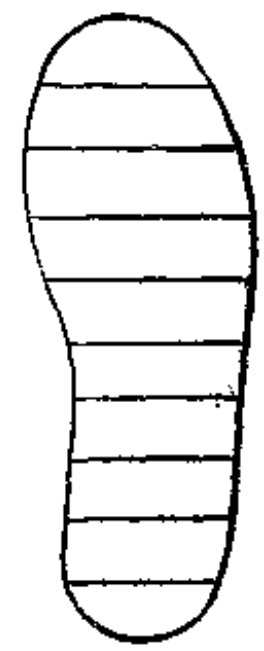


图 1-1-54　铝楦底等分示意图

的材料，鞋帮的结构以及鞋帮不同层次的不同厚度，从而相应确定各等分部位的围条厚度，改性PVC发孔体的结构形式和厚度，一般厚度为3～4mm。如是坡跟形，后跟部位可设计成圆孔形或方格形，以减轻全鞋重量。一般大鞋号外底厚度为5mm，中小鞋号外底厚度为4mm，围条的款式和它的高度要根据整鞋的款式而定，一般大鞋号的围条高度后跟部位约为30mm（坡跟结构），鞋头部位高度约20mm；中小鞋后跟部位高度约为22mm，鞋头部位高度约为17mm。设计时要准确做出各等分部位在楦体上的位置，并根据各段围条、PVC发孔层和外底的厚度计算出各等分线在楦体上的高度，做出样板，绘制出整鞋的轴向结构图，并详细标明各部位的厚度，供开模加工用。

注塑鞋的关键是模具的加工精度，以及模具与注塑机机械传动装置的精密配合。模具加工得好，溢边就少，各部位的厚度较准确，这样鞋帮不致被边模挤坏或挤皱，模具使用的寿命也可延长。

（三）底后跟模具设计

底后跟一般用于胶而雨靴的后跟踵心部位，一般用模具压制而成。底后跟的模具设计与

外底模具设计基本相同。外底模具一般设计 成2 个模腔(一双)而底后跟则为多模腔，一般小鞋号为8～10个模腔，大、中鞋号为6～8个模腔（如图1-1-55）。确定模腔的多少时，还要考虑模具的重量。

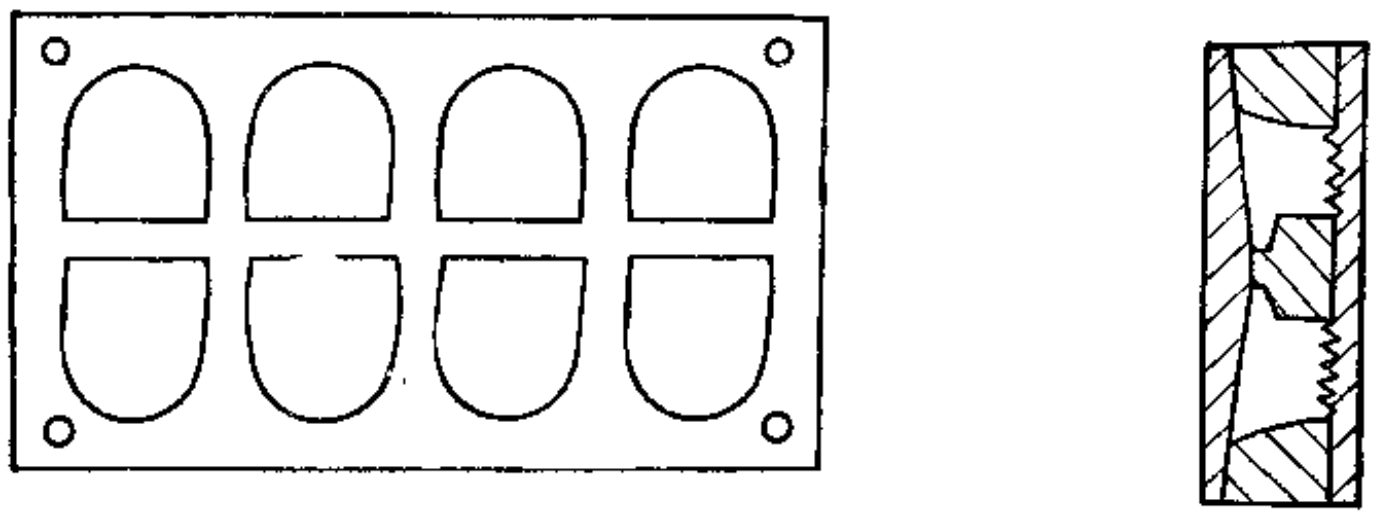


图 1-1-55 底后跟8个模腔模具图

一般底后跟模具分上、下模板，镶块和型腔等四个部分，要求硫化后便于启模、装料和出模。底后跟样板设计参考尺寸见表1-1-21。

表 1-1-21 底后跟样板设计参考尺寸

分类 / 鞋号	宽度			长度	
	铝楦踵心全宽，mm	底后跟样板宽 mm	样板宽占铝楦踵心宽，%	底后跟样板长 mm	样板长占脚长的 %
$16\frac{1}{2}$～17	43.07～43.88	约45	102.6～104.5	约51	30 ～31
$17\frac{1}{2}$～18	44.69～45.5	约47	103.3～105.2	约54	30 ～31
$18\frac{1}{2}$～$19\frac{1}{2}$	46.31～47.93	约49	102.2～105.8	约57	29 ～30.8
20～$20\frac{1}{2}$	50.17～51.98	约53	102 ～105.6	约63	30.7～31.5
21～$21\frac{1}{2}$	51.78～52.6	约54	102.7～104.3	约66	30.7～31.4
22～23	53.41～55.03	约56	101.8～104.8	约70	30.4～31.8
$23\frac{1}{2}$～24	56.27～57.08	约58	101.6～103.1	约74	30.8～31.5
$24\frac{1}{2}$～25	57.80×58.7	约60	102.2～103.6	约77	30.8～31.4
$25\frac{1}{2}$～26	59.51～60.32	约62	102.8～104.2	约80	30.8～31.4
$26\frac{1}{2}$～27	61.13～61.94	约63	101.7～103.1	约82	30.4～31

（四）橡塑发孔胶板模具设计

设计橡塑发孔胶板模具，要考虑橡塑并用体的膨胀系数和收缩率、产品品种、厚度、并用材料成分以及硫化时间和压力等因素。温度与制品的膨胀有密切关系。一般情况下厚度发孔倍率在130～170%之间。

设计花纹要考虑使之具有出模容易、防滑性好和耐弯曲、抗撕裂等性能，一般设计成45°交叉线状或浅组纹形花纹。设计花纹深度时要考虑发孔率的因素，一般宜在1～2.5mm之间，而不宜太深。也有不带花纹的发孔胶板，如EVA复合底发孔胶板。

为使发孔材料易于出模，模具的腔体四周要设计成斜坡形，要有适宜的角度，一般在45～55°，以利开模时减少瞬间发孔形成的阻力，使制品表面光滑（如图1-1-56）。如EVA发孔体的模具，为了节省单底打毛时间，将模具设计成中间厚、两边薄的斜坡形结构（如图1-1-57）。

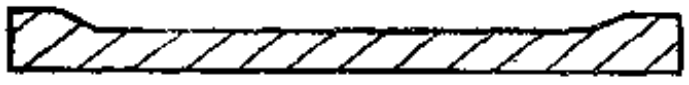


图 1-1-56 橡塑发孔胶板模具

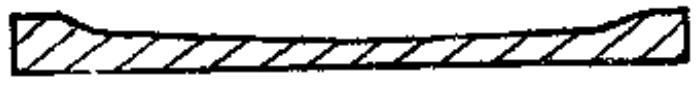


图 1-1-57 EVA发孔胶板模具

七、配　　色

胶鞋是日常生活用品，消费者选择胶鞋时首先要看鞋的式样造型是否美观，在这方面各部件的配色协调是一个主要因素。色彩对鞋具有美化的效果，一双胶鞋除了以优质和舒适获得消费者的信誉外，配色也起着重要作用。

胶鞋的消费面遍及城乡，受地理、气候、穿用条件、生活习性及风俗、性别、年龄等各种因素的影响，不同消费者对色泽的选择也有所不同。老年人喜爱稳重大方的咖啡、黑等色泽；青年喜欢明快活泼的颜色，如白色、红色、蓝色、奶黄等；妇女喜欢红色、翠绿、奶黄、雪青、天蓝、苹果绿等鲜艳色泽。城市穿着胶鞋讲究与服装配套，对配色的明度、线条及图案的配色较为讲究；农村则以暗色和耐污为主要需求。因此胶鞋的配色设计需要多观察，多调查研究，多对比积累这方面的知识，根据不同穿着对象的需求，设计出为他们所喜爱的配色。设计配色时要考虑胶料配色、装饰印花、花纹图案和整鞋设计的相互协调，如配色不当，则会使人看后生厌。同类色配合，显得淡雅。一般地说，在鞋帮上配以线条形装饰色泽，颜色差别明显使人看后感觉和谐、明朗。例如，在藏青帮面上配红色，白色鞋帮上印红色、海军蓝色或在白帮上配黑色细条装饰件均会产生明快、洁净、大方的感觉。不同的颜色给人的寒暖感也不同，如青色为寒色，还有蓝、青紫、带蓝的淡紫也属寒色；红、橙、黄、棕及带红的淡紫等色属于暖色；绿色和黑、白、金、银、灰等色都是中性色。

色相种类虽然非常繁多、但最基本的只有红、黄、蓝三种，称为基本色或三原色。其它颜色都是由这三种基本色并混而成的。两种原色并混所得的称为间色，又称第二次色。由两种第二次色相并混，所得的称为再间色或称复色，又称第三色。

红　黄　蓝　红　黄

橙　绿　紫　橙

黄灰 蓝灰 红灰

又如：黄＋黑＝草绿，　　白＋黑＝中灰，

蓝＋白＋黑＝银灰，　　铁红＋黑＝咖啡，

深蓝＋黑＝常青（青光），　　桔红＋白＝糙米色。

各种色彩的明暗度排列为：

白＞黄＞淡灰＞橙＞灰＞绿＞红＞深灰＞青＞淡黑＞紫＞黑

胶鞋不同部件常见的配色见表1-1-22。

表 1-1-22 胶鞋各部件配色指南

鞋帮颜色	围条浆	内围条	外围条	外包头	外底
白	本色或加白	大红，绿，深蓝，白，咖啡	白色为多数 中间嵌条，红，蓝	白色为多数	黄，绿，香槟，本色
蓝	本白，淡蓝	绛紫，红色，米黄，淡咖啡	白色，米黄色	白色，米黄色	黄，绿，本色
黑	黑色，本白	白	黑，深咖啡	黑	黑，黄
草绿	草绿，本白，褐色	绛紫，草绿，草黄	草绿，草黄	草绿，草黄	黑，本白
咖啡	本白，咖啡	淡咖啡，绛紫	深咖啡	—	黄，绿，本色

胶鞋配色的颜料有无机颜料和有机颜料二类，无机颜料的着色坚牢度和耐久性较好，有机颜料的着色力和色泽鲜艳方面比较好。胶鞋的配色还受胶种配比、胶种色泽、补强剂和软化剂的色泽、用量以及工艺管理水平和鞋帮与口条布色差的影响，胶料的配色必须与整鞋部件的色泽相配，才能得到较好的效果。

第三节 鞋帮制造

一、制帮用原材料

（一）鞋用材料的种类

目前，国内外鞋用帮面材料品种繁多，尤其在国外有不少专用的帮面材料。在我国虽然专用帮面材料也有一些，但是大多限于漂染棉帆布类。一些新兴的材料已被广泛地用于胶鞋的帮面，并且充分体现出这些材料的生命力。但是，也有一些材料在胶鞋制造中还处于试用与摸索阶段，尚有待进一步改进和完善，使之成为合适的鞋用帮面材料。目前国内采用的帮面材料大致上可分五类，即纤维材料类、人造革与合成革类、天然皮革类、复合尼龙类和其它辅助材料类等。

1. 纤维材料类

纤维材料按其来源可分为天然纤维和化学纤维二大类。天然纤维分为植物纤维、动物纤维和矿物纤维；化学纤维分为人造纤维和合成纤维。属植物纤维者有棉花、亚麻、苧麻等；属动物纤维者有羊毛、蚕丝等；属矿物纤维者有石棉等。人造纤维是以天然纤维为原料经加工而成。合成纤维系用化学方法以单体为原料经合成而得聚合物，再经纺丝而得，如锦纶、维纶、丙纶等。

（1）天然纤维

a. 棉纤维　棉纤维的主要成分是纤维素，约占90～94%，其余是水分、脂肪、蜡及灰分等。棉纤维的主要理化性质如下：相对密度为1.52～1.54，吸湿性强，最高吸水量可达20%左右。由于棉纤维是热的不良导体，因而有良好的保暖性能。棉纤维的耐热性能较好，一般加热到110℃时，所含水分几乎全部消失，纤维素的强力不变，但当温度升到150～160℃时，纤维素就遭到破坏，而引起分解。棉纤维对碱的抗耐能力很大，但抵抗有机酸的能力较

附表 1　部分布面胶鞋胶部件设计范围

单位：mm

部件名称与规格 \ 品种名称		解放鞋			网球鞋			普通高低帮球鞋			棉胶鞋			便鞋		模压底高帮球鞋		设计允许误差范围
		大	中	小	大	中	小	大	中	小	大	中	小	大	中	大	中	
外底厚度	前掌	4.8	4.2	3.8	4	3.8	3.5	4.8	4.4	3.8	5	4.5	4	4	3.8	6—7	5.5—6	+0.3 −0.2
	腰档	2.5	2.4	2.3	2.5	2.4	2.3	2.5	2.4	2.3	2.8	2.6	2.5	2.5	2.4	6—7	5.5—6	±0.2
	后跟	6.8	5.6	4.6	5.5	5	4.5	6.8	5.6	4.6	7	6	5	5	4.8	6—7	5.5—6	±0.2
内围条	厚度	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7				0.7	0.7	1.1	1.1	±0.1
	宽度	27	25	23	19	17	15	27	25	23				14	14	27	25	±1
外围条	厚度	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6	1.6	±0.1
	宽度	25	23	21	17	15	13	25	23	21	30	28	26	10—14	10—14	28	26	±1
外包头	厚度							2.5	2.5	2.5	2.5	2.5				2.8	2.8	±0.2
	宽度							25	23	21	30	28				28	26	±1
龟背包头厚度		1.4	1.4	1.4														
包头厚度		1.1	1.1	1.1				1.2—1.5	1.2—1.5	1.2—1.5	1.0	1.0	1.0			1.5	1.5	±0.1
海绵内底厚度		3.2	3.0	2.8	3	2.8	2.6	3.2	3	2.8	2	2	2	2.6	2.6			±0.2
内后跟皮厚度		1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4—1.8	1.4—1.8	±0.1

注：1. 劳动鞋类外底厚度同解放鞋，浅色外底厚度可增加不大于1mm。

2. 采用一层围条结构，厚度为1.5±0.1mm，宽度可增加2mm，解放鞋围条厚度为1.8±0.1mm，便鞋围条厚度为1.4±0.1mm。

3. 全再生胶海绵内底厚度可增加0.5mm。模压底球鞋为硫化后海绵底，后端厚度为9±1mm，前掌厚度自行规定。

4. 特殊产品和专业用鞋自行确定。

附表 2　胶面雨鞋(靴)胶部件设计范围　　单位：mm

部件名称与规格 \ 品种		工农雨鞋			女轻便靴	男轻便雨靴						设计允许误差范围
						一次出型			非跟			
		大	中	小	$21\frac{1}{2}-24\frac{1}{2}$	大	中	小	大	中	小	
外底	前掌	5	4.6	4.2	5	5.8	5	4.5	5.8	5	4.5	±0.2
	脚腰	2.8	2.4	2.4	3	3	2.8	2.6	3	2.8	2.8	±0.2
	后跟	6.8	6.3	5.8	3	13±1	12±1	11±1	3	2.8	2.8	±0.2
鞋面	统面	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	±0.1
	头面					1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	±0.1
	跟面					1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	±0.1
内包头		0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	±0.1
后跟皮		1	1	1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	±0.1
外包头	厚度	2	2	2		2	2	2	2	2	2	±0.1
	宽度	17	15	13		17	15	13	17	15	13	±1
围条	厚度	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	±0.1
	宽度	15	13	13	13	15	13	13	15	13	13	±1
海绵内底厚度		2.8	2.6	2.4	2.8	3	2.8	2.6	3	2.8	2.6	±0.2
硬内底厚度		3	3	3	2.7	3	2.7	2.7	3	2.7	2.7	±0.2
上口线厚度		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	±0.2
离跟　高度					15～40				12～20	12～20	12～20	

注：凡上口围条或内头跟皮，或围条与胶面一次出型时，则厚度自选。

附表 3　鞋用纺织材料规格参考表

编号	材料名称	幅宽 cm	原纱支数（英制）		密度，根/10cm		断裂强度，kgf/5×20cm		断裂伸长率，%		1m²去边干燥重量 g	公定回潮率 %	总经根数	织物组织
			经纱	纬纱	经纱	纬纱	经纱	纬纱	经纱	纬纱				
5101	原色帆布	83.8(±1)	$21^s/3$	$21^s/4$	276±2%	102±2.5%	153	75	28±4	10±3	352±4%	8	2308	$\frac{1+1}{1}$
45401	染色帆布	80(±1)	$21^s/3$	$21^s/4$	285±6	96±5	150	68	15±3	12±3	325±5%	8		$\frac{1+1}{1}$
15101	漂白帆布	79(±1)	$21^s/3$	$21^s/4$	291±6	96±5	147	68	15±3	12±3	314±5%	8		
5102	原色帆布	86.4(±1)	$21^s/3$	$21^s/4$	299±2%	98±2.5%	177	68	28±4	10±3	372±4%	8	2580	$\frac{1+1}{1}$
45102	染色帆布	82(±1)	$21^s/3$	$21^s/4$	309±7%	93±5%	172	62	15±3	12±3	344±5%	8		$\frac{1+1}{1}$
15102	漂白帆布	80(±1)	$21^s/3$	$21^s/4$	315±7%	93±5%	167	62	15±3	12±3	332±5%	8		
5103	原色帆布		$32^s/2$	$21^s/3$	425±2%	142±2.5%	114	76	29±4	10±3	280±4%	8	3564	$\frac{1+1}{1}$
45103	染色帆布	80(±1)	$32^s/2$	$21^s/3$	439±8%	134±5	111	70	15±3	12±3	259±5%	8		$\frac{1+1}{1}$
15103	漂白帆布	79(±1)	$32^s/2$	$21^s/3$	448±8%	134±5	108	70	15±3	12±3	250±5%	8		
5104	原色帆布		$42^s/2$	$21^s/3$	433±2%	142±2.5%	94	76	29±4	10±3	240±4%	8	3632	$\frac{1+1}{1}$
45104	染色帆布	80(±1)	$42^s/2$	$21^s/3$	447±8%	134±5%	91	70	15±3	12±3	235±5%	8		
15104	漂白帆布	79(±1)	$42^s/2$	$21^s/3$	457±8%	134±5%	89	70	15±3	12±3	214±5%	8		
5105	原色帆布	81.3(±1)	$21^s/2$	$21^s/2$	230±2%	200±2.5%	80	68	28±4	10±3	247±4%	8	1670	$\frac{1+1}{1}$
45105	染色帆布	79(±1)	$21^s/2$	$21^s/2$	238±6%	189±5%	78	62	15±3	12±3	232±5%	8		$\frac{1+1}{1}$
15105	漂白帆布	77(±1)	$21^s/2$	$21^s/2$	234±6%	189±5	76	62	15±3	12±3	221±5%	8		
5201	鞋里帆布	82.5(±1)	$21^s/2$	$21^s/2$	201±2%	161±2.5%	66	52	23±4	10±3	203±4%	8	1658	
5203	鞋里帆布	82.5(±1)	$21^s/2$	$21^s/2$	220±2	173±2.5%	74	57	24±4	10±3	225±4%	8	1812	
5202	鞋里帆布	83.8(±1)	$21^s/2$	$21^s/2$	194±2%	162±2.5%	62	57	23±4	10±3	199±4%	8	1500	
	细布	91.44(±0.9)	$21^s/1$	$21^s/1$	236～1.5%	228～1.0%	44	44			128.1	8	2172	
	斜纹布	78.7(±0.9)	21^s	21^s	325～1.5%	212.5～1.0%	64	37			148	8	2558	
	维棉交并	80	$20^s/1C+1V$	$20^s/1C+2V$	320.9	110.8	137.9	75.7	34	18.4	305.7		2583	

1 kgf=9.80665N。

附表 4　胶面雨鞋针织棉毛布鞋里规格表

幅　宽	原纱支数		幅　宽	原纱支数	
710针36cm(14in)	21^{s}/2	32^{s}/2	960针48cm	21^{s}/2	32^{s}/2
760针38cm(15in)	21^{s}/2	32^{s}/2	1020针51cm	21^{s}/2	32^{s}/2
810针41cm(16in)	21^{s}/2	32^{s}/2	1080针53cm	21^{s}/2	32^{s}/2
840针43cm(17in)	21^{s}/2	32^{s}/2			
900针46cm(18in)	21^{s}/2	32^{s}/2			

附表 5　缝帮(里)常用缝线规格表

名　称	原纱支数	拉伸强度，N/根	断裂伸长率，%	用　途
蜡筒线	60^{s}/6	10.78	6±2	缝帮
涤纶线	20^{s}/3	24.5	8.5±2	缝帮
蜡光塔筒线	42^{s}/6	14.7	6±2	缝帮，缝中底
维纶线	75^{s}/3	19.6	8.5±2	缝帮
蜡筒线	32^{s}/6	17.64	6.5±2	缝帮

附表 6　罗纹沿口带、外后跟带规格表

名　称	宽度，mm	长度，m/盘	原纱支数		纬线密度	拉伸强度	伸长率，%
			经　纱	纬　纱	根/cm	kN/根(kgf/根)	
沿口罗纹带	12～13	100	21^{s}/2×40根	32^{s}/2×1根	17.4	0.33±0.04 (34±4)	12
后跟条	17～19	50	21^{s}/2×60根	21^{s}/4×1根	11.9	0.88±0.01 (90±1)	16(±1%)
后跟条	22	50	21^{s}/1	21^{s}/1			

（施良海）

弱，接触有机酸后，棉纤维会发脆，使强力下降。由于棉纤维的主要成分是纤维素，同时又含有一定的水分，所以在适当条件下，棉纤维会受到微生物的破坏，使纤维素分子产生不同程度的水解，继而引起水解产物的发酵，促使棉织物发霉变质。棉纤维与橡胶的粘着性能良好，耐候性、耐溶剂性能也良好。

棉纤维是目前我国胶鞋工业中使用最广泛的鞋面材料，它的织物有帆布、双层帆布、斜纹布、细布、毛巾布、条绒、平绒、卡其、直贡呢、坚固呢等。

b. 麻纤维　麻纤维是以植物的茎部或叶子中剥下来的纺织纤维。由于麻的种类较多，可作纺织原料的仅为其中的一部分，即含木质素较少的苧麻、亚麻等。麻纤维的主要特性为：相对密度与棉纤维相似；强度是天然纤维中最高的，如苧麻强度相当于棉花的8～9倍，因此麻织品具有耐摩擦、耐拉力的特性；麻纤维是不良导体，具有很好的绝缘性能；麻纤维的吸湿性、抗水性能也都很好，都不易受水的侵蚀而发霉腐烂；但是麻纤维的弹性在各种天然纤维中是最差的，而且容易折皱。胶鞋中较常用的有粗麻布、粗布等。

c. 毛纤维（羊毛纤维）　羊毛纤维的化学成分是角质蛋白，平均含量为97%左右。羊毛是一种吸湿性较强的纤维，在一般情况下，含水量约为8～10%，在非常潮湿的空气中，

能吸收水分高达40%，而手感并不觉得潮湿。羊毛纤维弹性好，不易折皱或变形，对酸具有较好的稳定性，但耐热耐碱性能较差，在胶鞋制造中很少使用。

d. 石棉纤维　石棉纤维是一种纤维类矿物，其主要特性是耐热，能防火，电绝缘性能好，防腐强度高，但耐酸性较差，一般只用于制造耐燃胶鞋（作为消防用品）。

（2）合成纤维　锦纶、涤纶、维纶、腈纶、丙纶、氯纶等都是合成纤维，它们的原料来源广，资源丰富。由于合成纤维具备天然纤维所少有的特性：坚牢耐磨；质轻保暖，易洗快干，不易皱缩，不易霉蛀等，加上它们的化学稳定性好，一般能抗霉、酸、碱和盐类的侵蚀，绝缘性能比较好，因此在工业、民用等方面应用，能充分显示它们的优越性。

a. 锦纶　俗称尼龙或卡普隆。锦纶的品种很多，纺织工业上应用的主要品种为锦纶6和锦纶66。锦纶短纤维可与天然纤维棉、毛混纺，织造成民用织物。

锦纶最大的优点为强度高，耐磨性好。锦纶丝的强度一般可达 9.8CN/D（即9.8厘米牛顿/纱），耐磨性比棉纤维高出10倍以上，弹性回复性能特别好，耐疲劳性能也比其它纤维好，能经受数万次双屈挠，耐弯曲折挠的能力比棉纤维高7～8 倍。密度小（1.14kgf/m³），比棉纤维轻35%。但是锦纶的耐热性与热稳定性不及涤纶，在150℃下受热1小时后，强度仅为原来的69%，热收缩率也较大。锦纶在小负荷作用下容易变形，保形性差。久晒就会泛黄，强度下降。它的吸湿性也不好，摩擦系数较大。目前胶鞋行业中应用较多的是网眼尼龙、平织尼龙和尼龙绸等。

b. 涤纶　涤纶纤维强度高，一般在3.92CN/D以上。弹性接近羊毛，耐皱折性超过其它一切纤维，因此其织物很耐折皱，保形性好。耐热性能强，在 150℃ 的热空气中加热1000小时后，仅稍有变色，强度下降不超过50%。耐腐蚀性好，具有良好的化学稳定性。耐光性能极优，与棉花相似。涤纶的吸湿性在合成纤维中是较低的，因而其织品易洗易干，但吸湿性和透气性均不好。涤纶染色困难，一般染料不易着色，需要采用高温高压进行染色。涤纶纤维表面十分光滑，但纤维与纤维之间的摩擦系数很大，穿着时由于摩擦产生静电，织物易沾灰尘，这同样也是其它吸湿性低的合成纤维的缺点。

目前胶鞋产品中使用的纯涤纶仿麂皮绒就是这类产品。

c. 维纶　俗称维尼龙。维纶的原料丰富，成本低廉，性能良好，用途广泛，其外观和性能又接近于棉花，所以发展很快。维纶的最大特性是吸湿性强，是目前合成纤维中吸湿性最好的一种，和棉纤维的吸湿率相近。相对密度比较小，仅 1.26～1.30，强度为 4.9～5.9 CN/D，虽不及锦纶和涤纶，但比棉纤维大。维纶的化学稳定性良好。由于维纶具有上述优良性能，所以可代替棉花，即可纯纺，也可以同棉花混纺。如维棉混纺帆布、棉毛布、内底布、鞋里布等，洁白、光滑、强力高，耐磨性好，价格较纯棉便宜。但是，维纶的染色性不如棉花，染色后色泽不鲜艳。维纶的耐日光与耐候性能与棉接近，耐干热而不耐湿热，在水温为115℃时，维纶织物就会收缩变形。混纺的维棉棉毛布纵向收缩高于纯棉，横向收缩低于纯棉；混纺维棉帆布的缩水率高于纯棉，硫化后扯断强力有所下降。维纶的耐折皱性也差，易起球、折皱，表面也容易沾污。

随着科学事业的不断发展，鞋用纤维类的品种和织物也将不断推陈出新。同时各种天然纤维和合成纤维相互间的混纺和交织织物也将不断涌现，这些新品种和新织物将有待于制鞋业的发现和选用。

2. 人造革、合成革类

（1）聚氯乙烯（PVC）人造革　PVC人造革是一种复合材料，它是用聚氯乙烯树脂、增塑剂、稳定剂和其它助剂组成混合物，涂覆或贴合在基材上而得，再经过其它工艺过程加工而成。由于使用基材的种类不同、生产方法不同、涂层的结构不同以及用途不同，其种类也不同。目前国内的生产方法主要有涂刮法（包括直接涂刮和间接涂刮两种）、压延法和挤出法等，其中以涂刮法为主。

a．直接涂刮法　将聚氯乙烯树脂与增塑剂及各种配合剂，按配方混合，制成糊状胶料。用刮刀直接涂刮在经过预处理的基布上，然后进入烘箱熔融塑化，再经过压花、冷却等工序而制得聚氯乙烯人造革的工艺过程，称为直接涂刮法。这种生产方法可以生产各种布基的一般人造革、贴膜人造革和泡沫人造革等。

b．间接涂刮法　将聚氯乙烯树脂与增塑剂及其它配合剂混合制得糊状胶料，用逆辊或刮刀涂布于载体上（载体可以是纸，不锈钢带、硅橡胶带等），使布基在不受张力的情况下复合在经预凝胶的料层上。再经塑化、冷却并从载体上剥离，然后进行后处理即得聚氯乙烯人造革，这种生产工艺称为间接涂刮法。这种方法适宜于针织布或无纺织布为底基的泡沫人造革和普通人造革。

c．压延法　先在压延机上制得聚氯乙烯薄膜层，再与基布贴合制得聚氯乙烯人造革的方法称为压延法。压延法可用来生产不同基布（如市布、帆布、针织布等）和不同品种（如普通革、发泡革等）的聚氯乙烯人造革。

聚氯乙烯人造革的品种和规格很多，不过目前国内鞋用PVC人造革种类却很少。通常选用的PVC人造革的规格如表1-1-23所示。

表 1-1-23　聚氯乙烯人造革的规格

布基类别	产品名称	宽度及公差，cm	厚度及公差，cm
漂布	漂布人造革	72±2	0.45±0.05 0.55±0.05
	染色市布人造革	75±2，80±2	0.45±0.05 0.55±0.05
	染色市布发泡人造革	75±2，80±2	1.0 ±0.10 1.1 ±0.10
市布	市布人造革	80±2，85±2	0.55±0.05 0.65±0.05
	市布发泡人造革	80±2，85±2	0.80±0.07 1.0 ±0.10 1.1 ±0.10
帆布	2×2帆布人造革	≥70±2	0.75±0.07
	3×3帆布人造革	72±2，78±2	0.85±0.07
	3×3阔幅帆布人造革	125±3	1.0 ±0.10
	16×12帆布人造革	85±2	0.8 ±0.07

聚氯乙烯人造革的物理机械性能指标见表1-1-24。

我国目前尚缺少制鞋专用PVC人造革，制鞋业选用的人造革都是借用制服装或制箱包的品种。这类人造革因其屈挠性和耐寒性均不符合鞋用要求，同时又因为PVC人造革的透气性

表 1-1-24 聚氯乙烯人造革(一级品)物理机械性能指标

产品名称 \ 指标名称	拉伸强度，kgf/5cm≥		剥离强度 kgf/2cm ≥	耐寒试验	耐老化试验
	经向	纬向			
漂布、染色市布人造革	40	33	1.0	−20℃不裂	−10℃不裂
市布人造革	50	40	1.2		
2×2帆布人造革	65	50	1.3		
3×3帆布人造革	75	60	1.5		
16×12帆布人造革	70	60	1.2		
针织布发泡增白防硫人造革	20	12			

1 kgf=9.80665N。

和吸湿性能很差，所以目前PVC人造革在制鞋业中的应用受到很大的限制。目前PVC人造革较多地用作帮面装饰条、腕口条、后口皮和鞋眼衬等一类的部件。

PVC人造革原料来源充足，价格较低，生产工艺比较简单，产品又具有较高的强度和耐磨性，如果能有效地改变它的透气性和耐低温屈挠性能，将会成为制鞋业中的一种有前途的皮革代用品。

为了解决PVC人造革的透气性问题，曾先后采用过盐溶、针刺、电子束打孔、化学发泡等多种方法。为了提高PVC人造革的吸湿性，需要采用各种吸湿率高的底基织物，同时不断改进制造工艺，使PVC人造革具有良好的手感和更接近天然革的皮感。

（2）聚氨酯（PU）人造革　PU人造革是继PVC人造革后的一种新产品，它与PVC人造革相比，外观和手感更接近于天然皮革，它在制造上采用以离型纸为加工载体的涂刮工艺。其主要特点如下。

① 外观与天然皮革相似，手感干燥、滑爽，有真皮感，可制成羊皮、小牛皮等花纹，并可制成各种深浅色彩和光泽度的轻革制品。

② 质地轻软，配以各种不同组织和纤维织成的底布可制成不同品种的人造革，供制造各种生活用品、工业用品之需。

③ 产品坚牢，强度大，延伸率可达200～400%，耐磨性能好，在冬季仍能保持很好的柔软性，并且有优越的耐屈挠性和耐磨性。

（3）聚氨酯(PU)合成革　聚氯乙烯人造革和聚氨酯人造革，虽然在外观上类似天然皮革，但在性质上差别很大。聚氨酯合成革不仅在外观上酷似天然皮革，在性能上也与天然皮革相似，特别具有类似的水蒸汽渗透性、穿着舒适性、耐磨性和卫生性能，十分适宜作鞋面材料。

聚氨酯合成革的结构形式大致可以分为三种：①三层结构，即底基是以化学纤维经过梳棉、辅网、针刺加工而成的无纺布底基，中层为补强的薄布，上层为涂覆面层，其强度高，延伸性小而适脚性能差；②二层结构，即由无纺布底基和涂覆面层二层构成，其强度虽然不及三层结构的合成革，但其它性能较好；③单层结构，由聚氨酯弹性体组成，质地较硬。

以无纺布为底基的聚氨酯合成革的特征是：①具有微孔结构；②能够连续不断从底基一面向表面层透出水汽而达到排除潮湿的功能；③表面层不会渗入水分；④能适应脚型体积的变化。

聚氨酯合成革与天然皮革在性能上的差异见表1-1-25。

表 1-1-25 聚氨酯合成革与天然皮革在性能上的差异对照表

项　　目	天　然　革	无纺布合成革	聚氯乙烯人造革
拉伸强度，MPa	1714	663	888
抗裂强度，MPa	765	418	—
透气性能，s/ml	200～700	200～500	—
透湿性能，ml/cm/h	3～10.2	1.2～3.2	—

3．天然皮革类

天然皮革的种类很多，最常见的有猪皮革，牛皮革和羊皮革。动物皮的质地和性能不仅因动物的品种、产地、饲料等原因而有所不同，而且还受动物性别、年龄的影响而有差异。例如，黄牛皮较水牛皮好；同样的黄牛皮，雌性的较雄性的细腻；青壮年牛的皮较老年牛的皮细柔。

整张皮革一般分为五个部件，即：面部、肩部、腹部、背部和尾部（见图1-1-58）其中以背部的皮革质地最好。

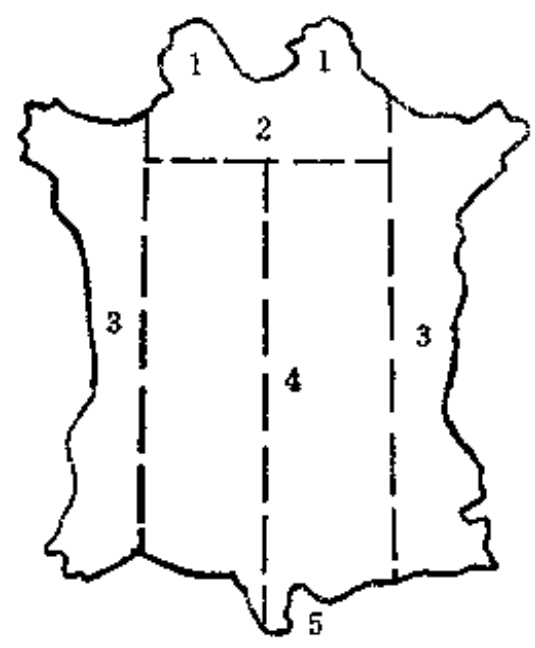


图 1-1-58　皮革各部位示意图

1—面部；2—肩部；3—腹部；4—背部；5—尾部

各种天然革的特点如下。

（1）猪皮革的特点　猪、牛皮革都具有多孔表面，具有透气和吸潮的性能。猪皮的鬃毛是穿过皮层直达肉层的，因此猪皮的透气性、吸潮性要比牛皮好。猪、牛皮都是由天然蛋白纤维组合成的不同纤维束，纤维束以错综复杂、互相缠绕、紧密交织的方式，构成一种特殊的网状结构，经过鞣制成革后强度高，坚牢耐用，不易老化。猪面革的拉伸强度达到19.6MPa（2kgf/mm²）以上，比牛皮面革的部颁标准还高。所以，猪皮革的坚牢和耐磨性，一般超过牛皮革。

猪皮革毛孔粗大，皮纹粗糙，不如牛皮革细腻美观，但这个缺点可以在加工中进行改造，例如近年试制成功的猪皮苯胺革、猪皮细纹革、猪皮打光革和猪皮丝光绒面革等新品种，已可与牛皮媲美。

猪绒鞋面革，由于颜色鲜艳饱满，革身柔软平整，又有较好的牢度及耐高温性能（115℃以上），同时还有绒毛均匀细致、部位无明显差异、无色花色差和掉色等特点，已被较多地用于冷粘、注塑成型工艺鞋类的帮面材料以及热硫化成型鞋类的鞋面部件。但是，猪绒革不宜淋雨浸水，因为皮革毛孔吸水性大，吸水过多，纤维组织膨胀变松，干燥后纤维组织就收缩变硬，使鞋变形，如此多次，皮面容易发生裂纹，所以成鞋较难保养。同时由于猪绒革厚薄不一，（这也是其它天然皮革的共同缺点），在制鞋业中又受到一定的限制。

（2）牛皮革的特点　牛皮是生胶质纤维，可分为恒温层与网状层两个部分。恒温层就是牛皮中平滑的一面，通常用做皮鞋和其它皮件的表面。恒温层的反面，形似网状的为网状层，可做反绒皮鞋鞋面。恒温层中的生胶质纤维比较短，细而紧密。纤维与纤维之间的排列近似平

直。这使牛皮面比较耐磨、坚牢，网状层中的生胶质纤维比较长，粗而疏松，纤维与纤维间的排列近似平行。因此网状层比较耐拉，有较好的拉伸强度，毛孔比较细而密。恒温层上的毛孔亦比较细小，所以牛皮革比其它皮革更平整光滑，尤以黄牛皮为好。水牛皮表面毛孔较粗，皮张较厚，凹凸不平，纤维束较粗，交织不够紧密，耐磨性能差些。水牛皮革拉伸强度较高，所以常被选做皮鞋的内底。

（3）羊皮革的特点　山羊皮有三层组织，表面最薄的一层叫表皮层，占皮总厚度的1～1.5%；中间的一层叫真皮层，占皮总厚度的85～90%；里层叫组织层，也较薄。表面层由角质细胞组成，比较硬挺，起保护真皮层的作用，但在制革过程中须随毛一起去除。真皮层是由生胶质纤维组成，长毛的部位称为乳头层，组织较紧密，耐磨力强，但含脂肪少因而较脆。毛根未深入的部位叫网状层，比较厚实，纤维组织紧密，又没有毛囊、汗腺和皮脂腺等深入其中，组织均匀，有较强的拉力。皮下组织层是松软的结缔组织，含脂肪多，在制革时也要去掉。

山羊皮革的纤维比较松驰、柔软，弹性足，皮面粒纹清晰、细致，真皮感强，染色后鲜艳有光泽；山羊反绒皮革的绒毛细腻、美观，均是制作皮鞋的上等皮革。但是，由于山羊皮革的耐磨性与强度较差，不宜用在运动量较大的鞋类上。

4．复合尼龙类

复合尼龙鞋面材料以锦纶短纤维织物为面材，化纤针织物为里材，中间夹以软质聚氨酯泡沫塑料和其它补强织物等多层复合物，经粘合而成的复合织物。因尼龙面材织物的组织形式不同（有网眼等），里材织物的材料不同（如涤纶、棉布等），所以复合尼龙材料的品种也较多。其粘合方法有二种：一种是胶粘剂法；另一种是火焰熔融法。

（1）胶粘剂法　由于泡沫塑料是聚氨酯系，胶粘剂也采用聚氨酯为主体。四氢呋喃－环氧乙烷共聚醚、聚丙三醇聚醚、聚丙二醇聚醚等聚醚型预聚体均可以作胶粘合剂。以二羟基聚醚用二元胺作扩链剂制成的胶粘剂，粘着力较高，大于78N/m（0.2kgf/25mm）。

（2）火焰熔融法　即采用火焰使聚氨酯泡沫塑料表面熔融，然后与面料及里料粘合。

复合尼龙材料作鞋用材料，强度高，保暖性、耐磨性和屈挠性能好，富有弹性，穿着柔软舒适。

5．其它辅助材料

（1）鞋眼　鞋眼有多种规格，如100号、200号、350号、450号等，并有单面和双面之分。所用材料有铝和铝合金等，制造工序包括冲压、滚光、碱洗、干燥、喷漆或化学抛光、氧化等。

一般胶鞋产品常用的规格见表1-1-26。

双面眼圈拔出力为245N（25kgf）以上，卷边眼圈在196N（20kgf）以上，开花眼圈拔出力在147N（15kgf）左右。

（2）内后眼和内包头　热硫化布面胶鞋中的内后跟，一般都采用混炼胶在压延后与帆布贴合而成。内包头有采用混炼胶直接压延的，有压延出片后再与帆布贴合的，也有直接用刮浆帆布的。随着注塑、冷粘等工艺的不断发展，一些鞋类已开始用合成材料作内后跟和内包头材料。如以化纤无纺底基浸渍聚苯乙烯树脂、丁苯胶乳而制成的溶剂活化型内后跟和内包头材料（简称“无纺革”），由于无纺革渗透了如苯、甲苯等溶剂成型后有理想的定型效果，同时又具有一定的吸湿性，所以目前已广泛用于冷粘鞋类。

表 1-1-26 鞋眼规格表

品种编号 \ 部位	筒高 mm	筒直径 mm	面部直径 mm	饰料厚度 mm	个/kg
100号	1.8±0.2	4.1±0.2	6.2±0.2	0.4±0.02	11230
200号	5.6±0.2	5±0.2	8±0.2	0.46±0.02	9240
350号	5.9±0.2	5.5±0.2	10±0.2	0.48±0.02	6250
450号	6.1±0.2	6.9±0.2	11±0.2	0.5±0.02	4800
600号	4.5±0.2	7±0.2	12.1±0.2		

注：鞋眼个/kg数为约数。

常用的无纺革规格见表1-1-27。

无纺革的物理指标见表1-1-28。

表 1-1-27 无纺革规格表

产品名称	规格厚度,(mm)
内包头	0.8以下
内包头	0.8～1
内包头	1～1.2
内后跟	1.9～2.2
内底革	2～2.4
内底革	2.5～3.9

表 1-1-28 无纺革物理指标

指标名称	无纺内底革	无纺跟包头革
密度,kg/m³	≥ 400	> 450
吸水性，%/h	≤ 120	< 100
耐温(140℃30分钟收缩率),%	≤ 3	< 10
拉伸强度,MPa	≥ 306	> 306
断裂伸长率,%	≤ 80	< 70

近年来，又先后出现了一些热塑型、热印型内包头和内后跟材料，并向热塑性塑料片材方面发展，以适应各种成鞋工艺的需要。

（3）软质聚氨酯泡沫塑料　软质聚氨酯泡沫塑料是以三羟基聚醚树脂、甲苯二异氰酸酯为主要原料，以一步法或二步法生产的聚醚型泡沫塑料。它除了与纤维材料单面复合作帮里补强腰衬和与化纤织物多层复合作鞋面材料外，由于具有优良的弹性、柔软性、热性能和机械性能以及密度小等特点，较多地用作鞋舌衬垫和统口衬垫等。其主要技术参数如下：

密度≤45kg/m³　　50%压缩负荷≥0.459MPa

拉伸强度≥7MPa　　回弹率≥35%

断裂伸长率≥100%　　压缩变形≤10%

（二）鞋用纺织物的主要材料规格

目前，胶鞋鞋帮原材料已经从棉纤维向化学纤维、人造革、合成革、天然皮革以及复合尼龙等材料方面发展，这些新颖的材料必将给胶鞋制造带来更加广阔的前景。表1-1-29～表1-1-34列出了各种胶鞋用纺织物（主要是指天然棉纤维材料）的规格。

二、面里布贴合

（一）供面里布贴合用胶粘剂

供面里布贴合用的胶粘剂品种较多，有汽油浆、胶乳浆、聚乙烯醇、面粉浆等。具体要根

表 1-1-29 鞋用棉帆布规格表（漂染部分）

编号	加工类别名称	幅宽,cm		纱支规格		密度 根/10cm		断裂强度 kgf/5×20cm		断裂伸长率 %		组织	回潮率 %
		原坯	成品	经纱	纬纱	经纱	纬纱	经向	纬向	经向	纬向		
15101	漂白棉帆布	80	75	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	314	92	167	68	15—3	11—3	$\frac{1}{1}$	8
15102	漂白棉帆布	80	75	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	289	96	154	72	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15103	漂白棉帆布	80.5	76	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	298	96	158	72	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15104	漂白棉帆布	81	76	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	297	96	153	72	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15105	漂白棉帆布	82.5	76	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	289	88	154	65	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15106	漂白棉帆布	85	80	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	297	103	157	78	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15107	漂白棉帆布	92.5	87	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	257	100	136	75	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15108	漂白棉帆布	83.5	78	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	293	90	156	67	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15109	漂白棉帆布	82.5	78	18×2 (32s/2)	27.8×3 (21s/3)	447	133	104	70	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15110	漂白棉帆布	81.5	77	18×2 (32s/2)	27.8×3 (21s/3)	471	141	111	75	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15111	漂白棉帆布	80	75	27.8×2 (21s/2)	27.8×3 (21s/3)	339	107	111	54	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15112	漂白棉帆布	80	75	14×2 (42s/2)	27.8×3 (21s/3)	426	148	81	80	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
15113	漂白棉帆布	81	76	27.8×2 (21s/2)	27.8×2 (21s/2)	241	188	79	62	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25101	染色棉帆布	80	77	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	298	92	171	71	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25102	染色棉帆布	80	77	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	284	96	157	75	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25103	染色棉帆布	80.5	77	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	291	96	161	75	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25104	染色棉帆布	81	78	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	281	96	156	75	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25105	染色棉帆布	82.5	79	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	284	88	157	68	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25106	染色棉帆布	85	82	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	291	103	161	81	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25107	染色棉帆布	92.5	89	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	252	100	140	79	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25108	染色棉帆布	83.5	80	27.8×3 (21s/3)	27.8×4 (21s/4)	288	90	159	69	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25109	染色棉帆布	82.5	79	18×2 (32s/2)	27.8×3 (21s/3)	438	133	107	73	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25110	染色棉帆布	81.5	78	18×2 (32s/2)	27.8×3 (21s/3)	462	141	113	79	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25111	染色棉帆布	80	77	27.8×2 (21s/2)	27.8×3 (21s/3)	332	107	113	57	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25112	染色棉帆布	80	77	14×2 (42s/2)	27.8×3 (21s/3)	426	148	85		15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8
25113	染色棉帆布	81	78	27.8×2 (21s/2)	27.8×2 (21s/2)	237	188	81	65	15—3	11—3	$\frac{1+1}{1}$	8

注 1. 本表取自GB2908.1—82。
2. 编号的第一位数字表示加工类别：1—漂白（包括经漂白的染色品种）；2—染色（包括丝光、本光、生坯染色品种），丝光染色品种，标准规定幅宽加工系数为0.95，但不另列表，按成品幅宽递减1cm来掌握。
1 kgf=9.80665N。

表 1-1-30 鞋用棉帆布规格（原色部分）

编号	品名	幅宽 (cm)	纱支数		密度，根/10cm		断裂强度 kgf/5×20cm		断裂伸长率，%		1m² 去边干燥重量 g	公定回潮率 %	总经根数	
			经纱	纬纱	经纱	纬纱	经向	纬向	经向	纬向			总经	边经
5101	鞋面帆布	83.8±1	21s/3+3	21s/4	276±2%	102±2.5%	153	75	28±4	10±3	352±4%	8	2308	8
5102	鞋面帆布	86.4±1	21s/3+3	21s/4	299±2%	98±2.5%	177	68	28±4	10±3	372±4%	8	2580	8
5103	鞋面帆布	83.8±1	32s/2+2	21s/3	425±2%	112±2.5%	114	76	29±4	10±3	280±4%	8	3564	
5104	鞋面帆布	83.8±1	42s/2+2	21s/3	433±2%	142±2.5%	94	76	29±4	10±3	240±4%	8	3632	
5105	鞋面帆布	81.3±1	21s/2	21s/2	230±2%	200±2.5%	80	68	28±4	10±3	247±4%	8	1870	
5201	鞋里布	82.5±1	21s/2	21s/2	201±2%	161±2.5%	66	52	23±4	10±3	203±4%	8	1658	
5202	鞋里布	83.8±1	21s/2	21s/2	201±2%	161±2.5%	66	52	23±4	10±3	203±4%	8	1682	
5203	鞋里布	82.5±1	21s/2	21s/2	220±2%	173±2.5%	74	57	24±4	10±3	225±4%	8	1812	
5204	鞋里布	77.5±1	21s/2	21s/2	194±2%	162±2.5%	62	52	23±4	10±3	199±4%	8	1500	

注 1. 本表取自GB2908.1—82。 2. 编号5203原色棉帆布为底布用布。

表 1-1-31 胶面鞋针织棉毛布规格表

名称	幅宽	原纱	支数	名称	幅宽	原纱	支数
棉毛布	710针36cm/14in	21s/2	32s/2	棉毛布	900针46cm/18in	21s/2	32s/2
棉毛布	760针38cm/15in	21s/2	32s/2	棉毛布	960针48cm/19in	21s/2	32s/2
棉毛布	810针41cm/16in	21s/2	32s/2	棉毛布	1020针51cm/20in	21s/2	32s/2
棉毛布	840针43cm/17in	21s/2	32s/2	棉毛布	1080针53cm/21in	21s/2	32s/2

表 1-1-32 鞋用编织带规格表

项目 / 产品名称	经线 公制号数(英制支数)	经线 头份(根)	纬线(双纬) 公制号数(英制支数)	纬线(双纬) 密度(根/cm)	长度，m	重量50m/件 g(两)
有楦产品						
1.3cm特白鞋口带	28×2特白(21s/2)	36	14×2特白(42s/2)	18	50	170(3.4)
1.3cm颜色鞋口带	28×2 (21s/2)	36	14×2 (42s/2)		100	
2.2cm护跟带	28×4 (21s/4)	68	28×2 (21s/2)	10 (单纬)	100	1125(22.5)
无楦产品						
1.3cm颜色鞋口带	28×2 (21s/2)	36	14×2 (42s/2)	18	100	280(5.6)
1.6mm特白鞋边带	28×2 (21s/2)	48	28×2 (21s/2)	19	50	240(4.8)
1.9mm特白鞋边带	28×2 (21s/2)	54	28×2 (21s/2)	19	50	300(6)

表 1-1-33 鞋带长度规格表

鞋带长度，cm	原纱支数/股×根数	拉伸强度，N(kgf)	伸长率，%
45±5	21s/2×32	235(24)	16
50±5	21s/2×32	235(24)	16
	21s/2×40	235(24)	16
55±5	21s/2×32	235(24)	16
60±5	21s/2×40	235(24)	16
80±5	21s/2×40	235(24)	16
90±5	21s/2×40	235(24)	16
100±5	21s/2×40	245(25)	18.3

表 1-1-34 常用缝线规格表

品名	原纱支数	单线强力 N/m(gf/50cm)	捻度(参考),捻/10cm 初捻	捻度(参考),捻/10cm 复捻	捻向
棉蜡光线	32^s/2×3	37.27(1900)	100～104	48～52	ZSZ
棉蜡光线	42^s/2×3	30.99(1580)	106～110	50～54	ZSZ
棉蜡光线	60^s/2×3	22.16(1130)	108～112	52～56	ZSZ
维纶线	20^s/2	28.64(1460)			
维纶线	20^s/2	41.19(2100)			
维纶线	37^s/3	20.59(1050)			
维纶线	37^s/5	43.15(2200)			
锦纶线	35^s/3	54.92(2800)			
锦纶线	65^s/3	33.34(1700)			
锦纶线	75^s/3	27.46(1400)			
涤纶线	20^s/3	55.31(2820)			
涤纶线	40^s/3	23.54(1200)			

据鞋的品种或成鞋工艺的需要选用。

1. 汽油浆和胶乳浆

汽油胶浆是一种比较成熟的面里布贴合胶粘剂，近年来虽然在许多产品上已被胶乳浆所取代，但是由于它的粘性及稳定性好，干燥快，故在一些产品上仍被广泛使用。

胶乳浆直接用天然胶乳配制而成，简化了胶浆的制造工艺。由于它不使用汽油，降低了环境污染，目前使用比较广泛，贴合效果良好。

汽油浆和胶乳浆由于弹性好、伸长大、粘合力强，所以鞋帮挺括，不易变形和脱层，但成本高，鞋帮透气性能差。

2. 聚乙烯醇和面粉浆

聚乙烯醇和面粉浆弹性小，伸长小，不脱层，透气性好，但浆的浓度与上浆量必须适宜，否则会出现粘合能力不强和脱层的问题。

随着新的鞋面材料的不断出现，胶鞋面里布的贴合工艺也随之发生了变化。如一些伸缩性很大的鞋里材料和一些组织较稀、较薄的化纤面材，就很难在传统的刮浆机上进行刮浆贴合。所以，采用象聚氨酯一类的胶粘剂并进行喷浆贴合的工艺也就逐渐被采纳。面里布采用喷浆的贴合工艺，虽然成本较高，但是贴合后的帮面布具有良好的透气性。

为了提高帮面布贴合后的透气性，目前还有一些产品开始采用热熔胶为胶粘剂的贴合方式。如高压聚乙烯经过一定加工后，呈点状或粉状均匀地涂布在鞋面布或鞋里布上，然后使鞋面鞋里复合并加压即成。由于热熔胶是呈粉点式或撒粉式均匀地涂于帮材上，所以，帮材既挺括又透气，对胶鞋的卫生性有很大的好处。

（二）刮浆合布机

目前国内大多采用鼓式蒸汽干燥刮浆合布机。刮浆合布机由于其装置的不同，对棉帆布的收缩率也有很大的影响，现有以下两种刮布装置。

1. 带刮布缠轴的装置

带刮布缠轴装置的刮浆机对合布的拉伸较紧，棉布的回缩性比较大，而且把棉帆布拉窄，使经向纱支变成垂直，而纬向纱支变成曲线。

2. 带自动落布的装置

带自动落布装置的刮浆机合布后的棉帆布是自然向前引伸的，回缩率较小，而经向与纬向纱支都呈曲线，伸长收缩和回潮率都比较好。

（三）面里布刮浆合布工艺及注意事项

（1）拣布　鞋面布经拆包检验，如发现色差和次布等质量问题应及时挑出，同时根据生产计划配好面里布的数量。

（2）接布　接布时要注意不得接反、接歪、接宽。

（3）刮浆合布　刮浆合布时要注意安全，特别是刮汽油胶浆时要严防火灾。面里布二边要对齐。注意刮刀高低的标准，放浆要均匀，防止渗浆。如果刮刀高低不标准，上浆量也必定不均匀，对棉帆布的收缩也有很大的影响，会造成帆布软硬不一。

（4）干燥　干燥温度应符合工艺要求，蒸汽不足会使棉帆布干燥缓慢，容易起皱、脱层。干燥筒表面温度一致，干燥筒的蒸汽压力一般控制在0.54～0.64MPa（5.5～6.5kgf/cm²），刮浆干燥线速度为5～7m/min。刮汽油浆时可适当降低温度，增加干燥时间。

（5）收缩　刮浆机拉力较大，干燥后应让其在刮布机上进行一定时间的收缩、散热。

（6）卷布　以缠轴将刮好浆的面里布卷起，或者让其自动落布。

（7）停放　由于刮布机拉力大，要留有充分的时间提供停放预缩，鞋帮布一般停放2～3天，中底布一般停放1～2天。

三、帮面部件裁切

（一）裁切方法

鞋帮帮片部件的裁切可采用以下几种操作方法。

1．裁断机刀模冲切

刀模冲切法即将鞋帮的各部件样板加工成各种可供裁断机冲切的刀模。刀模的高度要有统一的规定，以便套裁排料时操作简便。

采用裁断机刀模冲切的方法，帮片大小基本符合样板，但冲切层数不能太多（一般帆布帮片为4～8层，中底布为8～10层，PVC人造革部件为8层），要视材料的厚度、滑动等情况而定。层数过多会影响帮片或部件尺寸的准确。该方法适于大批量的投产，生产效率高，但单耗也较高，利用率低。

2．缝纫机改装裁切和电剪裁切

缝纫机改装裁切是将缝纫机的针杆改装成一把薄刀，利用针杆上下的高速移动来裁切鞋帮部件。

缝纫机裁切和电剪裁切是采用多匹多层的套裁法，其特点是单耗低，材料利用率高，成本低，但效率也低，质量较差。该法适用于新产品的中批量投产，投产快，可节省时间。

3．手工刀剪

手工刀剪适用于新产品试制或小批量试产。其材料利用率很高，单耗低，但是工作效率低，劳动强度大，质量也差。

以上几种裁切方法目前在我国胶鞋行业被较多地采用。这些裁切方法都有共同的缺点：劳动生产率较低；手工辅助操作工序（更换刀模、移动材料、取出裁好的部件、部件配套、排除边脚料等）的比重较大；劳动生产率和裁好的部件质量均取决于操作工人的熟练程度。只有实行综合的自动裁切过程才能排除上述缺点。综合自动裁切包括：自动选定最佳裁切方

案；自动裁切；自动供料；自动卸出裁好的部件等。

目前，国外已出现不少新型的裁断机，如冲程和压力由电压表控制，能让工人双手操作的悬臂式；可自动调节冲刀高度和冲程，附有自动强制润滑系统的摆动梁式，带后退式冲切头的；附装8把不同鞋号冲刀，自动进料、自动卸落工件的冲切机等。同时，电子计算机在冲切样板的存贮、面积计算、排刀、冲切、压力等程序控制方面也被广泛应用，它能快速、精确地测量样板面积，监视冲切机操作，使冲切时的边角料、副次品率减少到最小。此外，激光、高压水束、高频电流等先进的裁切技术也正在逐步推行之中。

（二）套裁方法

鞋帮部件的套裁方法有两种：一种是平行排刀法，另一种是梯形排刀法。

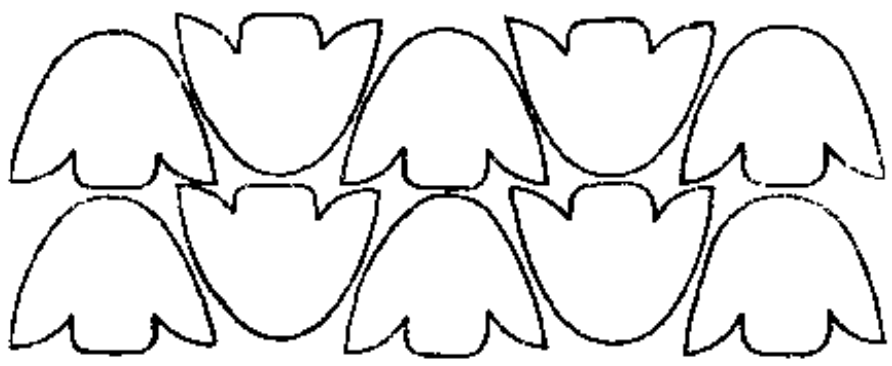


图 1-1-59 解放鞋前帮平行排刀法

1. 平行排刀法

平行排刀法操作简便，但排刀不紧密，边角料多，成本高，浪费大，材料利用率低。见图1-1-59。

2. 梯形排刀法

梯形排刀法排刀紧密，有效使用面积大，布的利用率高，成本单耗低，但布的回拉困难。见图1-1-60。

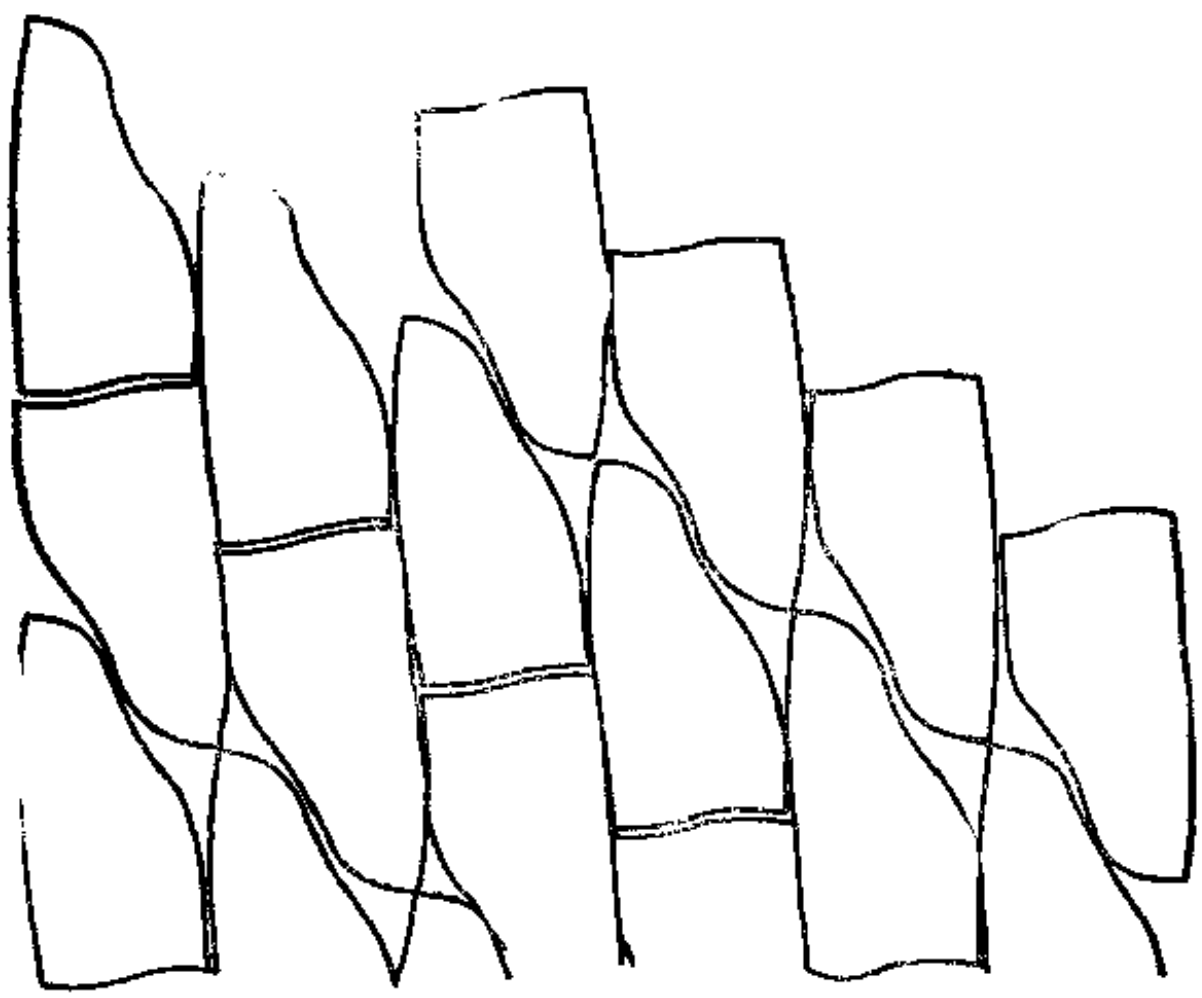


图 1-1-60 球鞋后帮梯形排刀法

鞋帮部件套裁的恰当与否，直接影响产品的成本，但鞋帮部件的设计更影响部件的套裁。因此设计鞋帮时在首先考虑产品的造型美观、款式大方、穿着舒适的情况下，还要兼顾考虑鞋帮部件的合理套裁，以取得最佳的套裁效果，从而达到节约材料、降低成本、收到效益的目的。

（三）裁切工艺及注意事项

（1）叠布　合布后的帮面材料，经过停放收缩后，用人工或展布机进行叠布。将布叠成数层，要铺平叠齐，不能有歪斜和打皱，有接头时要剪开，防止松紧不一。层数不宜过多，一般鞋面布为4～8层；中底布为8～10层；其它部件可为8层左右。否则会发生上层大、下层小，使裁切尺寸不够准确，也可能导致裁线过宽，而降低棉布利用率。

（2）划线　根据帮样设计的样板在布上划线。划线是决定鞋帮材料利用率的关键，是合理套裁、降低成本的有效措施。

（3）裁切

①　根据不同品种或部件，分别确定裁切和套裁方法。

②　裁切鞋帮和中底布时一定要顺径向裁断，帮套在鞋楦上大体呈径向伸长，纬向收缩，这样布料径向密度大，强力高，伸长率也高。

（4）拣片打印　裁切的部件要经过检验，若与样板公差太小或公差太大，等于改变了样板，势必造成帮不服楦。一般帮片和中底布与样板的公差不可超过1mm。在剔除缺边、跳线、歪斜帮片的同时分别盖章打印，分清鞋号。

（四）口条布的裁切与加工

（1）验布　口条布一般采用21'/1×21'/1漂白或漂染细布。

（2）叠布开布　在开布台上将细布叠成多层，用电剪按与布边成45°角左右的斜线裁剪。布边长度一般控制在125mm左右。

（3）缝接烫边　将裁切后的每块细布边与边对接缝牢，然后分开缝脚，向两边烫平。

（4）折布压布　根据裁断机的规格将布按一定宽度（一般为70cm）折成多层，然后加压使之平服。

（5）剩布接头　根据不同的口条规格分别在切纸机上裁切成条，再将二条口条布的两端分别缝接，并烫平接缝处的缝脚。

（6）烫边　将缝接好的口条放入烫边机中连续烫边定型。

四、鞋帮部件的印色和烫压

目前在鞋帮制作中已较多地移植了其它行业的一些生产工艺，如鞋帮部件上的印色、烫塑等。

（一）印色

胶鞋的印色源于印刷工艺。从工艺来说，印色可分直接印色和间接印色两类，被印物有胶面、织物和人造革等。成批连续的印色，一般由印染厂或印花厂加工，小批量的试产则适合由胶鞋工厂自行设计和印制。

1．直接印色

直接印色是最普遍的一种印色方法，可印于布面鞋鞋面帆布及其它织物部件上，也可印于胶面鞋胶面上，以及印于聚氯乙烯人造革等材料上。直接印色的印制方法有平版筛网印色和辊筒印色两种。

（1）平版筛网印色　平版筛网印色的特点是花型改变周期短，设备、工艺简单，有利于鞋帮部件上花型的不断改变和花色品种的不断增加。平版筛网印色的制版及印刷工艺如下。

①　制版　平版筛网印色，首先制作筛框。筛框的材料可以是木料，也可以是金属。筛

框的木料要求坚硬，不易变形。筛框的尺寸，根据被印鞋帮部件的大小而定，筛网内腔的面积应大于被印鞋帮部件，所留余地供印制时存浆及回刀（刮浆刀）之用。筛网的材料有天然丝绢、化学纤维和金属丝三类。目前国内使用最多的是化学纤维中的尼龙丝网。尼龙丝网对胶浆的透漏性能好，不受一般有机溶剂的影响，耐磨性也较好，不易抽丝。筛网的规格可根据图形的大小，线条的粗细以及被印鞋帮部件的平滑、细致、粗糙以及松稀程度而选择不同的孔径。凡线条粗、色块大、帆布粗的，可选用孔径较大的筛网，反之则用较小的。为使所印图形、花纹、文字清晰，边缘整齐，在不影响印刷的情况下，尽可能选用孔径较小的筛网。但孔径过小，浆料的透漏就较困难，有易堵塞的弊病。常用的筛网规格见表1-1-35。

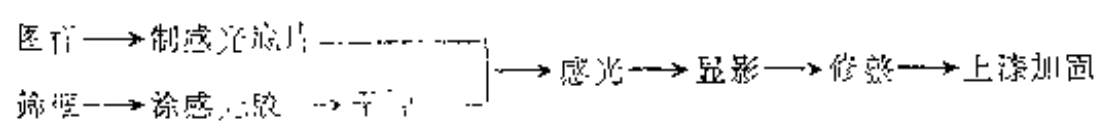
表1-1-35　常用筛网规格

型号		目数	幅宽,cm
GB2014-80	原型号		
jF39	SF38	102	127±2.5
jF42	SF40	107	127±2.5
jF46	SF42 SF45	112～121	127±2.5
jF54	SF50	134	127±2.5
jF58	SF56	150	127±2.5

筛网和筛框之间可用胶粘剂粘合固定，也可用金属钉与纸板条固定。

筛网绷好后，即可制版。印版制作的方法较多，但胶鞋行业中用得较多的是感光法和红撕膜雕刻法二种。感光法适用于线条比较纤细、图案比较复杂的印版，印出图案与原稿一致，不走样，但制作周期较长。红撕膜雕刻法适用于色块较粗、图案简单的印版，工艺简单，依赖手工雕刻。

感光法制版的过程如下：



感光底片制作方法有二种，一是手工描绘，二是照相分色。手工描绘是将聚酯、醋酸纤维素或聚苯乙烯薄片覆在已定稿的图样上，用遮光剂（一般用不易开裂，遮光力强的墨汁）将图样上各种颜色的图像分别描绘出来，每一种颜色描一张，然后重迭起来，检查描绘质量。照相分色是将图样通过装在照相机镜头上的滤色片进行分色，不同的滤色片滤去不同的色光，这样所拍得的是一张分色负片，负片经过翻拍后成正片，方可作感光用的底片。照相分色所取得的花纹比手工描绘的逼真，并且还可复制成无数个同样的图像，因此其质量与功效均比手工描绘高得多。

感光胶是涂在筛网上的一层胶膜，它是用明胶、动物蛋白或聚乙烯醇与重铬酸盐制得的胶液。将其涂在筛网上，待干，将预先制得的感光底片覆在涂感光胶的筛网上，并用海绵板压紧，进行感光。感光可在自然光源下进行，也可在专用的感光机上进行。感光时间的长短，视感光胶的pH值、光源强弱及室温高低而异。感光后立即进行冲洗显影。感光胶经感光后，其水溶性物质转化为不溶性，不易被水冲洗去，而底片黑色遮光部分未经感光，仍保持原来的水溶性，极易冲去，这样经冲洗后，就制得图像部分镂空的筛网印版。

感光胶的配方如下：

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
明胶	16～22g		
干蛋白		5g	
聚乙烯醇		20g	20g
重铬酸铵	1.5g	1.5g	4g
重铬酸钾	3g		4g

硫酸钡	6～8g		4g
柠檬酸	0.5g		
氨水	3～4ml		
水	90ml	200ml	130ml

红撕膜雕刻法制版的过程如下：

图样——→雕刻红撕膜
筛框
——→贴膜——→修整——→上漆加固

红撕膜是一种在透明片基上涂上与片基不相粘合的红色透明薄膜的漆层，将红撕膜覆盖在预先设计好的图样上，用锋利的刻刀将图像雕刻，并除去图像上着色部分的漆膜。红撕膜雕刻完成后，即将漆膜与筛网的外层（即与被印物接触的一面）贴合，然后用药棉蘸取乙酸丁酯在筛网的内层稍加压力揩擦，漆膜微溶后即与筛网粘着，然后将红撕膜的片基小心撕下，刻版就告完成。

红撕膜雕刻法的制版工艺简单，速度快，适合一般鞋帮帮片上的印色。

② 印制　鞋帮部件上的印色，由于印制数量少，花型变化多，故一般都用手工印制。根据被印物的不同，而采用不同材料的台板。在印制织物及人造革时，可以在台板上盖上绒布或其它弹性物，再在这层弹性物上盖上人造革。印制未硫化的胶皮或聚乙烯薄膜时，则可用塑料板做台板。印制时，将被印物放在台板上面，筛框就在被印物上用橡胶刮刀刮动筛框内的印浆，印浆通过筛网的孔眼，漏印出图样或文字。印浆要视被印物质量而选取。目前胶鞋厂大多使用以下三种被印物，即胶面鞋的胶面，布面鞋的帆布和聚氯乙烯薄膜或人造革面。

印于橡胶的胶浆，目前广泛采用合成溶液。印于聚氯乙烯薄膜或人造革的一般用油墨。印于织物的多数使用涂料印浆。涂料印浆由涂料、胶粘剂及印浆介质——乳化浆三个部分组成，有时还另加一些接触剂、消泡剂等助剂，以提高印色质量。

（2）辊筒印色　辊筒印色是在辊筒印色机上进行的。这种印色工艺产量高，质量好，能进行多色套印，但不适宜胶鞋厂自行设计使用。辊筒印色的原理还可用于胶面胶鞋印花，但由于胶面有易伸缩变形的特点，故多套色尚有困难，因此现在除印制自由散花外，规则图案还处于单色印花的阶段。

辊筒印色是连续无限延伸的印色工艺，因此图案设计时要解决纹样连续的问题。要使图案在较大面积上得到统一、均匀、协调的整体效果，必须在排列时注意图案分布均匀、空间处理前后呼应。

2．间接印色

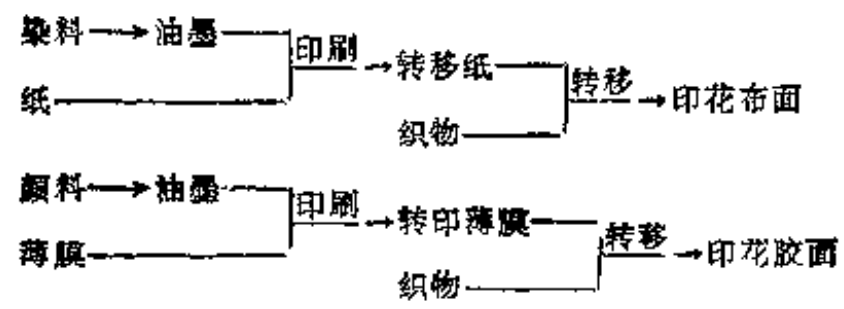
间接印色又称转移印色。转移印色是移用印刷的方法，先将"油墨"印到一种专用的转移纸上，然后将转印纸有油墨的一面与被印物贴合，在一定的温度、压力和溶剂的作用下，使油墨从转印纸上剥离而转印到被印物上去。

油墨是由染料或涂料所制成，适用于转移印色的分散染料，在加温时应具有合适的升华性，对转印纸的亲和力要低，转印时能使染料不因纸张的影响而转移到织物上去。印制转移到胶面上去的油墨，一般以顺丁橡胶与SBS热塑性橡胶作为连接料，再加入颜料和其它助剂按适当比例混合于溶剂，经搅拌、研磨而成。

转印纸上的印色，可以在印刷机上印制，也可采用平版筛网印制。

转印纸可采用仪表记录纸、邮票纸、胶版纸等；用于转印到胶面上去的转移薄膜，可采用厚度为0.025～0.03mm的聚酯薄膜。

转移印色的工艺过程如下：



印色转移用于织物时，用熨斗或烫压机烫压；用于胶面可先在胶面上涂上汽油，然后贴上转印薄膜，加压后撕下聚酯薄膜，图像就能转印在胶面上了。

转移印色的特点是线条细腻，花型逼真，色泽鲜艳，光泽度好，表现力强，设备简单，管理容易；图形可以随设计者的要求，转印在胶鞋的任何一个部位，不象辊筒印色那样受到限制，因此更有利于对胶鞋的装饰和美化。转移印色适用于容易变形的材料上，比如胶面鞋的鞋面在成型过程中必须拉伸，用辊筒印色的图形经拉伸后有些部位的花型严重变形，而转移印色就无此弊病。

（二）烫压

胶鞋鞋帮上的烫压，一般采用电热模压和高频烫压等工艺。

1. 电热模压

电热模压工艺较多地采用在鞋帮踝骨部位的橡胶商标的加工。商标的外形一般为圆形，直径在47mm左右。模具（如图1-1-61）的上模是一块平板，下模是花模，模具的温度由下模内腔中的电热所供给。将未硫化的厚度大小适宜的胶皮填入腔内，并将模腔的外边缘倒成圆形，则硫化后的圆形商标边缘整齐并无余胶溢出成废边，不必再行修饰。

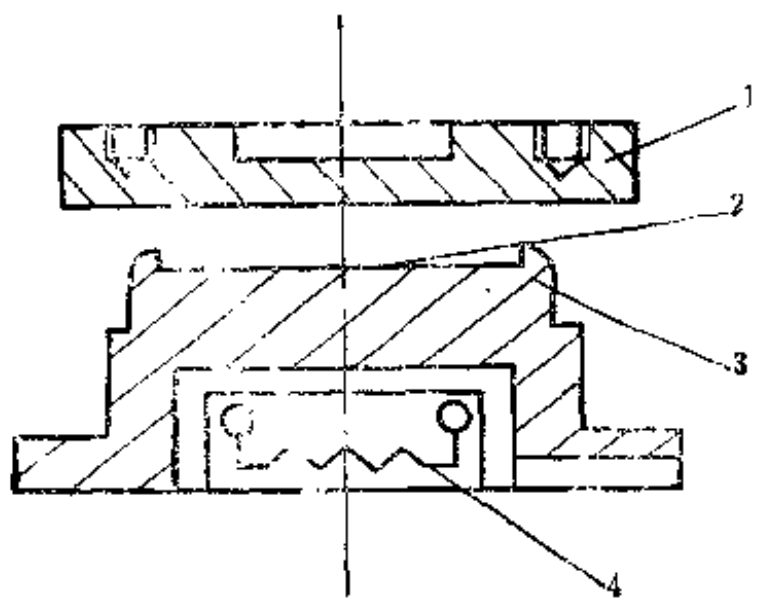


图 1-1-61 鞋帮踝骨部位胶商标模具
1—上模；2—商标阴索文字深0.5mm镀铬；
3—下模；4—电炉

有时将下模做成凹球面，可用海绵胶制得球面商标，富有立体感，其外观及实用性比平面商标更理想。

电热模压有时还可作某些内中底材料上的铝铂烫压。

2. 高频烫压

高频烫压是采用高频焊接机来烫压鞋帮上的图案或商标的一种加工工艺。将彩色聚氯乙烯薄膜放在铺于高频机焊接台上的鞋面帆布上，关闭压合机，接通高频电能和焊接组装部件，然后再关闭高频电能，打开压合机取出焊接完毕的鞋帮，即完成了高频烫压过程。高频烫压的特点是美观光亮，立体感强，表面颜色鲜艳，有光泽。由于塑料价格便宜，能节省橡胶，降低成本。操作简便，效率高。

可用于鞋帮帮面烫压的高频机性能如下：

工作频率：30±5MHz；
输出功率：大于1kW；
消耗电力：约2500VA；
电源电压：单相交流220V，150Hz；
热合厚度：0.5～2mm；
热合速度：0.5～2s；
热合面积：5000mm²以内；
自动控制时间：0.5～10s

高频机在鞋帮烫压方面，技术上还不够成熟，目前还存在着频率准确度和稳定性较差的缺点。另外操作者的位置距离工作电容器太近，处在较强的辐射区之内，对人体健康有一定

影响。这些都有待于通过进一步改善和加强劳动保护措施加以解决。

五、鞋帮部件的缝纫

鞋帮部件的缝纫由于鞋帮品种、材料以及成型工艺的不同，所采用的缝纫设备和缝纫工艺也不相同。

（一）缝纫机的品种

缝纫机的品种很多，胶鞋行业缝帮用的缝纫机绝大部分是专用缝纫机或在专用缝纫机的基础上进行改装的。随着胶鞋产品的更新换代，胶鞋缝帮已逐渐采用了多针、多机、多功能的缝纫机。目前常用的缝纫机有以下几种：

单针平缝机：国产上工牌　GC型；
单针平缝机：日本　DDL-555；
双针平缝机：日本　LH-515；
带刀平缝机：日本　DZ[illegible]-522；
拼缝专用机：日本　LZ-586；
沿口专用机：美国胜家牌108-W-1；
高车沿口机：日本　DEV-570；
打褶机（鞋头）：国产GB型或GC型（改装）；
皮芯机：国产GB型，GA型；
包缝机：国产GN型

目前国内胶鞋的缝帮在较大程度上依靠熟练的工人操作，否则对鞋的成本影响很大。由于缝纫是整个生产中的薄弱环节，所以缝纫工熟练程度差也会在一定程度上阻碍劳动生产力的提高。鞋帮部件采用缝线方法的一个缺点是缝纫机的利用率不高，实际缝纫时间与辅助工作时间几乎差不多。近年来，一些国家的制鞋工作者和机器制造者集中力量改进了现有的缝纫机，并使传统的用线缝法连接部件的设备提高了自动化程度。在缝纫机结构上的改进包括：改用大型梭子增加装线量；附装气动压脚升降装置；装备机内自动润滑系统和防止梭子损坏的元件，采用能在指定位置停针，能均匀调整速度的自动装置；装设拉线、断线机构；余料的去除装置，及向机针下供应部件的机构，在缝纫过程中使部件支持在所需方位的装置等。为了更大地提高劳动生产率，一些国家还开始考虑由电子计算机控制的自动化缝纫机、边缘跟踪缝纫系统以及沿磁线缝纫系统。这些新设备、新技术的推广和应用，必将有效地改变目前整个鞋帮缝纫工序的现状。

（二）鞋帮部件的缝纫

鞋帮部件的缝纫随鞋帮所用材料、鞋的款式以及成型方式的不同而各有差异。缝线的选择也是制帮中的重要工序，劣质的缝线，不仅会损失工时，也会降低产品的质量。

鞋帮部件的缝纫工序会因产品款式的不同而有简有繁，也会因材料的不同而有易有难，在成型工艺中还会因采用缝中底套帮、钳帮以及抽绳捆帮的不同而不同。以解放鞋、旅游鞋和注塑鞋为例，鞋帮缝纫的各工序要求如下。

1. 解放鞋鞋帮缝纫工序及要求

（1）缝针密度　缝帮一般每厘米4～5针；合后帮一般每厘米3～4针；缝中底布一般每厘米3～4针。

（2）合后帮　拼缝时帮片上下对齐，两片帮片不得重叠、歪斜。拼并跟的跳针宽度为5～6mm。

（3）缝护趾布　护趾布应摆在前帮两侧离鞋帮脚4～8mm处。一般缝3～5道针线，第一道线离护趾布周边2～3mm，2～4道线按需要均匀缝纫。

（4）缝衬眼布　衬眼布需与鞋帮两翼对齐，离衬眼布边2～3mm处缝一道线。

（5）缝沿口布条　前帮离帮舌凹腰两侧上口15～20mm，后帮离帮脚15～20mm，沿口条必须包紧鞋帮边。

（6）缝包跟带　包跟带下端需与后帮片平齐，中间要对准拼缝，上端向里折进，将沿口条包紧。缝线一般为4道，在距离包跟带两侧边1.5～2mm处缝一道线，中间均匀缝两道，上口缝一道横线与沿口条缝线重合。

（7）缝内后跟（皮）　内后跟皮中间要对准后帮拼缝，下脚需与帮脚平齐，两边不得歪斜。缝线一般为2道，第一道线离内后跟皮边2～3mm，第二道线离第一道线8～10mm。

（8）前后帮缝合　第一道线离前帮两腮边9～11mm，第二道线离口布边1～1.5mm，前后帮封口处一般打回针三道。

（9）冲眼上眼　用200号鞋眼，一般冲洞直径为3.8mm，鞋眼必须打紧，不得有松动、发毛、起痕等现象。

（10）缝中底布　中底布与帮边的缝边距离一般为3～4mm，松紧应适当。

解放鞋是缝中底套帮热硫化成型的代表产品，这类鞋帮的缝纫在各胶鞋厂已形成较大规模的生产能力，工艺也比较成熟。

2．旅游鞋鞋帮缝纫工序及要求

（1）缝针密度　缝帮一般每2.5厘米9～11针，缝边距离一般在1.5～2cm之间。

（2）缝补强装饰件　将装饰件对准划线或定位点，不使装饰件歪斜。

（3）拼缝后跟　二片鞋帮上下口对齐，不能有高低，防止重叠，拼缝的跳针宽度为5～6针，针痕每2.5厘米8～9针。

（4）缝后跟条　在拼跟里侧缝后跟条，后跟条必须对正并遮盖拼缝线。

（5）缝后口皮　将后口皮下端缺口对准拼缝处。

（6）缝腕口条　把腕口条的中间缺口对准拼缝中心，缝上一条上口线；将海绵衬放在鞋口上，翻转腕口条；翻转处要饱满、圆滑，不打摺。然后按势缝制腕口条下口线，缝线时要注意两边对称。

（7）缝外后跟　外后跟缺口要对准后口皮的中心，两边与鞋帮平行。缝线二道，第二道与第一道之间相距3～4mm。缝纫时要使外后跟与鞋帮成拱形，并互相吻合。

（8）拼缝前帮　要求与拼缝后跟相同。

（9）缝外包头　先将外包头与鞋帮定位或根据划线缝纫。缝纫时要注意外包头与鞋帮的平整，不可使鞋帮打摺。缝线二道，要求同缝外后跟。

（10）缝鞋眼衬　装鞋眼衬时一定要对准鞋帮中心，不可偏斜。先缝一周，再在口门处压一道，二道之间相距3～4mm。

（11）缝垫舌海绵衬及装鞋舌　鞋舌要求放端正，不能有高低和歪斜，鞋舌上口边缘要长出鞋帮8～10mm。

（12）打鞋眼　鞋眼洞打在鞋眼衬中间，不得歪斜，眼洞直径为4mm。

健身鞋　般采用猪绒皮革或尼龙复合等为帮面材料，以冷粘钳帮的工艺成型。由于材料的改变以及这类鞋帮的做帮工序较多，所以目前胶鞋厂采用得比较少，较多采用的是帆布鞋帮经热硫化的成型工艺。

3．注塑鞋鞋帮的缝纫要求

注塑鞋由于采用热塑性材料注塑，它的缝帮除了缝中底套帮的形式外，更多地采用以包缝机埋绳包缝鞋帮帮脚的缝纫工序，因此缝纫时要求埋绳定位准确，包缝线不得缝住埋入的抽帮绳即可。

（金才能）

第四节　布面胶鞋的制造

近年来，随着人民生活水平的不断提高，对布面胶鞋的需求量也日益增加，品种也有较大的发展，有运动鞋、旅游鞋、便鞋、劳动防护用鞋等品种。布面胶鞋的帮面材料由传统的帆布发展到现在的尼龙绸、尼龙海绵、植绒布、涤纶织物等，底部材料采用了橡塑并用、聚氨酯、微孔底、透明底，使成鞋轻便美观，透气性好，穿着舒适，富有弹性。

布面胶鞋由于晴雨两用，经久耐磨，价廉物美，一直受到广大消费者欢迎。本章节着重介绍热硫化布面胶鞋的制造。

一、胶料配方设计

胶料配方设计是橡胶制品工业中重要环节之一，配方设计是否合理直接关系到制品的质量和使用性能。胶鞋配方设计应以提高全鞋穿用寿命为目的，以帮底配合为原则，合理使用原材料。

（一）配方整体设计

胶鞋为多部件制品，组成胶鞋部件的数量及各部件的规格要求，则视其穿用对象和使用要求而定。因此，在进行胶鞋的各部件胶料配方设计时，除了考虑各部件在使用时所承受的作用力外，还应考虑到胶鞋各部件之间的关系，达到相互配合，以提高全鞋的穿用寿命。为此应做到以下几点。

（1）根据各品种、各部件的共同性能要求（如良好的耐老化性能，一定的强伸性能等）和各部件不同的特性（如围条要求耐屈挠，大底要求耐磨耗，海绵中底要求富有弹性等）进行综合设计。

（2）各部件的实际使用期限应尽量达到一致，以免因某一部件的早期破损而使全鞋丧失使用价值。

（3）各部件胶料的硫化速度要相互配合，以免因某一部件胶料硫化速度的不协调而影响相邻部件。例如：为防止海绵中底起发时造成大底凸起，海绵中底的硫化速度应接近大底；若大底的硫化速度快于围条的硫化速度太多，则会造成围条拉开；胶浆层由于较薄，且与鞋楦贴近，硫化速度应慢些。若胶浆硫化速度快于围条，则会降低围条与织物间的附着力，过慢则造成围条弹开；内外围条的硫化速度则应接近。但各部件胶料的正硫化点则应基本做到在同一时间内达到。

（4）海绵中底的硫化速度应与发孔速度相配合。硫化速度过慢则孔径大，海绵容易塌瘪，造成弹性不良。硫化速度过快则起发不足，海绵缺乏弹性。

（5）胶鞋的成型目前尚以贴合法为主，由于设备条件与各地气候的差异，配方设计时必须根据各地的具体条件，充分考虑到上述各方面的因素，以达到配方性能与工艺操作之间的平衡。

（二）胶料部件含胶率

胶料部件含胶率，应根据胶鞋的用途、穿用对象、穿用条件和使用特点、物理机械性能标准以及节约的原则来确定。以模压高帮球鞋和解放鞋为例，一般胶料部件含胶率见表1-1-36。

表 1-1-36 胶鞋胶料一般含胶率

单位：重量%

胶料名称		品种		胶料名称		品种	
		模压高帮球鞋	解放鞋			模压高帮球鞋	解放鞋
大底		45～65	30～40	操作汽油浆		75～85	75左右
硬中底		6以下		合布浆	汽油浆	45左右	45左右
海绵中底	一次硫化		5～10		胶乳浆	55～60	43左右
	二次硫化	40左右		内头皮汽油浆		45～60	45～60
围条	内	50		中底布	汽油浆	45左右	45左右
	外	45	45～50		胶乳浆	40左右	40左右
外包头		40～45	38左右	围条	汽油浆	75	75
内包头		25～30	25左右		胶乳浆		45左右
里后跟		30～35	25左右	后跟帮胶乳浆		35～40	35～40
大梗子		35～38	38左右				

（三）主要部件胶料配方设计

1．大底

鞋底是胶鞋的主要组成部分，它承担着频繁的弯曲和磨损，同时大底还具有防滑防刺作用，因此，设计时应根据这些要求使大底耐磨耗并具有一定弹性及耐屈挠性。大底配方设计应注意以下几点。

（1）生胶　可使用天然橡胶，一般使用品级胶如4号烟片胶、SMR20标准胶、国产颗粒胶或掺用部分绉片胶，也可用合成橡胶如丁苯橡胶、顺丁橡胶等并用；要求耐油的使用丁腈橡胶或与氯丁橡胶并用。

（2）再生胶　胎面再生胶、套鞋再生胶和球鞋再生胶等均可用于胶鞋大底，其橡胶烃含量分别按45%、33%、35%计算。根据橡胶烃的含量，适当调整配方中的硫黄用量。浅色鞋底一般不使用再生胶。

（3）硫化促进剂　选择能赋予胶料以良好物理性能、硫化平坦线长、防焦烧性好及不污染、不变色、不喷出的促进剂。常用的为促进剂M、DM与D并用。促进剂M+DM与D之比一般为65:35；促进剂M或DM与D之比一般为6:4左右。在白色胶料中促进剂D有污染变色现象，使用时用量不宜太多。在使用多量高耐磨炉黑时，因胶料易于焦烧，可使用次磺酰胺类促进剂如促进剂CZ、NOBS、DIBS等后效性促进剂，促进剂CZ用量一般为M或DM的2/3左右。

（4）补强剂　应选择能赋予胶料以良好强伸性能、耐磨性和弹性及工艺性能的品种。

黑色大底一般使用高耐磨炉黑或硬质炭黑，用量一般相当于生胶用量的60%左右。并用丁苯橡胶时，可按并用比例适当增加炭黑用量。炭黑吸油值高，丙酮抽出物小，则胶料粘性差，伸长与耐屈挠性能下降，成品硬度增大。炭黑pH值在4以下时，有显著迟延硫化作用宜考虑采用碱性促进剂，并适当加快胶料的硫化速度。为改善黑色大底加工工艺性能，可适当提高机油、工业脂等软化剂用量。

浅色大底应使用无污染性补强剂，一般可使用白炭黑、陶土。在白色补强剂中，白炭黑

和陶土都有较好的补强性能，主要特点是强力高，伸长大，耐磨性好，在胶鞋生产中已广泛使用。白炭黑和陶土的表面结构及其性质决定了它们对胶料中的促进剂有较强的吸附作用，因而有迟延硫化效果。在大量使用白炭黑和陶土进行补强时，应注意调整胶料硫化速度。配方中应选用促进剂M和DM或者M和CZ并配用少量的促进剂D，使用促进剂D时，应注意到白炭黑和陶土中DPG吸附率的作用会减弱胶料的硫化速度，因此，不能作为主促进剂使用。

（5）软化剂　选用能赋予胶料以良好的物理机械性能，特别是耐老化性能的品种。工艺性能方面要求有良好的粘性和柔软性，并不影响胶料光泽，污染性及挥发性要小。

根据配方要求，软化剂可一种或数种并用，用量一般按可塑度要求及所用的补强剂和填充剂品种与用量来决定。例如含胶率为35%（重量），天然橡胶和合成橡胶用量（丁苯橡胶和顺丁橡胶）各半并用的大底配方，若使用50份再生胶，混炼胶可塑度要求为0.45~0.55时，则软化剂与填充剂应大体上保持如下比例（以生胶100计）：

原材料（重量份）		软化剂加入量（重量份）
补强炭黑	10	3.5～4.5
陶土	10	0.8～1.5
丁苯橡胶	10	1～1.5

常用软化剂有古马隆树脂、工业脂、机油、三线油、萜烯树脂、RX-80二甲苯树脂和锭子油等。软化剂对胶料的硫化速度一般均有影响，可根据使用量适当调整。

固体古马隆树脂兼具补强作用，与机油、工业脂、锭子油等比较，除软化能力较差，使胶料硬度稍高外，各项性能均较其它软化剂优越，其用量一般相当于液体软化剂的70%左右。掺用合成橡胶（丁苯橡胶和顺丁橡胶）的大底胶料中，固体古马隆用量一般为10～15份；浅色大底中其用量应在5份以下，以防变色。RX-80二甲苯树脂或萜烯树脂有较好的粘性，掺用5～10份会使大底粘性明显提高，并可改善加工性能，煤焦油和松焦油对浅色大底有污染变色影响，故不宜使用。

（6）其它配合剂　硫黄用量一般为2份左右，根据丁苯橡胶、顺丁橡胶用量的增加应适当减少，氧化锌用量为3～5份，防老剂用量为1～1.5份，硬脂酸用量为1～3份。

2．围条及外包头

围条的作用是粘合大底与鞋帮，并防止鞋帮与起伏不平的地面摩擦而损伤，在穿用过程中两腿处的围条因承受频繁的弯曲易产生应力集中，另外还会因日光空气热氧化作用而造成老化，因此要求胶料具有良好的耐弯曲、耐疲劳和耐老化性能，其配方设计要求如下。

（1）生胶　应选用强伸性能好、杂质少的天然橡胶。一般使用1～3号胶，如用4～5号胶要进行洗胶，生产色彩鲜艳的产品应考虑选择浅色胶片。为改善围条包头的出型工艺，一般掺用5%左右合成橡胶（丁苯橡胶、顺丁橡胶）以提高围条耐弯曲性和耐老化性能，使出型半制品花纹清晰。

（2）硫化促进剂　通常以促进剂M、DM与D并用，总用量一般为1.3～1.5份，其中促进剂D用量不宜过多，否则会引起白色制品变色，并影响制品的耐老化性能。

（3）防老剂　要求选用耐屈挠、耐老化及不变色的品种。对于黑色围条和包头，一般使用防老剂D或RD，用量不大于1份。也可与防老剂A、4010及H并用，防老剂4010有助于耐老化和耐屈挠性能的提高，用量一般不超过0.5份，防老剂H（1,4-二苯基对苯二胺）的耐空气和日光老化性能均比防老剂D好，用量一般不超过0.3份。浅色围条一般使用防老剂MB和SP，但应注意，促进剂M对防老剂MB的防老化性能有抑制作用，而促进剂D则起促进提高作用，使用时应注意相互间的平衡。也可选用不变色的耐屈挠疲劳、防日光老化的防老剂，

如DOD(4,4′-二羟基联苯胺)。

（4）软化剂　深色围条一般使用固体古马隆树脂、工业脂，浅色围条使用工业脂、凡士林，用量1～3份，不影响胶料光泽，并能延缓氧的扩散，从而起到防老化作用。为提高围条粘性，以加强与鞋帮附着力，可适当用一些RX-80二甲苯树脂或萜烯树脂。

（5）着色剂　选用着色力强、色泽鲜艳、耐高温、耐蒸汽、不变色、耐日光老化及无栖移现象和非水溶性的品种。为了使颜色鲜艳，并赋予胶料以良好的强伸性能和耐屈挠疲劳性能，可使用5～20份钛白粉或锌钡白。

（6）填充剂　选择能赋予胶料较大伸长率和良好耐弯曲疲劳性的填充剂，一般多用碳酸钙、白艳华，还可以碳酸钙与浅色陶土并用，以提高围条耐屈挠性能和加工性能，锌钡白是很好的白色着色剂，具有一定的补强性能，既能使胶料颜色鲜艳又能提高胶料的物理性能。

3．大梗子

大梗子在鞋帮的前下侧面与底的接壤处，具有防外物冲撞和防撕裂作用，要求耐屈挠、耐撕裂并具有较高的弹性，配方设计及原材料选择等可参照围条及包头。

4．里后跟

里后跟起加固鞋后帮的作用，防止倒帮和折断，在穿用过程中，它受到一定的磨损和弯曲，因此要求具有一定的耐磨、耐屈挠性能。在里后跟的配方中，生胶一般使用绉片胶、马来西亚标准胶或掺用部分丁苯橡胶和再生胶，使用部分半补强炉黑、高耐磨炉黑和陶土作补强剂，以提高其使用性能。

5．硬中底

硬中底要求控制一定的硬度和挺性，既有强力，又有良好的耐弯曲性能。在配方设计中，一般使用低级天然橡胶或掺用部分丁苯橡胶，再生胶用量为生胶的8～10倍，促进剂多选用M与D并用，并用比为2:1～1:1。填充剂采用重质碳酸钙和轻质碳酸钙或与陶土并用。设计全再生胶中底时，为保证使用质量，中底中的有效橡胶含量应不低于17%。

6．海绵中底

胶鞋穿用过程中，由于海绵的缓冲作用，能降低大底在使用过程中的磨损，并使穿着舒适，因此要求海绵中底有较好的柔软性、较持久的弹性、耐压缩变形性及耐老化性能。一般使用低级天然橡胶或与丁苯橡胶、顺丁橡胶并用。天然橡胶可塑度一般掌握在0.6左右，以利于发孔，并在发孔膨胀时赋予海绵胶一定的强力。所用的再生胶要求有一定的强伸性能和较好的柔软性，通常使用海绵专用再生胶如套球鞋再生胶或与车胎再生胶并用，用量原则是使橡胶烃有效含量保持在30%左右。例如10%海绵中底配方，再生胶用量为生胶的6.5倍；5%含胶率配方，再生胶用量为生胶的13～15倍。在硫化促进剂方面，注意选择硫化诱导期较长而又能及时达到正硫化的促进剂体系，一般使用M+DM+D与DM+M+TMTD等三组分并用体系。发孔剂常用的为发孔剂H、小苏打和明矾三者并用。由于明矾易结团，分散困难，影响发泡质量，并有腐蚀纤维等缺点，近年来已不再使用，多采用N型发孔剂，并减少发孔剂H用量，以提高海绵质量。一般有机发孔剂大多分解出氮，产生闭孔结构，使海绵胶孔小而均匀，闭孔结构具有良好的弹性、耐压缩变形、耐老化和缓冲性能。无机发孔剂产生的二氧化碳和氨气在橡胶中因溶解度较高，生成开孔结构。一次硫化海绵中底大多是混合结构。氧化锌既能增加促进剂活性、减少促进剂用量和缩短硫化时间，又能提高硫化胶的硫化度，在使用大量再生胶的情况下可减少用量，一般为3～5份。硬脂酸除作活性剂外，还有降低发孔

剂H的起发温度、防止混炼时粘辊的作用。软化剂一般使用工业脂、机油等，采用黑油膏对提高海绵中底弹性和起发有利，但黑油膏质量波动时，对海绵起发强力和老化性能均有一定影响。

由于海绵中底橡胶表面积大，和氧的接触机会多，而且配方中软化剂量较大，因此，容易造成老化发粘，所以防老剂用量应适当增加，一般使用防老剂RD。陶土用作填充剂，对改善孔眼结构和柔软性有一定作用。

7．胶浆配方设计

在胶鞋生产中，为使胶料与织物或胶料之间粘合牢固，必须在粘合部件的粘合面涂刷胶浆，其粘合牢度取决于胶浆的配方（含胶率、硫化体系、配合剂的选择等），工艺稳定性（机械稳定性和化学稳定性）、分散均匀性，工艺操作方法及被粘材料的性质。

目前使用的胶浆有天然胶浆（汽油胶浆或胶乳浆）和氯丁胶浆。天然胶浆一般用于加热粘合（未硫化胶与织物、皮革、半硫化胶的粘合），氯丁胶浆大多用于冷粘，一般与三异氰酸酯、四异氰酸酯（如国产7900胶粘剂）或联邦德国Desmodnr RF（硫化磷酸-3-对异氰酸根络苯酯）并用，其中RF胶粘剂色泽浅、无污染，适用于胶粘浅色制品，作为氯丁橡胶三异氰酸酯等胶粘剂，常用于硫化胶与皮革/织物的常温粘合（或冷粘合）。

汽油胶浆是一种比较成熟的传统溶剂型胶粘剂。近年来，虽然在许多部件的粘合中已逐步被胶乳胶浆所代替，但由于它的粘性及稳定性好，干燥快，故在许多产品中仍被广泛使用。汽油胶浆所用的天然橡胶一般选用1～2号烟片胶，生胶可塑度在0.6以上。硫化促进体系基本与围条相同，为增加胶浆的粘性和初粘性，常以松香、RX-80二甲苯树脂或萜烯树脂作增粘剂，该类树脂对胶料均有迟延硫化作用，用量不宜过多。

胶乳浆在胶鞋中的应用起始于60年代，是胶鞋粘合工艺上的一大进步，它的特点是直接用天然胶乳配制胶浆，因而简化了胶浆的制造工艺，节约了汽油，又使车间的有害气体大为减少，目前已被广泛采用，效果良好。天然胶乳的干胶含量均以总固体含量表示。

胶乳浆的硫化促进剂采取促进剂DM与TMTD两者并用，能使胶乳具有优良的防老化作用，不变色、不污染，硫化曲线平坦。促进剂TMTD与DM并用时，用量为干胶的0.7～1%。以硫黄作硫化剂能使胶乳中橡胶起交联作用，用量一般为干胶2%以下。氧化剂作助促进剂，能提高硫化速度，改善工艺性能。由于胶浆层较薄，可借助胶料中硫化促进剂在硫化过程中的迁移作用而使其硫化，故有的胶乳浆配方中不加入上述配合剂，使胶乳浆具有更好的工艺稳定性，但胶料中的硫化促进系统应比原配方稍为加强。胶乳浆中常用的防老剂有防老剂MB、防老剂DNP及防老剂RD等。为了保证胶乳浆的稳定，可在配方中加入平平加、干酪素、氢氧化钾等，并使其成为悬浮体，均匀分散于胶乳浆中。为促进胶乳浆渗入纺织物，可加入渗透剂JFC、拉开粉、扩散剂NF等。

各种制鞋用布织物结构之差异（双织布与一般帆布）及染色过程中不同的处理方法（根据颜料的着色力而定），都会直接影响胶乳浆的渗透力。渗透力过差则影响附着力，渗透力过强则产生透胶。加胶乳浆对双织布的渗透力比对一般帆布要强，渗透剂用量可酌减；而白帆布因经过脱脂及漂白处理，胶乳浆中即使不用渗透剂还是有透浆现象，因此可考虑使用少量增稠剂（如甲基纤维素）。使用黑色帆布作鞋帮时，围条胶浆可采用无硫配合，附着力比较有保证。

氯丁胶浆可用于天然橡胶（或掺用合成橡胶）成型底、EVA橡塑泡沫底、天然面革与皮革底、轻胶底、热塑丁苯橡胶成型等鞋底材料的帮底粘合。其硫化系统采用氧化锌与氧化镁并用，比例是5:4，硫化促进剂一般用促进剂DM（安全性好），也可用促进剂D＋TMTD（硫

化速度快），如用促进剂NA-22则硫化状态较高，但安全性差。在配方中加入萜烯树脂、RX-80二甲苯树脂、2123酚醛树脂，可增加其粘性。

氯丁胶浆作为常温胶粘剂使用时，一般与三异氰酸酯（列可纳）制成氯丁橡胶三异氰酸酯胶粘剂，也可与四异氰酸酯（7900胶粘剂）和RF（硫化磷酸-3-对异氰酸根络苯酚）制成浅色胶粘剂。氯丁橡胶的品种最好选用粘合专用型，如国产240或日本A-90。硫化系统仍采用氧化锌加氧化镁，不用促进剂。防老剂用SP。

（四）专用胶鞋配方设计

布面胶鞋各部件配方是根据日常生活穿用及不同穿着对象的要求而设计的。布面胶鞋包括一般穿用的便鞋、劳动用鞋和文体专用的运动鞋。随着工农业的发展，对一些专用胶鞋的需求量也不断增加，要求生产出适合化学、石油、电力工业穿用的耐酸靴、耐油以及绝缘鞋，下面将绝缘鞋和耐油鞋作一简单的介绍。

1．绝缘鞋

绝缘鞋是电工作业用的防护用品，绝缘鞋可供在1kV以下的低压作业电下工作，为辅助安全防护用劳动保护鞋，采用黑大底，在大底与海绵之间有一层起绝缘作用的绝缘层，绝缘层的配方设计应注意以下几点。

（1）金属氧化物尽量少用，氧化锌与硫黄用量应比一般胶鞋少。

（2）配方中一般不使用炭黑，而采用陶土作补强填充剂。

2．耐油鞋

耐油鞋是接触油类作业的防护用鞋。耐油鞋的生产方法有模压法和贴合法两种。模压法的大底、围条和包头胶料都是一次模压而成。贴合法各部件胶料可根据各种性能要求而定，贴合法生产耐油鞋成型部分的方法与非耐油布面鞋生产方法类似，只是需要用苯作溶剂，毒性较大，需要有较好的防护措施。同时耐油胶料粘性差，需要保温，以便于贴合成型。贴合法的不同胶制部件可采用含胶率不同的胶料，大底含胶率一般为35～40%，围条和包头为45～50%，海绵为5～10%。模压法大底、围条与包头采用同一种胶料，含胶率为40～45%，海绵用活络海绵，含胶率为15%。

（1）胶料　耐油鞋应选用耐油橡胶，目前使用的有丁腈橡胶和氯丁橡胶，也可两者并用。丁腈橡胶的丙烯腈含量越高，其工艺性能越差，为便于贴合成型，一般采用丁腈橡胶-18。炭黑用高耐磨炉黑，用量50～60份。丁腈橡胶在大部分溶剂中的膨胀率较氯丁橡胶小，如两者并用，则膨胀率随氯丁橡胶比例的增加而增大。对于耐油性能要求不高的产品，亦可掺用少量天然橡胶以改善丁腈橡胶或氯丁橡胶的工艺性能。

（2）硫化剂　丁腈橡胶多用硫黄作硫化剂，由于丁腈橡胶不饱和度低于天然橡胶，硫黄用量可少些，一般在1.5～2份。硫黄用量增大，硫化胶硬度提高，耐油性能好，但伸长率及耐老化性能变差。

（3）硫化促进剂　丁腈橡胶用促进剂M＋DM＋TMTD。通用型氯丁橡胶一般不用。

（4）软化剂　以二丁酯或二辛酯为主，用量20～25份，根据丁腈橡胶粘度而定。为了增加胶料的粘性，可用一些增粘剂，如RX-80二甲苯树脂、萜烯树脂、固体古马隆树脂等。

（5）防老剂　通常用耐热氧化作用的酚类防老剂，如防老剂BLE、RD，用量为1.5～2份。

（五）配方举例

布面胶鞋、专用胶鞋、胶浆及胶鞋设备用胶料配方举例见表1-1-37～表1-1-39。

表 1-1-37 布面胶鞋配方

单位：重量份

原材料	帘放鞋（贴合成型）								田径鞋（贴合成型）				橡压长球鞋（贴合成型）				
	全天然橡胶黑底	40%合成橡胶黑底	60%合成橡胶黑底	80%合成橡胶黑底	黑色围条	草绿底条	海绵中底	里后跟	大底（黄色）	白色围条	海绵中底	里后跟	大底（绿色）	白外围条	红内围条	二次硫化海绵	板帘胶浆
天然橡胶	100	60	40	20	100	100	100	85	100	100	100	100	100	100	100	100	100
丁苯橡胶		20	40	50				15									
顺丁橡胶		20	20	30													
再生胶	50	50	50	55			933.33	110				80					
硫黄	2.20	2.10	1.80	1.80	2.10	2.10	8.00	4.40	2.20	2.10	2.50	2.70	2.10	2.10	2.10	2.30	2.30
促进剂M	1.00	1.30	1.60	2.00	0.65	0.65	5.67	1.30	0.80	0.80	1.50	0.60	0.70	0.80	0.80	1.20	1.00
促进剂D	0.80	1.00	1.30	1.50	0.50	0.55		0.95	0.50	0.30		0.20	0.40	0.30	0.30		0.50
促进剂DM	0.60		1.00		0.40	0.80	5.33	0.60	0.35	0.35	1.10	0.50	0.40	0.35	0.30	0.80	
促进剂CZ		1		1													
促进剂TMTD							0.93										
氧化锌	4	4	4	4	4	4	8.66	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5
硬脂酸	2.50	3	3	3	1.50	1.50	33	2	3	1.50	6	2	2	1.50	1.50	6	
高耐磨炉黑	60	67	70	70	8	0.10		45									
碳酸钙					102.57	110.47		54	22.10	59.02		207.70	26.50	59.02	86.50	105.2	44.96
陶土	46.11	36.13	32.82	33.73			132.74	60	50		104.40		50				
固体古马隆	8	12	14	1.5	2												
防老剂RD	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50												
防老剂SP-C										1.50	1.50		1.50	1.50	1.50	1.50	
工业脂		10	12	12			56	2.50	3.50				2				
机油	10	15	15	17				15			16	2				16	
柠檬黄						1.95			1.10								
中铬黄						0.10			0.45								
群青										0.65				0.65			
锌钡白									12	35			10	35			10
钛白粉										17				17			
水杨酸								0.25				0.30					
发孔剂H							8.67				3					3	
小苏打							43				10					10	
酞青绿													0.4				

原材料	解放鞋（贴合成型）								面径鞋（贴合成型）				模压长球鞋（贴合成型）				
	全天然橡胶黑底	40%合成橡胶黑底	60%合成橡胶黑底	80%合成橡胶黑底	黑色围条	草绿围条	海绵中底	里后跟	大底（黄色）	白色围条	海绵中底	里后跟	大底（绿色）	白外围条	红内围条	二次硫化海绵	板帮胶浆
橡胶红															3		
松香																	1
2123酚醛树脂																	2
含胶率,%	35	33	33	33	45	45	7.5	25	50	45	40	25	50	45	50	40	60
合计	285.71	303.03	303.03	303.03	222.22	222.22	1333.33	400	200	222.22	250	400	200	222.22	200	250	166.66

表 1-1-38 布面胶鞋胶浆配方

单位：重量份

原材料	汽油胶浆						胶乳					氯丁胶浆	
	鞋里布	中底布	围条	鞋头皮	模压气帮球鞋		鞋帮合布	中底布	围条浆		后跟布	加热粘合	常温粘合
	刮浆	刮浆	刷浆	刷浆	围条浆	大底浆	刮浆	刮浆	浸浆	刷浆	刮浆	刷浆	刷浆
天然橡胶	100	100	100	100	100	100							
天然胶乳60%							166.66	166.66	166.66	166.66	166.66		
氯丁橡胶(通用型)												100	
氯丁橡胶(粘合专用型)													100
硫黄	2.10	2.20	2.20	2.20	2.40	2.50	1		0.70	0.70			
促进剂M	0.70	0.70	0.80	0.80	0.80	0.90							
促进剂D	0.25	0.20	0.50	0.50	0.30	0.35						1.10	
促进剂DM	0.30	0.30	0.30	0.30		0.40			0.70	0.80			
促进剂TMTD							0.60		0.50	0.55		1.10	
促进剂NA-22												1.10	
氧化锌	5	5	5	5	5	5	0.50		0.50	0.50		5	5
氧化镁												4	4
硬脂酸	1	1	1	1	0.50								
立德粉		5											
钛白粉					20.7[illegible]								
松香	2	2	1	2									
酚醛树脂												15	

续表

原材料	汽油胶浆						胶乳					氯丁胶浆	
	鞋里布	中底布	围条	鞋头皮	模压高帮球鞋		鞋帮合布	中底布	围条浆		后跟布	加热粘合	常温粘合
	刮浆	刮浆	刷浆	刷浆	围条浆	大底浆	刮浆	刮浆	浸浆	刷浆	刮浆	刷浆	刷浆
萜烯树脂			3		3	8.50							10
防老剂DNP							0.20		0.40	0.40			防D_1
碳酸钙	55.01	105.82	17.48	21.53									
中铬黄			0.10										
酞酞青绿													
群青	0.30				0.60								
渗透剂JFC								0.20	0.50	0.70			
拉开粉											1		
平平加-102							0.30	0.20	0.20	0.20	0.83		
扩散剂NF									0.25	0.25			
氢氧化钾							0.15						
硅酸钠								16			8		
柠檬黄			1.95										
干酪素									0.45	0.55			
软水							22.59	48.94	56.14	9.59	108.51		
含胶率,%	60	45	75	75	75	85	52	43	44	55	35	78.5	83
合计	166.66	222.22	133.33	133.33	133.33	117.65	192	232	227	181	285	127.3	120

表 1-1-39 胶鞋设备用胶料配方

原材料	设备			
	气压固条机海绵胶	气托大底机海绵胶	四压机皮料	四压机用垫皮胶
天然橡胶	100	100		
丁腈橡胶-35			100	
丁腈橡胶-26				100
硫黄	2.20	2.40	2.10	0.50
促进剂M	1.0	0.80	0.90	
促进剂D	0.45	0.30		
促进剂DM	0.30	0.40	1.0	2.0
促进剂TMTD		0.20	0.10	0.80
氧化锌	5	5	7	5
硬脂酸	7	7	2.5	2
锌钡白				50
陶土	12.71	12.56		
碳酸钙			9.40	33.20
高耐磨炉黑			50	
防老剂RD	1	1	1	
防老剂A			1	
工业脂	15	15		
黑油膏	6	6		
邻苯二甲酸二丁酯			15	5
固体古马隆			10	
小苏打	8	8		
发孔剂H	8	8		
防老剂MB				1.50
合计	166.66	166.66	200	200

二、布面胶鞋生产工艺

胶鞋生产工艺在胶鞋制造中是一个重要的环节、如何安排好生产工艺流程，采用什么工艺方法，对整个生产车间的面貌及产品的产量和质量都会产生直接影响。

胶鞋制造各工序过去除炼胶外几乎全部依赖手工操作，近年来新的工艺方法不断出现，几乎每一工序都部分或全部实行了机械化，从而简化了生产流程，大幅度地提高了产量和质量。生产工艺和配方设计是不可分割的两个部分，设计配方时应考虑到工艺上的可行性，而工艺对配方则起保证作用，合理的工艺使配方的性能得以充分发挥。

（一）布面胶鞋生产工艺

布面胶鞋的品种比较多，生产工艺各不相同，但归纳起来以解放鞋、模压高帮球鞋最为普遍，现以这两个品种为例进行介绍，见图1-1-62和图1-1-63。

（二）半制品工艺要求及注意事项

鞋帮制造详细情况见鞋帮制造。

1. 胶料制造

为满足产品成型的工艺要求及保证产品质量，胶料必须表面光洁、收缩性小、致密无气泡、花纹轮廓清晰，无早期硫化现象及具有适当的柔软性和粘性。为确保上述要求，必须严

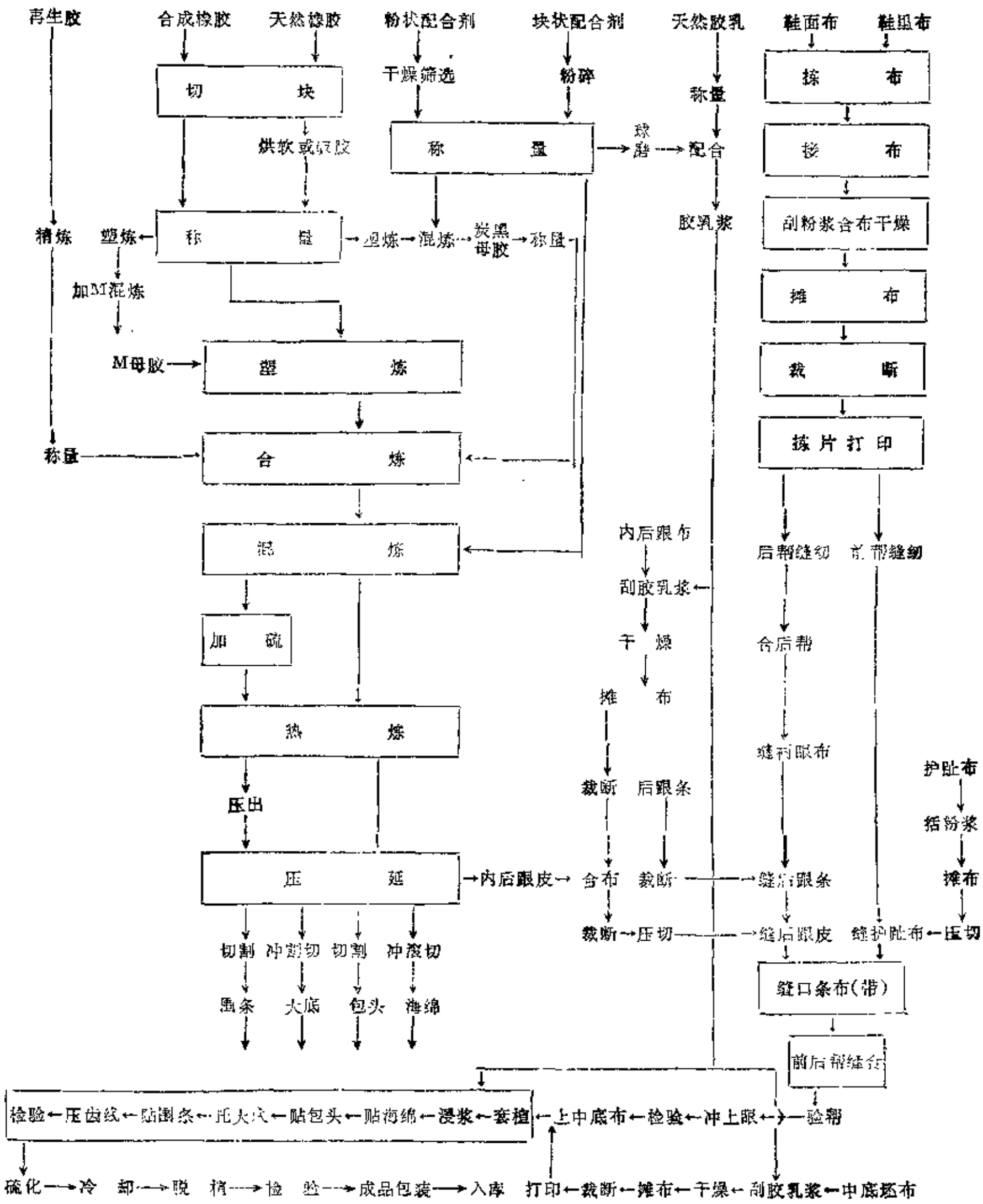


图 1-1-62 布面胶鞋（解放鞋）贴合工艺流程图

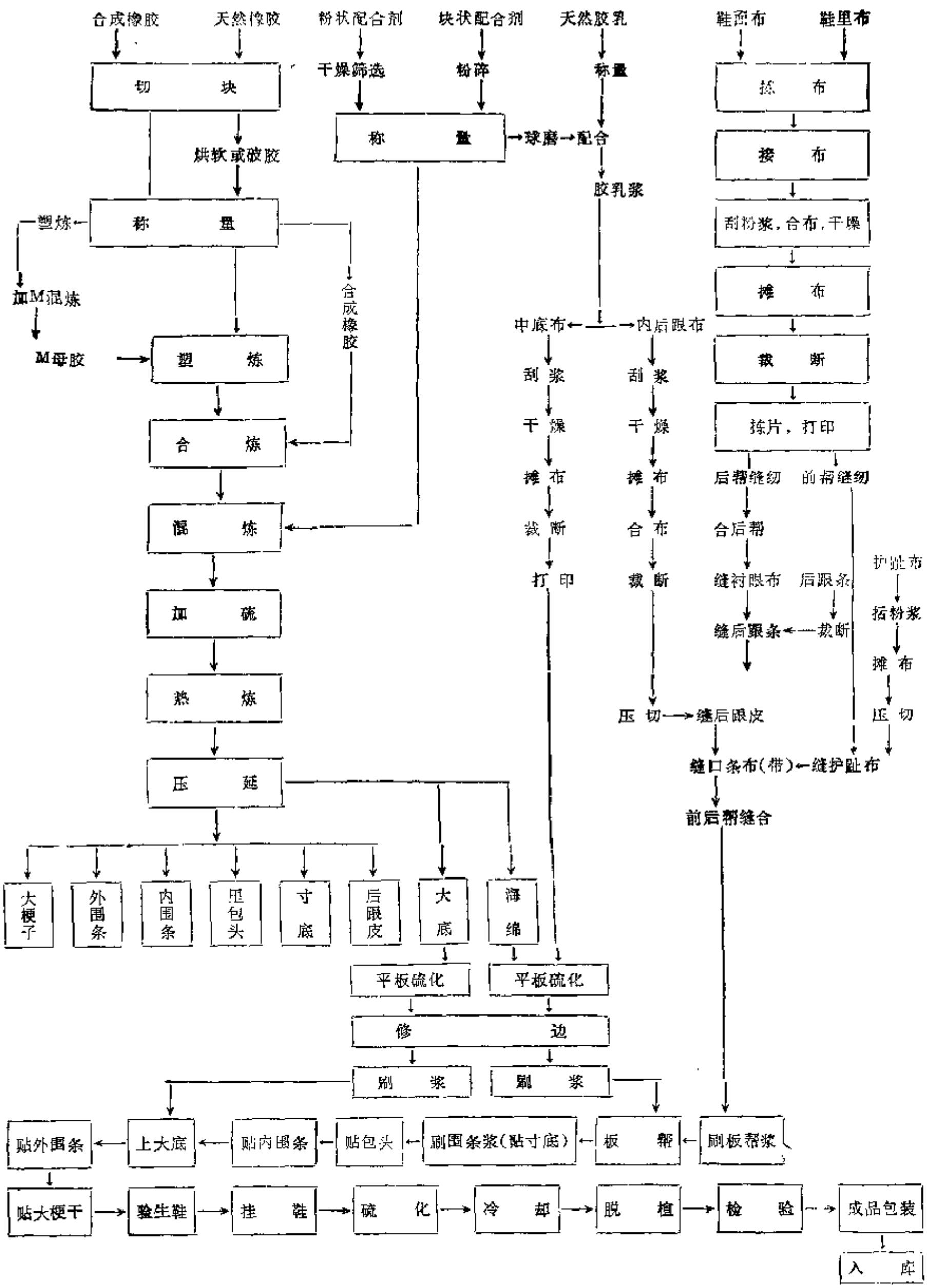


图 1-1-63 布面胶鞋（模压长球鞋）贴合工艺流程图

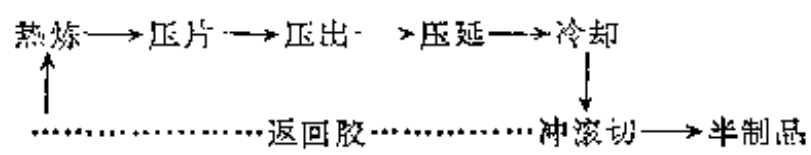
0801

格控制各工序的工艺条件，采取一些必要的措施，其中较为主要的有，控制原材料细度、水分；液体配合剂和填充剂中的水分如超过指标时，应进行熬煮和干燥；固体配合剂应粉碎过筛；再生胶应精炼加工，以确保胶料表面的光洁及防止气泡产品。

（1）炼胶　根据产品及部件的不同要求和所选用的胶种，制订并控制胶料的塑混炼容量、辊温、辊距和可塑度等，以确保混炼时配合剂的均匀分散。混炼胶应及时冷却并停放，但停放时间不宜过长，以防胶料早期硫化，尤其是氯丁橡胶混炼胶更应注意。

如要求胶料有较高的可塑度，可采用分段塑炼，在塑炼时加入促进剂M或M母胶、化学增塑剂-塑解剂，以提高塑炼效果，节约台时。尤其是塑解剂的加入，对胶料的硫化速度和物理性能都不会产生不良影响，在密炼机或开炼机上均可使用，塑炼效果较为明显。

（2）出型　出型是胶料半制品的主要工序，它包括以下步骤：



多年实践证明，压出-压延工艺或四辊压延工艺是比较成熟的通用的工艺路线，目前广泛用于大底、沿条、海绵中底等部件的出型，它不仅使出型工艺实现了连续化，还能提高出型胶料的利用率。胶料通过压出-压延或四辊压延后，能增强胶料的致密性，使表面光洁，花纹轮廓清晰，从而提高了胶料半制品的质量，对减少胶料的收缩也有较好的效果。压出口型应与部件规格要求相适应。

压延后的各种胶片如大底、围条、里后跟和内包头均一次压延，已在布面胶鞋出型中广泛应用，简化了贴合成型的多工序操作，提高了劳动生产率，对产品的质量和规格化也有一定的作用。过去所采用的人工裁断是待胶片冷却后，用热刀在工作台上按要求形状划成所需部件，这种操作方法生产效率低，劳动强度高，工序繁多。通过技术革新，目前基本上已全部采用滚切或冲切出型，不但提高了生产效率，劳动强度也大大下降，同时为出型和成型的连续化打下了基础。已广泛采用的出型方法有以下几种。

① 围条分条分码出型　适用于单色单根围条产品，宽度和长度可按产品要求通过出型一次完成。

② 双色围条合并出型　将两种不同颜色的围条胶料，在同一压延辊上以隔板分开，出条后按产品规格要求合成一条后再裁断，即提高了出型效率又简化了成型操作。

③ 围条印色出型　是在围条出型时，在围条表面所要求的部位印上所需颜色，可实现双色围条分条合并出型，它的特点是工艺简单，灵活性大，适用于花色品种的生产。

④ 围条贴胶出型　是在围条出型时围条内面贴一层胶浆料，通过出型使其紧附于围条内侧，以提高围条与织物的附着力。

⑤ 海绵中底冲切出型（单刀或双刀）或滚切出型　冲切出型的刀模及设备制造比较简单，占地面积小；滚切出型具有生产效率高（2200～2400双/台·小时）、半制品利用率高、轮带使用寿命长及噪音小等优点。

⑥ 大底冲切出型或割切出型　前者比较简单，容易掌握，故使用者较多；后者产量较高，外观质量好。

（3）冷却和保温　为了避免压延胶片在冲切或滚切时粘模及冲切或滚切后收缩变形，压延后的胶片要进行适当的冷却，并给予充分的收缩。冷却的方法有：自然冷却、冷却辊冷却、强风冷却、喷雾及淋水冷却等。大底胶片因为较厚，为了保证能使其充分冷却和收缩，一

般可在传送带上先将胶片打折成波浪形。

在掺用的合成橡胶较多时，为增加其粘性和热柔软性，冬季成型前可进行保温（45～50℃），但时间不宜过长，以防自硫。控制压出机螺杆转速、压出机头温度，压延辊温度及线速度、冲切模具的角度、温度及滚切温度，都是保证顺利出型、防止胶料早期硫化的重要措施。表1-1-40为胶鞋主要部件的一般工艺条件参考表。

表 1-1-40 胶鞋主要部件的一般工艺条件

工序	项目	部位		
		大底	海绵中底	围条、内外包头
塑炼	可塑度	0.50～0.55	0.60～0.65	0.48～0.55
混炼	可塑度	0.45～0.50		0.46～0.52
压出	机头温度 胶片厚度，mm	60℃左右 大底厚度的3～3.5倍	20～30	
压延	辊温 线速度，m/min	上60℃左右下75℃左右	35℃以下 8～8.5	上75～85℃下80～90℃
冲切	胶温，℃ 模具	25～30 电热下110～130 220V/1600W	冷却	

3. 胶浆制造

（1）汽油胶浆（天然橡胶胶浆）的制备

① 根据各种胶浆的使用要求，制定可塑度及胶料与汽油的比例，见表1-1-41。

表 1-1-41 各种汽油胶浆可塑度要求及胶料与汽油比例

项目	用途				
	中底布浆	头道围条浆	二道围条浆	鞋里布浆	内包头浆
可塑度	0.50～0.60	0.70～0.75	0.70～0.75	0.55～0.60	0.58～0.65
胶料与汽油比例	1:1.2～1.4	1:2.4～3	1:2.2～2.8	1:1.7～2	1:3～4

② 根据气候条件的变化，调节汽油与胶料比例，以防汽油挥发太快致使胶浆表面成膜，夏季胶浆应存放在温度较低的地方，贮浆桶应用少量汽油封面，并减少胶浆存量，以防胶浆自硫和汽油挥发。冬季胶浆应保暖，以防胶浆受冻，影响附着力。

③ 胶料必须切成小块（长宽各约10cm），陆续加入。

④ 加硫黄前应检查搅拌机温度，如超过50℃应暂停搅拌，待温度下降后再加硫黄。

⑤ 为提高布面鞋围条浆的粘性，一般可在配方中取出5%左右的生胶，制成生胶浆，在打浆时加入，生胶浆的制造方法是：将生胶投入开炼机上薄通（辊距0.7mm左右）成丝状，于一定比例的汽油中溶胀。

（2）胶乳浆的制备

① 去氨 天然胶乳由于细菌及酶的作用，会产生酸类物质，从而使pH值逐渐降低并导致自然凝固。为保持其稳定性，一般均加入氨作保存剂。在配制胶乳浆时，当胶乳中加入配

合剂之后，随着时间的延长，其粘度会逐渐上升，配合剂中尤以氧化锌作用最强。因氧化锌与游离氨及铵离子作用，生成锌氨络离子。此氧氨络离子使胶乳浆渐渐稠化，影响粘合性能，同时也给工艺操作带来困难。为此，天然胶乳在加入配合剂前，一般均用甲醛去氨，但去氨会影响胶乳浆的表面粘性，故在配合剂和氧化剂用量少的胶乳浆中，可考虑不作去氨处理。

② 配合剂分散体制备 为了使各种粉状配合剂能均匀分散于胶乳中，在加入胶乳之前应先制成稳定的悬浮体。制造方法是将粉状配合剂与一定量的稳定剂、分散体、软水放入球磨罐中球磨。球磨方法有两种：一种是将各种粉状配合剂分别进行球磨（见表1-1-42），如制

表 1-1-42 配合剂分散体的分别球磨

配合剂名称	氧化锌	硫黄	促进剂		防老剂		
			DM	TMTD	MB	D	DNP
	100	100	100	100	100	100	100
10%NF扩散剂	20	20	20	20	20	20	20
10%干酪素	40	40	40	40	40	40	40
软水	40	40	40	40	40	40	40
总计	200	200	200	200	200	200	200
最少球磨时间,h	48	72	36	36	36	48	48

备浸鞋里布浆、合鞋帮布浆均采用此法；另一种是将各种粉状配合剂按配方中的使用比例混合球磨，此法只适用于专一配方，如布面胶鞋围条浆即用此法，见表1-1-43。

表 1-1-43 围条浆配合剂分散体的混合球磨配比

配合剂名称	配合剂球磨	颜料球磨	配合剂名称	配合剂球磨	颜料球磨
硫黄	107		中铬黄		34
促进剂TMTD	107		10%NF扩散剂	98	177
氧化锌	71		10%干酪素	200	177
防老剂D	108		软水	203	495
防老剂DNP	106		合计	1000	1200
炉法炭黑		12	球磨时间,h	72	12
柠檬黄		305			

③ 胶乳专用配合剂溶液制备 20%渗透剂JFC溶液的配制先按配方用量称取渗透剂放入容器，按配方比例将软水加入渗透剂搅拌均匀。20%氢氧化钾溶液的配制：先按配方比例称取氢氧化钾，用少量软水稀释至糊状（操作时注意眼睛和手，以防烧伤），然后慢慢地加入全部用水，轻轻地搅拌均匀，冷却后待用，10%干酪素溶液的配制：将70～80℃热水加入干酪素中并不断搅拌，趁热加入到已配制好的20%氢氧化钾溶液中，边搅拌边将硼砂慢慢地加入，直至完全溶解，冷却后待用。夏季干酪素易腐败，故干酪素溶液存放最多不得超过3天，否则影响胶乳的稳定性和附着力。10%NF扩散剂溶液的配制：将90份软水加入10份NF扩散剂中搅拌直至完全溶解后待用。20%平平加-102溶液配制：用少量热水溶解平平加呈糊状，然后按比例将热水加入平平加-102中搅拌溶解待用。

④ 配制及使用胶乳浆工艺要求和注意事项。a.不准使用酸败腐烂的胶乳。b.胶乳浆应根据需用量配制，现配现用，存放时间不宜过长，一般不超过24小时，以免胶乳浆增稠，影响附着力。c.配制胶乳浆的加料顺序一般为：胶乳→平平加-102→甲醛→颜料→配合剂→渗透剂→软水。d.胶乳浆的pH值一般控制在9～11，如低于9，胶乳会发生不稳定，应用氢氧化钾或氨水调节。e.各种胶乳浆pH值变化较大，使用时应调整其pH值及粘度，过滤后与新配制的胶乳浆应搭配使用。f.天热时胶乳浆易变质，可在配方中加入适量乙萘酚或其它防腐剂。g.球磨后的配合剂，长期停放会产生沉淀，使用前应充分搅拌均匀。

（3）氯丁胶浆（常用于冷粘胶鞋）的制备

① 氯丁胶料制备　先将氯丁橡胶轧炼10～15分钟，然后放大辊距混炼，先加防老剂SP和氧化镁，后加氧化锌混炼均匀，时间15～20分钟，压成2～3mm厚的胶片，胶片不宜长期停放。

② 氯丁胶浆制备　将氯丁胶料切成小块，加入溶剂中使其充分溶胀，氯丁胶料与溶剂的配比为1:2.7～3（夏天1:3.5），溶液有甲苯＋乙酸乙酯和环己烷＋乙酸乙酯两种，并用比例均为2:1，后者毒性较小。

③ 应用　将氯丁胶浆100份与三异氰酸酯（含量为20±1%）8份混合均匀即成。由于三异氰酸酯的活性大，与氯丁橡胶的交联反应较快，故配制量不宜过多，应控制在1小时内用完。

（三）成型方法及工艺要点

胶鞋的成型方法有贴合成型、模压成型和注压成型等三种。

1. 贴合成型

贴合成型是目前应用最广的方法，即将胶鞋各部件按顺序用手工或半机械进行贴合，它的优点是设备简单，投产快，故便于品种变换和多品种生产，产品柔软，穿着舒适，线条柔和。缺点是工序多，生产流程复杂，劳动强度高，质量不一致。过去胶鞋成型各工序（从套楦至硫化）都是由一个操作者完成，专业化程度差，生产效率低。现在，贴合成型都采用流水作业，产品产量和质量均有提高，更重要的是劳动组织经过改变，为贴合成型实现机械化、半机械化打下了良好的基础。近年来机械化和半机械操作已逐步地代替了手工操作，减轻了劳动强度，提高了劳动生产率。布面胶鞋方面较为成熟的贴合成型设备有二种。

（1）套帮机　形式较多，按照其动力可分为机动套帮机和气动套帮机。

（2）围条浸（拖）浆机　主要特点是设备制造简单，能减轻劳动强度并提高劳动生产率，其简要工艺如下：鞋帮套楦后，浸入一定液面高度（视产品而定）的胶乳槽中，以机械带动，通过浸渍槽，为保持液面平稳，通过速度不宜太快，否则会产生浆边不齐；浸渍时间约6～8秒（每双附浆量为20g）；取出挂入吊鞋车，送入干燥室干燥，干燥时间视不同的设备而定，温度则按时间而定，时间长则温度可低些，短则高些，目前最长的干燥时间是40分钟（温度40～45℃），最短的是10分钟（温度80℃）。

使用围条浸浆机浸浆时应注意以下几点：

① 如胶乳浆中有杂质、浆块、或隔天的剩浆，都应在过滤后方可使用；

② 浆鞋不过夜，以保证产品质量；

③ 胶乳浆的表面粘性较差，成型时应保证有一定的压力，空气压力最好保持在0.5MPa（5kgf/cm²）以上；

④ 浸浆机上用的塑料板必须按楦型设计；

（3）个体气压机　根据贴合部件的不同，分为海绵中底、外包头、围条大底等气压

机，按照产品的形状规格及所需要粘合的部位制造海绵模型，安装于气压机上。胶料部件贴好后，放入模型中，用压缩空气加压，使其与相邻部件粘合。如在气压机上加装射流装置，可保证质量一致。"四压"连续成型机是将上述各道工序连续起来的设备，目前有链带式及轨道式两种，前者结构简单，可利用原鞋楦；后者自动化程度高，定位准确，但鞋楦需经过改造。"四压"连续成型机除具有个体气压机的优点外，每条流水线尚可节约2～3个劳动力。根据产品的特点及具体情况，也可使用"三压"或"二压"连续成型机。

2．模压成型

模压成型是一种比较先进的成型方法，它从根本上改变了几十年来胶鞋手工操作的落后状态，其主要特点是简化了胶鞋生产流程，减轻了劳动强度，提高了劳动生产率，并使产品规格标准化，为扩大合成橡胶应用创造了有利条件。

（1）模压成型的操作顺序和工艺条件　先将模具、楦芯预热至150℃左右（可采用电热，或模具用蒸汽加热、楦芯采用电加热），开模，拉出楦芯，套上鞋帮后按顺序贴上海绵中底、大底及围条，送入模腔，合模，开模拉出楦芯，除去溢边胶合模。经155℃硫化4～5分钟，开模，取鞋冷却，修边，即得产品。模压产品的常见质量问题是围条开胶、海绵中底起鼓、起发不足及中底布透胶，弹性较差。保证模具具有一定的精确度是防止围条脱开的极其重要的关键，尤其是模具的围条上口部位，该部位的胶料经压合后，最好能薄到看得见布纹。在楦芯的围条上口部位填嵌丁腈橡胶-环氧树脂嵌条，也是防止围条脱开的重要措施。嵌条的硬度和高低要适宜，过硬过高都会使鞋帮压碎，过软过低则不起作用。丁腈橡胶-环氧树脂嵌条的配方见表1-1-44。

表 1-1-44　丁腈橡胶-环氧树脂嵌条配方

原材料	丁腈混炼胶配方	环氧树脂混合料配方	原材料	丁腈混炼胶配方	环氧树脂混合料配方
丁腈橡胶-18	100		石棉纤维	50	137.5
促进剂TMTD	3		618环氧树脂		300
氧化锌	15	18.75	硬质炭黑		90
2123酚醛树脂	100		氧化铁红		37.5
防老剂H	3		间苯二胺		21

制造丁腈橡胶-环氧树脂嵌条与填嵌条时应注意以下几点。

① 丁腈橡胶应在开炼机上薄通30次，停放24小时后进行混炼。

② 将环氧树脂及间苯二胺分别于水浴中加热，溶解后合并搅拌均匀，迅速加入已混和的其它四种配合剂内，搅拌均匀。

③ 合炼时先将丁腈混炼胶于炼胶机上薄通5～6次（辊温要低），拉成薄片，将环氧树脂混合料分5～6次包入在炼胶机上的厚辊（如有粘辊现象可在辊筒上涂抹少量的水）至均匀光滑，拉成5～6mm厚的薄片，剪条后使用。如不能一次用完，应放入冰箱中保存。

④ 填嵌丁腈橡胶-环氧树脂嵌条的鞋楦温度一般在170℃左右，填嵌完毕后，填嵌部位用纸条围一圈（防止嵌条粘在边模上），推入模腔，合模固化30～45分钟后按需要进行修整。此外，在围条配方中采取一些相应的措施，如进行贴胶，使用一些增粘剂等，可加强围条与鞋帮的粘合。

（2）海绵中底预硫化是模压成型的关键之一。预硫化不足，会造成模压硫化时海绵中底起鼓、中底布严重透胶以及在模压压力下海绵中底胶料被挤入围条。反之预硫化过度，则会造成海绵中底起发不足、弹性差及海绵中底与中底布脱开。因此，必须严格控制海绵中底的预硫化条件。目前，海绵中底的预硫化一般均在蒸汽硫化罐内进行。预硫化前应先将硫化罐预热至70℃左右（如原来是热罐应冷却至70℃左右），再将海绵中底推入罐内。硫化温度90℃，硫化时间90分钟，空气压力0.25～0.30MPa，硫化后应停放24小时再使用，存放最好不要超过5天，冬天可适当延长。海绵中底掺用的滚边胶（熟皮）应先轧成粉末，并用筛子（80～100目）筛选后使用。为防止中底布透胶，可采用$21^{s}/2\times3$帆布，或降低中底布浆的胶料含胶率（30%）和增加中底布浆的稠度（胶料与汽油比例为1:0.7），每米中底布的附浆量约100cm。用模压成型生产耐油布面鞋时，由于大底材料采用丁腈橡胶，故与天然橡胶海绵中底粘合不牢，必须在两者之间贴一层全天然胶料（一般可用含胶率45%左右的大底胶料），其厚度一般为1.5mm左右。模压成型机按其结构形式可分为单模、双模及六模转盘等三种。前者的特点是制造简单、维修方便和使用灵活，后者具有劳动生产率高、占地面积小等优点。

（3）注压成型　曾经作过试验性生产，但由于机器制造复杂，精度要求高，目前，已被热塑性橡胶及塑料注塑或浇注所代替。

（四）专用胶鞋生产工艺

1．绝缘鞋

为了确保绝缘性，各附件必须达到规定厚度，大底前掌为5.2mm，后掌为7mm，内围条0.95～1.05mm，外围条1.1～1.2mm，绝缘层1.5～1.6mm。另外保持胶的纯度也很重要。天然橡胶需通过电光照明检查，不得含有杂质，各种配合剂应经过筛选及干燥，使杂质与水分含量越小越好。在塑混炼及出型过程中，炼胶机不准使用金属挡板，并应尽量少划刀，以防胶料中混入金属屑粒，影响绝缘性能。各胶制半制品如大底、绝缘层等要求无气泡、无杂质、无冷斑，掌握一定厚度，各部件胶片应预热后粘合，使部件间粘合严密，不存空隙。

绝缘鞋的主要技术要求包括：①在5kV电压下，2分钟不击穿；②泄漏电容每千伏不得超过0.5mA；③试验时每10双为一组，放在试验盘导电海绵潮布上；④在准备试验的绝缘鞋内放入铝颗粒，使其充分接触边缘，高度放至围条浆齐处，并要求充分均匀。⑤试好后必须检验，电击穿者为不合格品。

使用标准物理性能如下：

试　验　项　目		一　级　品	二　级　品
拉伸强度，MPa	≥	9.3	7.8
扯断伸长率，%	≥	370	350
磨耗减量，$cm^3/1.61km$	≤	1	1.2
附着力，kN/m(kgf/cm)	≥	2.16(2.2)	1.96(2)
硬　度(邵尔A)		55～70	55～70

注：取自国家标准GB318—319—83，GB 3901—83。

绝缘鞋生产工艺流程见图1-1-64。

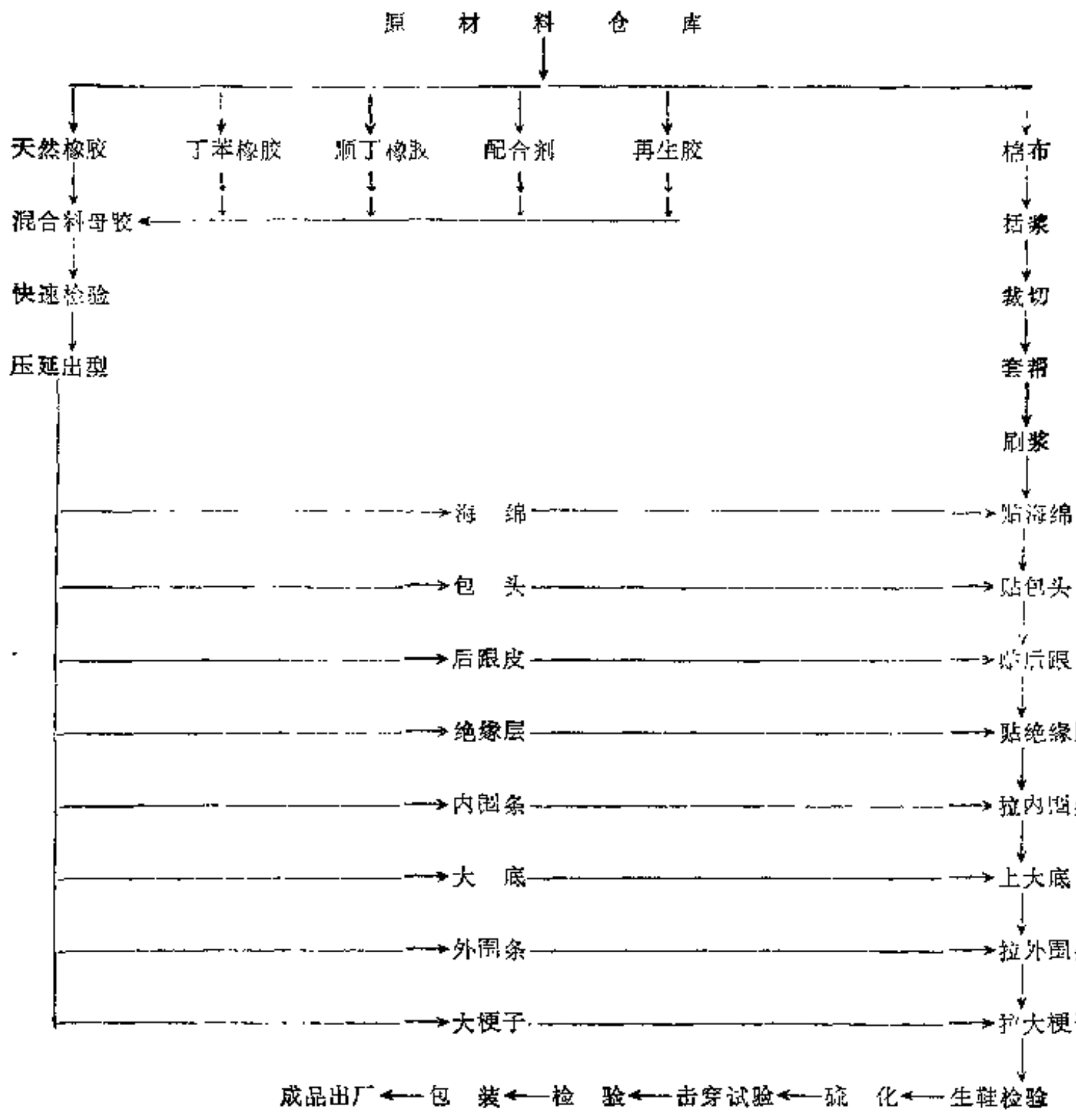


图 1-1-64 绝缘胶鞋生产工艺流程

2、耐油鞋

生产耐油鞋分模压法和贴合法。模压耐油鞋的模具以铝合金为材料，由底模、边模、头模和楦模所组成，故各部位的温度不一样，当楦模为140～150℃时，底模为160～170℃，边和头模为150～160℃，各模具用电加热。硫化前，先预热好模具，套好鞋帮，耐油胶皮进模预压，即刻拉出，把多余的胶皮拉下，再进模正式硫化。硫化3.5～5分钟后出模、冷却、修边，海绵中底用活络海绵。

用贴合法生产时，应将大底和其它胶制部件涂上氯丁胶粘剂干燥，再用贴合成型方法进行贴合，然后进硫化罐硫化，硫化时间50～55分钟，温度138±2℃，压缩空气0.27～0.29MPa（2.8～3kgf/cm²）。

耐油鞋物理性能如下：

拉伸强度，MPa≥	9.8	硬度（邵尔A）	52～67
伸长率，%≥	380	围条附着力，MPa（kgf/cm²）≥	0.12（1.2）
磨耗，cm³/1.61km≥	1.8	耐油膨胀，%≤	8

（五）硫化

胶鞋一般均采用加热、加压硫化，硫化传统胶鞋的主要设备是硫化罐，硫化模压鞋采用平板压机，注压鞋采用注压机。按加热热源分蒸汽硫化罐和红外线硫化罐两种，目前普遍采

用的是蒸汽硫化罐。蒸汽硫化罐四周设有蒸汽管道，通入饱和蒸汽和压缩空气，使胶鞋硫化，这种方法通常称为间接蒸汽硫化。硫化的前一阶段使用间接蒸汽，后一阶段将饱和蒸汽直接放入罐内使胶鞋硫化的方法，通常称为混合气硫化。混合气硫化可减少胶鞋硫化时与氧的接触，从而改善成品的耐老化性能，并可加快胶料的硫化速度，缩短硫化时间，提高设备的利用率，但混气硫化容易使产品常有污渍，故浅色制品和彩色制品不宜使用。另外，硫化罐内部因常与水蒸汽接触生锈而影响硫化罐使用寿命。硫化罐内装有热风循环装置，是减少罐内温差、保证产品质量一致的重要措施。实践证明，有热风循环者罐内温差可控制到3℃以下，而无热风循环者温差一般高达6～8℃。

胶鞋是多部件制品，胶料部件的厚度因使用要求不同而相差较大，最低约0.8mm左右，厚的约在7mm左右，且夹有纺织部件，故一般均采用低温长时间和逐步升温的硫化方法。硫化温度为128～136℃，罐内空气压力为0.25～0.29MPa（2.5～3kgf/cm²），硫化时间45～60分钟。如采用混合气硫化，一般在硫化结束前的10～15分钟时送入直接蒸汽，送入时应逐步由小到大开启阀门，以保证内温均匀上升，以免产生水汽，造成失光等缺陷。直接蒸汽压力为0.4～0.45MPa（4～4.5kgf/cm²）。目前，硫化有向高温短时间发展的趋势，但温度提高并不显著，仅仅是相对而言。主要是升温速度较快，硫化温度为138～140℃，硫化时间38～40分钟，罐内空气压力为0.27～0.3MPa（2.7～3kgf/cm²）。高温短时间硫化对胶料性能及纺织品部件性能的影响不大。采用混合气硫化，硫化总时间为40分钟左右，其中间接蒸汽硫化时间占30～35分钟，直接蒸汽硫化时间占5～10分钟，硫化后的胶鞋，要适当冷却至45～50℃再进行脱楦。硫化操作自实现自动化后，提高了劳动生产率和产品质量。硫化罐罐盖

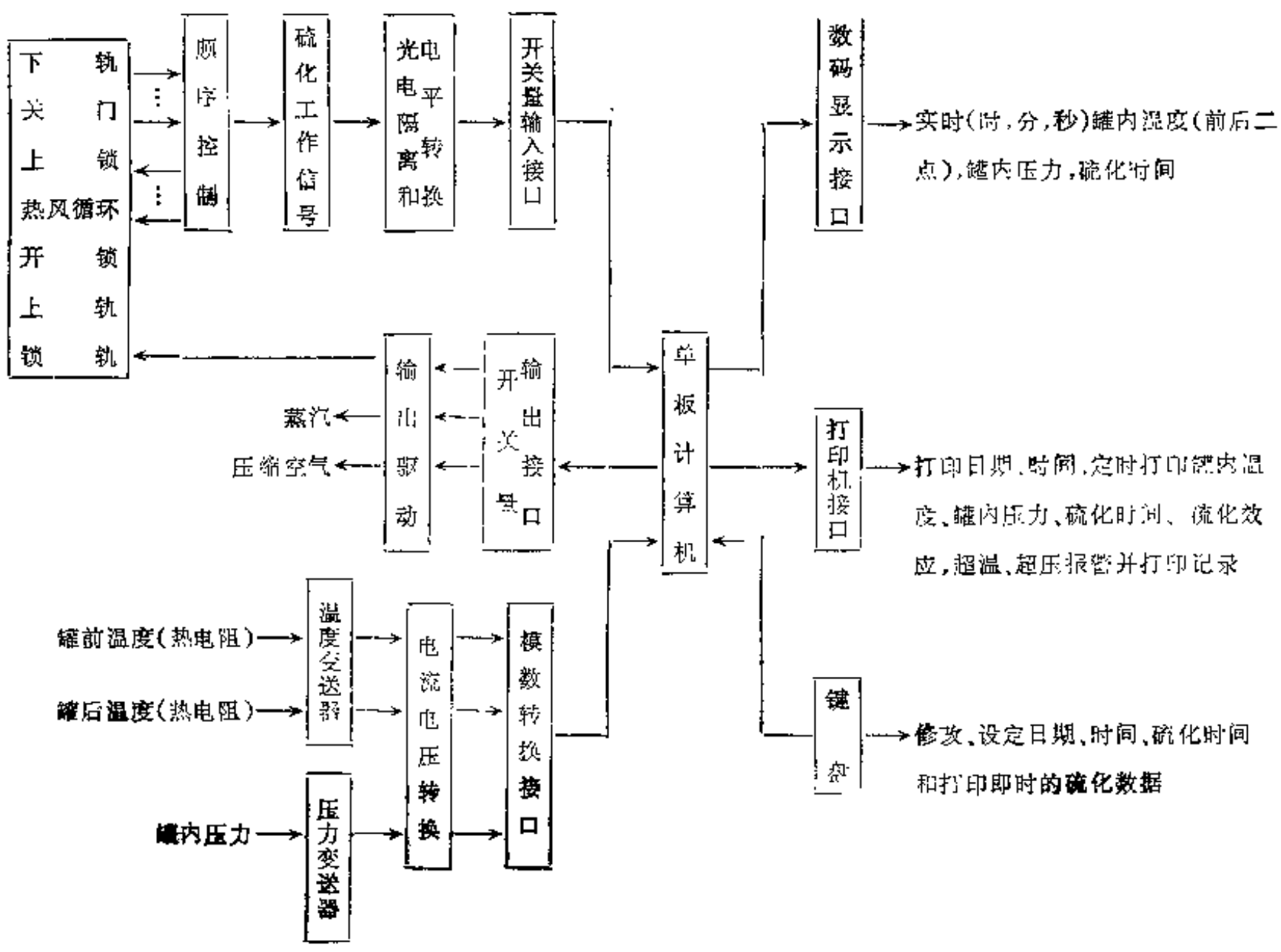


图 1-1-65 布面胶鞋硫化罐计算机控制示意图

采用错齿结构并实现了自动化、电子程序控制，减轻了操作劳动强度，使硫化罐进气、升温、排气等操作实现了自动化。

硫化罐可实现计算机控制，对硫化三要素（温度，时间，压力）利用计算机作精确的控制，每1～2分钟便可自动纪录硫化时间、罐内温度，水蒸汽压力、空气压力和硫化热效应等。一台计算机可对多台硫化罐同时进行控制，既节约了劳动力，又保证了产品硫化质量的稳定和提高，见图1-1-65。

红外线硫化是在硫化罐内装置红外线灯泡或氧化镁管对胶鞋进行硫化，硫化温度为128～141℃，硫化时间40分钟左右，空气压力为0.35MPa(3.5kgf/cm²)，它的主要特点是不用蒸汽。因此，在没有锅炉设备的情况下，只要有电源就能进行硫化，硫化速度较快，产品质量亦较稳定。在布面胶鞋制造中，除硫化罐硫化外，还有模压硫化（模压和注压）和平板硫化机硫化（主要用于模压底、活络海绵中底或两次硫化海绵中底，皮鞋底等的硫化）。

三、布面胶鞋的主要质量问题及改进措施

布面胶鞋使用中常见的质量问题以及造成的原因很多，表1-1-45中列出了这些质量问题和针对性的改进措施。

表 1-1-45　布面胶鞋使用中常见质量问题及改进措施

常见质量问题	改　进　措　施
鞋帮早期破损	1. 对鞋帮易破损部位进行加固，如使用外直跟、后跟皮、护趾布，并提高加固部位的质量（如后跟皮采用三辊压延粘合，护趾布用尼龙织物），加强加固部件与鞋帮的缝合及采用尼龙维纶缝线，以防因加固部件的早期破损或脱落而失去加固作用 2. 采用耐屈挠及耐磨性能好的化学纤维织物如维纶（维30，维70）做鞋帮材料
围条折裂	1. 合理的配方设计，参见配方部分； 2. 鞋楦设计时应注意防止跖趾部位因弯曲而造成的应力集中； 3. 围条采用龟背式结构； 4. 加强弯曲部位帮布的牢固，避免因帮布早期破损而造成的围条直裂； 5. 在不影响配色的原则下，尽量选用老化性能好的着色剂
里后皮或布碎裂或脱落	1. 配方中使用一定量的炭黑、再生胶、丁苯橡胶和填充剂，尽量使用耐磨性能好的陶土以提高耐磨性及耐屈挠性能； 2. 采用三辊压延合布工艺方法，增加布与胶的粘合强度； 3. 保证后跟皮有一定的厚度，以1.5～1.6mm为宜； 4. 增加缝线牢度及道数，对缝线部位亦应作适当选择； 5. 用双织布刮胶乳浆做后跟布
浅色底不耐磨	1. 配方中采用质量符合要求的白炭黑、活性碳酸钙、活性陶土及陶土等； 2. 掺用有效的有机树脂，如高苯乙烯等； 3. 大底采用微孔结构，提高缓冲性能

（邢献连　张惕平）

第五节　胶面胶鞋的制造

一、胶料胶方设计

胶面胶鞋配方设计必须以胶鞋的使用要求、工艺条件为依据，以满足人民各种穿着、安

全、美化的需要为目的，胶料的性能要达到国家标准规定的指标。胶面胶鞋配方设计既有与布面胶鞋相同之处，但也有特性，应注意如下一些问题。

（一）配方整体设计

胶面胶鞋是由多部件构成的产品，组成胶鞋部件的数量和各部件的规格要求，则按胶鞋的穿用对象、使用要求而定。因此，在设计胶面胶鞋各部件配方时，除了根据各部件在使用时所承受的作用外，还应考虑到各部件之间的关系，达到相互配合，以提高全鞋的穿着寿命。

1．各部件之间的配合

胶面胶鞋是一种多部件制品，各部件所承受的作用各不相同，因此不同部件对胶料的性能要求也不一样，需要设计不同的配方。当装配成一双胶鞋形成一个整体后，各部件必须相互配合，其配合的内容主要包括物理性能和工艺性能两方面。如胶料与胶料、胶料与织物的使用期限应尽量达到一致，以提高全鞋的使用价值。由于胶鞋生产过程中采用手工贴合的工序多，要求各部件胶料有良好的工艺性能，如粘合性好、收缩性小、防焦烧性能好等，否则使用价值就要降低。由于胶鞋各部件的厚度不同，硫化过程中导热情况不一样，如何使部件在同一硫化条件下同时达到正硫化范围是极为重要的，因此必须十分重视各部件配方的相互配合及整体设计。

2．胶部件含胶率的确定

胶部件含胶率的确定是以部件所承担的作用和结构为依据的。一般来说，主要部件的含胶率应比次要部件高些；受强烈作用的部件的含胶率应比受缓和作用部件的为高；作用程度相近而规格薄的部件的含胶率应比规格厚的为高。鞋面和鞋底是胶鞋的主要部件，围条和胶浆部件在穿着中作用强烈而且规格薄，所以要求这些部件的含胶率高些。外包头部件一般规格厚，头跟皮部件、上口线部件为次要部件，作用缓和，所以这些部件含胶率可以低些。

3．胶部件硫化速度的配合

标志胶料硫化速度的主要有三点：初硫点、正硫化点和过硫点。胶鞋各部件胶料的初硫点不应完全相同，而应有先有后，如大底初硫点不应快于鞋面及围条，否则在硫化过程中大底定型早，鞋面和围条定型慢，大底容易将鞋面或围条拉变形，造成拉面或拉围条的副次品。但是各部件胶料在硫化罐内的正硫化点应该相同，以保证胶鞋各部件物理机械性能都维持在最高水平，防止有的部件欠硫，有的部件过硫，从而严重影响胶鞋的穿用寿命。海绵中底的硫化速度应与发孔速度相配合。硫化速度过慢则海绵孔径大，容易塌瘪，造成弹性不良；硫化速度过快，则走向另一极端，造成海绵起发不足。另外，亮油干燥速度应与硫化时间相配合。亮油氧化干燥速度快，则漆膜变脆容易裂纹；亮油氧化干燥速度慢，则漆膜发粘，容易失光，因此胶料硫化系统的配合应与亮油配方中氧化干燥系统的配合相一致。

（二）部件配方设计

1．鞋面

胶片较薄，要求具有耐屈挠、耐老化性能和较好的弹性。含胶率一般在45～55%之间，生胶一般使用1～3号烟片胶或1号标准胶，掺5～10份合成橡胶（如丁苯橡胶、顺丁橡胶），以提高鞋面的耐屈挠性能和改善胶料的压延质量。促进剂常用的有M、DM与D并用，总用量为1.2～1.4份，其中D约占总用量的25～30%，为防止焦烧，常用DM代替部分M或使用防焦剂。防老剂要求选用耐屈挠、耐老化性能好的品种，对于浅色或彩色鞋面要选不变色的品种，目前在黑色胶面鞋中一般使用防老剂RD、BLE，亦有采取4010及H并用的。防老剂4010

有助于耐老化和耐屈挠性能的提高，防老剂H耐空气老化及耐日光老化较好，但用量不宜超过0.2份，否则容易喷霜。不变色防老剂一般用于彩色胶面胶鞋中，常用品种有SP、264、MB等。在全天然橡胶鞋面配方中硫黄用量一般为2.5份，掺用10%丁苯橡胶或顺丁橡胶时可酌减0.1份左右。活性剂应选择纯度高、无金属锌的间接法氧化锌，用量4～4.5份已经足够，硬脂酸用量一般在0.3～0.5份。填充剂以轻质碳酸钙为主，掺用部分立德粉和白艳华可提高鞋面胶料的柔软性和耐屈挠性能。软化剂用量不宜多，常使用1～2份钙基脂，用1～2份固体古马隆树脂或二甲苯树脂对贴合粘着性及减少鞋面早期裂面有一定好处，掺用3～5份黑油膏可以增加鞋面弹性和耐屈挠性能。

2. 大底

要求有良好的耐磨性能、耐屈挠性能和弹性。要达到上述要求，需要选择适当的橡胶品种，保持一定的含胶率，并合理扩大补强剂用量。生胶一般用4号、5号烟片胶、3号标准胶或掺用部分绉片胶及与丁苯橡胶、顺丁橡胶三元并用，其中天然橡胶用量30～40份，丁苯橡胶掺用量10～20份，顺丁橡胶掺用量40～50份。耐油胶料使用丁腈橡胶或丁腈橡胶与氯丁橡胶并用。胶鞋大底用再生胶有车胎再生胶与套球鞋再生胶，掺用量为30～50份，其橡胶烃含量分别按40～50%、30～35%计算。根据橡胶烃多少，适当调整硫黄用量。轻便雨靴含胶率要求为38～40%，高统雨靴和劳防靴为45～50%。为提高大底的耐磨性能和耐屈挠性能，主要选择补强剂，黑色大底一般使用高耐磨炉黑和中超耐磨炉黑，用量为50份左右，当掺用的合成橡胶在60份以上时，炭黑的用量以60～70份为宜。浅色大底应选用非污染性补强剂，如白炭黑、白陶土等。促进剂要选择能赋于胶料良好物理机械性能、硫化平坦线长、防焦性能好的品种。常用的有M、DM与D并用，M+DM与D之比一般为70:30、65:35、60:40等。目前，在高比例掺用合成橡胶和大量使用高耐磨炉黑的情况下，由于胶料易于焦烧，次磺酰胺类CZ、NOBS、DIBS等后效性促进剂也被广泛使用。软化剂要选用能赋于胶料良好物理机械性能和工艺性能的品种，要求有良好的柔软性和贴合成型的粘着性，并要求不影响胶料光泽，无污染性及具有较小挥发性。根据配方要求，软化剂可选择一种或几种并用，用量一般按可塑度及所用补强剂和填充剂的品种与用量而定。常用软化剂有古马隆树脂、二甲苯树脂、石油树脂、钙基脂（工业脂）、机油、松焦油和锭子油等。软化剂对胶料的硫化速度有影响，可根据使用量适当调整。黑色大底因使用大量炭黑，因而软化剂用量也很大，要防止软化剂渗透胶料表面而产生萤光、失光和丧失粘性。松焦油对浅色大底有污染变色作用。硫黄用量一般为2.5份左右，随着丁苯橡胶、顺丁橡胶用量增加应适当减少。氧化锌用量为3～5份。硬脂酸用量为1～3份。防老剂用量1～1.5份。

3. 高跟

高跟的配方基本与大底配方相同，但由于较厚，硫化剂和促进剂用量可适当增加，同时为提高其耐磨性，炭黑用量可比大底高些。当合成橡胶掺用比高时，炭黑用量可在70份左右。

4. 中底

分海绵中底与硬中底两种。

（1）海绵中底，要求柔软，有较持久的弹性和较好的耐压缩变形性能，穿着舒适。一次硫化海绵中底的胶料发孔速度需与中底胶料本身的硫化速度配合，还需与大底的硫化速度相配合，其本身的硫化速度若大于发孔速度，则胶料定型早，发孔小，反之发孔大。一次硫化海绵胶料的发孔速度应小于大底的硫化速度，因发孔的压力使尚未定型的大底向外鼓起，造成凸底毛病，因此大底的硫化速度应快于海绵的发孔速度。海绵中底的含胶率在使用大量

再生胶的情况下为5～10%，胶种以低级天然橡胶为主，再生胶要求有一定的强伸性能和较好的柔软性，如套球鞋再生胶或海绵专用再生胶，其用量根据含胶率确定，使总的有效橡胶烃保持在30%左右。软化剂常用机油、工业脂等，填充剂宜用陶土。由于海绵中底气孔密布，橡胶与空气接触面积大，容易老化，因此防老剂用量可以大些，一般为橡胶烃含量的3～5%。海绵中底因使用大量再生胶和陶土，故硫黄和促进剂用量必须相应增加，一般选用DM为第一促进剂，常采取DM+M+D并用。常用发孔剂有发孔剂H、小苏打和明矾三者并用。有机发孔剂大多分解出氮，产生闭孔结构，闭孔结构具有良好的弹性及耐压缩变形、耐老化和缓冲性能等。二氧化碳和氮气在橡胶中因溶解度较高，产生开孔结构。一次硫化海绵中底大多是混合孔结构。

（2）硬中底　要求有一定强伸性能和耐屈挠性能，配方中掺用一定量的粉碎布屑，有助于提高耐屈挠性能和中底硫化后的硬度。含胶率为5～10%。再生胶用量为生胶的7～9倍左右。

5．前后皮配方

内鞋头皮的作用是保护脚趾，防止鞋头塌瘪，承受外力冲击。内后跟皮的作用是增强后跟部位的耐磨性能及挺性，对减少后跟挫通起良好作用。工农雨鞋统面均采用一次出型，故上口线、内鞋头皮和内后跟皮与统面胶料相同，只是适当增加了厚度。轻便雨靴或长统靴也有采用一次出型和多部件分别出型的。个别工厂内后跟皮采用涂胶细布等办法，它比胶料后跟皮耐磨性能好，而且挺性更好。前后皮胶料的含胶率一般为30～35%，配方中掺用软皮或套球鞋细粒子再生胶，宜用炭黑或陶土作补强剂，橡胶一般用低级烟片胶或标准胶，并掺用一部分顺丁橡胶和丁苯橡胶。

6．胶浆配方

胶浆主要用来粘合鞋面与里子、大底与高跟、大底与中底及鞋面等部件，目前里子布浆一般都使用天然乳胶浆，而大底与高跟的粘合都采用天然橡胶加树脂胶浆。在掺用高比例合成橡胶后，为增加成型贴合粘性，通常在大底贴合面刷一层天然橡胶汽油薄浆。

（1）汽油胶浆　用于里子布的胶浆含胶率为75%左右，用于大底与高跟粘合胶浆的含胶率为85%左右，胶种选用1～2号烟片胶。增粘剂可选用固体古马隆树脂、二甲苯树脂、萜烯树脂，用量10～20份。促进剂采用M与D并用，硬脂酸尽量少用或不用，避免胶浆粘性降低。

（2）乳胶胶浆　胶面胶鞋的里子布目前都应用天然乳胶浆浸渍和静电喷涂。天然乳胶有良好的稳定性，目前使用的国产天然乳胶的总固体含量为60%左右。为了保证乳胶浆的稳定性，可在配方中加入平平加、干酪素、氢氧化钾等。为使乳胶浆易于渗入纺织纤维，可在配方中加入拉开粉BX、扩散剂NF、湿润剂JFC。为使配合剂均匀分散于乳胶浆中，各种粉状配合剂必须经过砂磨或球磨处理，制成悬浮体，以利在乳胶中的分散和防止沉淀。乳胶浆的硫化促进剂一般用DM或TMTD或两者并用，硫黄用量一般不超过1份，氧化锌作助促进剂，常用的防老剂有防老剂D、防老剂DNP和防老剂MB等。

7．亮油配方

胶面雨鞋表面浸涂亮油，一是为了美观，二是为了防老化。目前使用的亮油有亚麻仁油黑色亮油、接枝黑色亮油、透明亮油、消光亮油等。亚麻仁油黑色亮油的主要原料为干性植物油亚麻仁油。一般以硫黄作硫化剂，氧化铅作催干剂，油溶黑作着色剂。接枝型黑色亮油的主要原料为橡胶，亚麻仁油改性醇酸树脂，采用一般橡胶配方的硫化系统，着色剂可用高

色素炭黑或油溶黑。透明亮油由于品种较多，故主要原料按其品种而确定，目前采用较多的是SBS热塑性橡胶为主体的透明亮油，还有以氯磺化聚乙烯为主体的透明亮油，以及以干性油改性的醇酸树脂与橡胶相接枝的透明亮油等。消光亮油在国内为胶面鞋的新型涂料，选用沉淀法白炭黑作为消光剂，经过一定时间的研磨，然后配入透明亮油中使用，即可达到消光目的。

8. 各部件配方实例

各部件配方实例见表1-1-46～表1-1-48。

表 1-1-46 胶面胶鞋部件配方 I

单位：重量份

品种及部件名称 / 原材料名称	经便鞋		工矿鞋		彩色鞋	
	鞋面	大底	鞋面	大底	鞋面	大底
1～2号烟片胶	20		93		93	100
1号标准橡胶	70					
3～4号烟片胶		40		90		
丁苯橡胶	5	10	7	10		
顺丁橡胶	5	50			7.00	
车胎再生胶		30				
海绵再生胶						
氧化锌	4	4.50	5	5	7.50	7.00
硫　黄	2.10	2.10	2.25	2.40	2.15	2.20
促进剂M	0.60	1.50	0.90	1.20	0.80	0.80
促进剂DM	0.40		0.50	0.60	0.25	0.35
促进剂D	0.30	1.00	0.30	0.60	0.25	0.30
促进剂CZ		1.40				
防老剂A			0.50			
防老剂D		1.0	0.50	1.0		
防老剂BLE	3					
高耐磨炉黑	10	68	15	50		
防老剂2246					0.50	0.50
硬脂酸(二压)	0.50	3	0.50	2	0.30	2.50
固体古马隆	3.00	8	1.50	6		
轻质碳酸钙	72.933		40		82.05	100.45
陶土粉		1.91		7		
立德粉	10		10		3	3
钛白粉					2	2
酞青蓝					0.50	0.51
群　青					0.60	0.61
松焦油		12.50	0.50			
机　油		12.50		13		
工业脂	1.30	8	4	11		2
白　蜡			0.20			
水杨酸	0.20		0.20	0.20	0.10	
共　计	208.33	256.41	181.85	200	200	222.22
含胶率，%	48	39	55	50	50	45

（三）专用胶面胶鞋配方设计

1. 耐酸靴

表 1-1-47 胶面胶鞋部件配方Ⅰ

单位：重量份

部件名称 / 原材料名称	海绵中底	硬中底	高跟浆	夹里浆	中底布浆	头限皮
天然橡胶	100	100	100	100	100	70
丁苯橡胶						20
顺丁橡胶						10
再生橡胶	1600	700				25
硫　黄	20	10	2	2.20	2.10	2.20
氧化锌	10	3		5	4	5
二压硬脂酸	40	2		0.50	1.00	1.0
促进剂M	4.0	3.50	1.0	0.45	0.40	0.45
促进剂DM	7.00			0.35	0.30	0.30
促进剂D	3.00	2.20	0.39	0.20	0.20	0.25
轻质碳酸钙		482.96			44.96	191.133
陶土粉	158	300				
发孔剂H	10					
防老剂D	8					
机　油		23				
布　屑		40				
二甲苯树脂			15	4	1.70	
立德粉				20.49	12	
工业脂	30					3
黑油膏						5
氧化铁红				0.14		
共　计	2000	1666.66	118.30	133.33	166.66	333.33
含胶率，%	5	6	85	75	60	30

表 1-1-48 胶面胶鞋部件配方Ⅱ

单位：重量份

部件 / 原材料	夹里布浸浆(Ⅰ)	夹里布浸浆(Ⅱ)	夹里布喷浆(Ⅰ)	夹里布喷浆(Ⅱ)	部件 / 原材料	夹里布浸浆(Ⅰ)	夹里布浸浆(Ⅱ)	夹里布喷浆(Ⅰ)	夹里布喷浆(Ⅱ)
乳　胶	100	100	100	100	渗透剂JFC			0.0875	
氧化锌	2.21	2			氢氧化钾	0.167	2	0.083	1.90
硫　黄	0.443	0.60			平平加"O"	0.70	1.50	0.433	1.70
促进剂DM	1.323	2.70			CMC	0.083			
甲醛(40%)	6.70	2.66			NNO	0.068			
防老剂D	0.442	1.20			水	93.50	1.83	98.80	17.40
防老剂DNP	0.442				共　计	213.94	139.54	199.40	125
着色剂	0.104								
BX拉开粉	1.36	25.04		4	含胶率，%	28	43	30	48

接触酸类作业之防护用靴。其硫化促进系统与一般胶鞋相同，主要不同点如下。

（1）采用耐酸材料　沉淀法硫酸钡、陶土、滑石粉作填充剂，应避免选用在使用条件下不稳定的品种如碳酸镁、氧化镁等。为了提高鞋面压延后的光洁度，减少收缩性，可掺用适量的碳酸钙，但碳酸钙溶解于酸，影响耐酸性能，最好少用或不用。

（2）实际使用证明，配方中增加防老剂D的用量，能提高胶料的耐酸性能。

（3）耐酸靴涂消光亮油　过去由于配方中掺用石蜡作物理防老剂，使胶料表面粘性受

一定影响，而且也影响靴表面涂刷亮油，现在采用消光亮油后，不仅在使用条件下使表面保持惰性，而且表面光滑，容易洗刷。

（4）硫化程度以高为宜，硫黄用量以低为宜。

2．绝缘靴

为电工作业之防护用靴。配方设计应注意以下几点。

（1）天然橡胶和大部分合成橡胶都有很高的介电性能，因此橡胶作为电绝缘材料得到广泛应用。如果用手工贴合成型，选用1～2号烟片胶为宜，要严格控制生胶中的杂质。

（2）选用配合剂时，应考虑其对电性能的影响，常用的促进剂、防老剂大多含有氮或硫，因此即使用量极少，也会影响电性能。含有极性大的促进剂、防老剂的胶料，吸水性大，介电性能更会明显下降，为此硫黄用量必须减少，常用促进剂TMTD代替部分硫黄用量，促进剂通常使用噻唑类。填充剂对电性能起着决定作用，以吸水性小的碳酸钙、滑石粉为佳。炭黑一般导致橡胶的电性能下降，故不宜使用，通常以油溶黑来代替。鉴于配合剂的体积电阻一般高于生胶，所以含胶量应该高些。

（3）配用铜抑制型防老剂如防老剂A、防老剂D有助于电绝缘性能的提高。

（4）增塑剂最好用石蜡烃油，有助于绝缘性能的提高。

3．耐油靴

接触油类作业之防护用靴。配方设计应注意以下几点。

（1）生胶要选用与油液介质溶解度参数悬殊的橡胶。丁腈橡胶、氯丁橡胶是耐油常用胶种，二者并用不仅具有较好的耐油特性，而且有较高的物理机械性能和较好的贴合成型工艺。

（2）硫化剂　丁腈橡胶一般用硫黄。氯丁橡胶采用氧化锌加氧化镁系统。在硫化促进剂的选择上，丁腈橡胶一般用促进剂M＋DM＋TMTD。氯丁橡胶一般用NA-22。

（3）软化剂　以二丁酯或二辛酯为主，并用部分面体古马隆或松焦油。

（4）填充剂　以碳酸钙、陶土为主。填充剂用量宜适当增多，这样有助于抗溶胀。

（5）硫化程度要高，交联密度愈高，橡胶的耐油效果也愈好。

4．防砸、防穿刺靴

为采矿、矿石加工、采伐、建筑、机械加工等行业的安全防护用靴，其胶料硫化促进系统与一般工矿靴相同。主要不同点是，防砸靴在某鞋头部位的里子布与头面子之间安装一块钢制包头，能承受2吨以上的静压力或冲击压力。防穿刺靴在其大底与内底之间装配一层3～4cm厚的擦胶帆布或1cm厚的弹性钢板，以增强防穿刺能力。

5．防寒靴

为制冰、冷库职工用安全防护用靴，其胶料硫化促进系统与一般工矿靴基本相同。主要不同点是里子与垫底必须使用保暖性好的材料，如里子布采用长毛绒、绒毡或里子与统面之间加一层保暖海绵胶，垫底采用活络海绵或绒毡。

6．配方实例

各种专用胶面胶鞋的配方示例见表1-1-49。

二、胶面胶鞋制造工艺

（一）一般胶面胶鞋制造工艺

胶面胶鞋是胶鞋的一个大类，品种较多，而轻便雨靴、防滑雨靴的生产最为普遍，因此

表 1-1-49 几种专用胶面鞋的配方示例

单位：重量份

品种 / 原材料	耐酸靴		绝缘靴		耐油靴	
	鞋面	大底	鞋面	大底	注压法面与底	贴合法面与底
天然橡胶	92	100	100	100		
丁苯橡胶	8					
丁腈-18					100	80
氯丁橡胶						20
硫黄	2.2	2.3	0.60	0.80	2	1.5
促进剂M	0.60	1.20	0.50	0.50	0.50	0.50
促进剂D	0.30	0.35	0.40		0.20	0.10
促进剂DM	0.50	0.90	0.30	1.10	1.00	
促进剂TMTD			0.60	0.80	0.20	
氧化锌	5	5	2	5	5	5
硬脂酸	0.50	2	1.50	1.50	1	1.50
炉法炭黑	3.50	40			25	40
半补强炉黑						10
防老剂A			0.50		1	
防老剂D	2	1	1	1.50	1	2
碳酸钙	31.70		86.60			10.40
陶土粉				121.90	78.10	
硫酸钡	70	72.05				
固体古马隆		3			10	
液体古马隆	1.5	13				
工业脂	0.20	9				
松焦油				8		5
蒙旦蜡			1	1		
凡士林				2		
石蜡	0.30		1.50	1		
水杨酸	0.20	0.20				
苯二甲酸酐			0.20			
二丁酯					25	15
黑油膏						5
硬脂酸锌			2	1		
油黑			1.30	3.90		
氧化镁						4
共计	222	250	200	250	250	200
含胶率,%	45	40	50	40	40	50

在一般胶面胶鞋生产工艺中主要以这两个品种为例。

1. 胶面胶鞋贴合法生产工艺流程

图1-1-66为胶面胶鞋贴合法生产工艺流程图。

2. 鞋里制造

胶面胶鞋的鞋里布，目前以双面针织布为主。鞋里布的涂浆均已采用圆筒乳胶浸浆工艺，此工艺质量稳定，劳动生产率高。

（1）浸浆　棉毛布应先浸渍乳胶浆，浸渍前先将棉毛布依次排列缝接，接头宽度不超过15mm。浸浆量的多少与浸浆盘的直径、浸渍乳胶浆的深度和速度等因素有关。棉毛布在

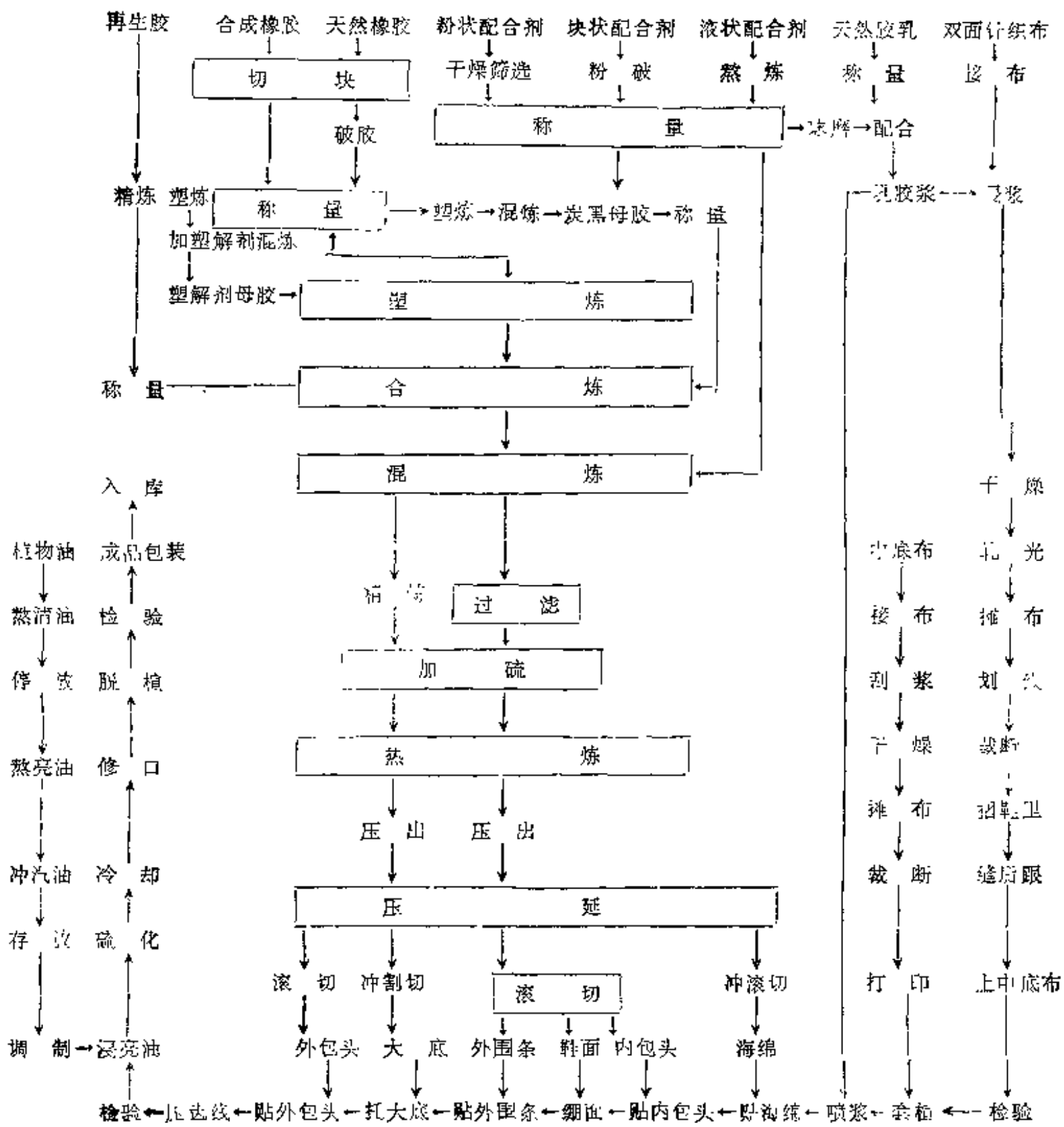


图 1-1-66 胶面胶鞋贴合法生产工艺流程

浸渍时要避免使布身拉得过紧或过松，以免失浆、漏浆。上浆率掌握在棉毛布重量的11±1%。浸浆盘的直径一般为295mm。980～1060针的双面针织布，浸浆盘的直径一般为325mm，浸浆深度一般为25～40mm。浸浆后的棉毛布，要用蒸气加热干燥，蒸气压力一般为0.392～0.490MPa(4～5kgf/cm²)。在干燥时与布接触的部位，要装置链式横条将布面与加热设备隔开，减少布与干燥设备的接触面，可防止布的两面干燥不一和产生胶浆粒子。采用薄绒坯布或长毛绒坯布作鞋里布一般不经浸浆。

（2）轧光整理　棉毛布浸渍乳胶后，需经轧光整理，首先要校正轧光辊距，使其左右一致，轧光后的布面二边平面要高低一致。轧光整理一般进行两次，第一次整理后布的宽度一般比鞋里布套裁样板排列宽度宽100mm左右，然后停放1～2天任其自然收缩，再作第二次轧光整理，整理后的宽度一般比鞋里布套裁样板排列宽度宽15mm左右，再停放1～2天后使用。轧光操作卷取棉毛布时必须做到卷子中心与外层宽度尺寸一致，不应有打褶、皱纹、歪纹、洞眼等质量问题。

（3）摊布　摊布时布层之间上下两边要对齐，要经常用套裁样板校对宽窄，使布的宽度与样板排列宽度基本吻合。摊布层数电裁剪为40～60层，手工裁剪为8～10层。

（4）裁剪　裁剪的方法有电刀裁剪和手工裁剪两种，电刀裁剪的效率比手工裁剪高5～6倍，由于电刀裁剪布层较厚，故裁剪时应注意电剪刀与棉毛布保持垂直，不应歪斜，以减少上下层的误差。裁剪后里子应对折，以作自检，左右片大小要一致。

（5）翻折鞋里布　鞋里布裁断后，将浸乳胶浆的一面折向里面，翻折时两翼下脚与后跟帮两边要对齐，要求折得平整。若产品采用硬中底，则缝中底后再将有乳胶浆的一面翻出。若产品采用海绵中底，则在缝中底前将有乳胶浆的一面翻出后再缝中底。在翻折鞋里布时凡发现有孔洞、粗纱、漏针、破损、油污、硬粒、打褶等疵病，都应剔除。

（6）后跟包缝　缝针密度一般为每厘米3针。

（7）缝中底　产品采用海绵中底时，中底布的缝针密度一般为每cm2.5～3针，如采采用锁(拷)边工艺，锁边针脚为每厘米2～2.5针；若产品采用硬中底，则缝针密度一般为每厘米2～2.5针，缝边距离3～4mm，鞋里布与中底布松紧要适当。缝纫用的底面线一般使用60支×6股蜡线。

3. 胶料半制品部件制造

为了满足产品成型工艺要求及保证产品质量，胶料半制品必须表面光洁、收缩性小，胶料致密而无气泡，花纹轮廓清晰，无早期硫化现象及有适当的柔软性和粘性。为确保上述要求，必须严格控制各工序的工艺条件，采取一些必要措施，其中较为主要的有：控制原材料的细度、水分；固体配合剂应粉碎过筛；液体配合剂、填充剂的水分如超过规定指标时，应进行熬煮或干燥；再生胶应精炼加工，以保证胶料表面光洁及防止气泡产生。根据产品及部件的不同要求和所选用的胶种，制订并控制塑混炼胶料可塑度、容量、辊温、辊距和硫化起步点等，以确保配合剂的均匀分散及混炼后的产品质量。混炼胶应及时冷却并停放，但停放期不宜太长，尤其在夏季，以防胶料焦烧。对可塑度要求较高的胶料，可分段塑炼或者在塑炼时加入塑解剂（或塑解剂母胶），以提高塑解效果、节约台时。胶料压延出型是胶料半制品制造的主要工序，它包括热炼、压片、压出、压延、冷却、冲切（滚切）等工序。实践证明，在胶面胶鞋制造过程中都要把各种压延胶片，通过冲切、滚切和裁切制成一定形状的胶部件，如鞋统、鞋头、大底、海绵中底、围条、包头等。为了提高压延胶片的物理机械性能和胶料的利用率，目前极大部分工厂对鞋面、大底等部件都采用了压出工艺，实现了大底、鞋面和后跟生产中的热炼、压出、压延、冲切（滚切）工艺连续化，以及海绵中底、大梗子、前后跟皮等部件生产中的热炼、压延、冲切（滚切）工艺连续化，从而简化了工序，提高了劳动生产率，减轻了劳动强度。多部件（鞋面、上口线、里后跟、内包头）一次定型压延，已在胶面胶鞋出型工艺中广泛应用，取代了贴合成型的多工序操作，提高了劳动生产率，对产品标准化和质量也有一定作用。

（1）胶面胶鞋鞋面滚切出型　鞋面压出、压延一次出型、定型滚切工艺连续化是胶面胶鞋结构与工艺相结合的一次重大改革，其生产流程如图1-1-67所示。

a. 热炼好的胶卷由传送带送至压片机。

b. 压片机不断划出厚10mm左右，宽65mm左右的胶条，由传送带送至压出机。

c. 胶条自动塞入压出机，并不断压出厚8～9mm、宽200mm的双片胶条或400mm左右的单片胶条送往压延机。

d. 压延机辊筒上刻有轻便雨靴的上口线、前包头、后跟皮形状，胶面压延后经冷却辊

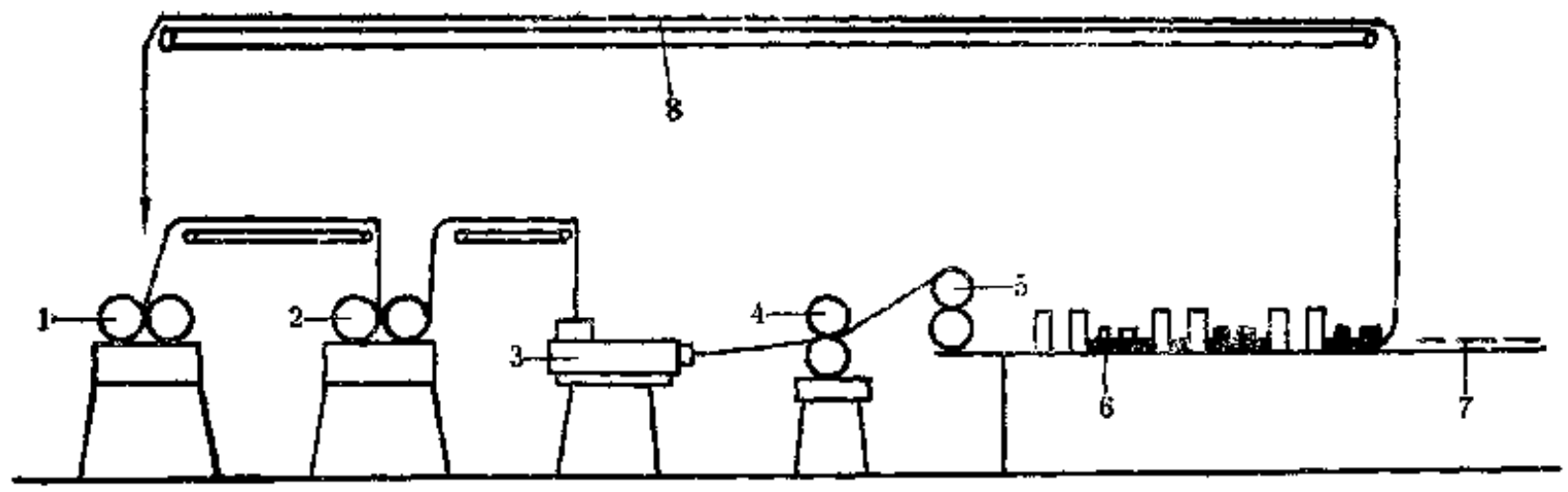


图 1-1-67 胶面胶鞋鞋面压出、压延一次出型
1—热炼；2—压片机；3—压出机；4—压延机；5—冷却辊筒；6—定型滚切装置；
7—滚切好胶面；8—返回边料

筒送至滚切装置定型滚切。

e. 胶面送至约4m长的传送带，传送带上装置圆头形切断滚刀、后跟切断滚刀、统头切断滚刀，滚切刀由传送带下边的滚筒带动，各滚切刀由吸铁定点切断。

f. 传送带末端两边有专人检查胶面质量，并同时把回丝拉掉，经传送带送回热炼机，检查后的胶面送至成型。

（2）大底热炼、压出、压延、冲切工艺 胶面胶鞋自推广大底连续机械冲切后，加上胶料的自动传送装置，使热炼、压片、压出、压延、冷却、冲切以及返回胶等工序全部实现机械化、连续化生产，其生产流程如图1-1-68所示。

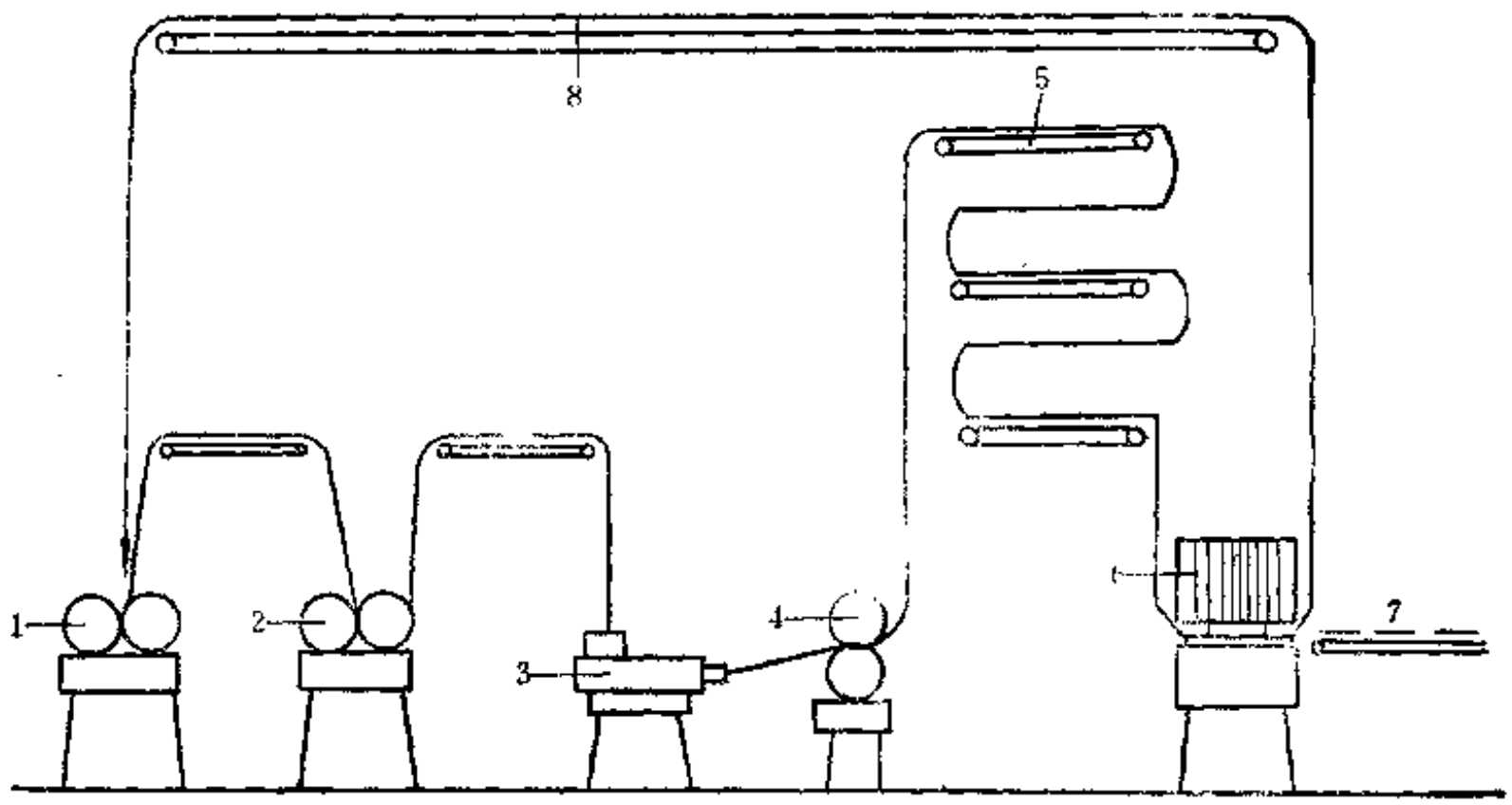


图 1-1-68 胶面胶鞋大底压出压延一次出型
1—热炼机；2—压片机；3—压出机；4—压延机；5—冷却装置；6—冲切大底机；
7—冲切好的大底；8—返回胶

a. 热炼好的胶卷，由传送带送至压片机；

b. 压片机不断划出厚15～20mm、宽80mm的胶条由传送带自动送至压出机；

c. 胶料自动塞入压出机，并不断压出胶片送至压延机；

d. 由压延机压延成一定厚度和花纹的大底胶片，通过传送带用三角滚轴将胶片弯曲成波浪形，使胶片充分冷却收缩，第2～4层平坦冷却，然后送至大底冲切机；

e. 大底冲切机连续冲切出大底，其返回胶由传送带送回热炼机，冲切好的大底经检验后，供成型使用。

大底压出工艺一般采用φ150单螺杆压出机，螺旋转速29r/min，压出机头温度控制在60～70℃，机身用冷水冷却，保持在40～50℃。控制压出机螺杆转速、压出机头温度、压延机辊温及线速度、冲切模具的角度和温度，都是保证顺利出型、防止胶料早期硫化的重要措施。大底采用压出工艺后，胶片组织紧密，表面光洁、无气泡，断面无夹层，胶料利用率提高，硫化胶耐磨性能提高，大底穿用寿命提高10%左右，并大大减轻了工人劳动强度，有利于工人身体健康。

大底压延、冲切连续化的要求如下。

a. 严格控制划片、压出、压延、冲切和传送装置的线速度配合，根据工艺要求随时作适当的调整。

b. 严格控制胶料的冷却。冷却传送带要达到要求的长度，冷却可采用自然冷却、冷却辊冷却、强风冷却、喷雾及浸水冷却等方法，使胶片充分冷却，防止大底冲切后收缩，不合使用要求。

c. 冲切模具要严格控制倾斜角度，使用时注意冲切模具水准线，温度要严格控制。

d. 大底胶料配方注意软化剂的品种和用量，胶料可塑性不宜过高，以防止冲切时粘模。

e. 在有条件的情况下，大底传送装置可利用布置在地下的运输带，以减少占地面积，使车间整齐美观，在夏季还有利于车间的防暑降温。

（3）高跟（后跟）压出、压延、冲切工艺连续化　胶面胶鞋-高跟过去一般均采用手工裁割，劳动强度大，生产效率低。采用机械冲切并与热炼、压出、压延连续作业后，形成了与大底相同的热炼、压出、压延、冲切连续工艺。这样不但提高了劳动生产率，而且减轻了劳动强度，有利于工人劳动保护，并解决了后跟大小不一、歪斜不正、坡度不匀等影响外观质量的弊病。

（4）海绵中底冲切出型或滚切出型　冲切出型刀模及设备制造比较简单，占地面积小。目前均已实现了压延、冲切工艺连续化，不少冲切设备已改为滚切，为了操作方便和减少更换冲切或滚切时间，可把各种规格滚刀安装在若干台相互连接的滚切机上，当需要哪个号码海绵中底时，就将压延的胶片引入那台滚切机进行滚切。滚切出型具有比冲切出型效率高（2200～2400双/台·小时）、轮带使用寿命长及噪音小等优点。

胶面胶鞋胶料主要部件的一般工艺条件如表1-1-50所示。

4. 胶浆制造

胶浆是将生胶或混炼胶料溶解在某种有机溶剂中的溶液，可分为生胶胶浆和混炼胶胶浆。用胶乳浆代替溶剂胶浆，可简化工艺，节约汽油等溶剂，对工人健康和生产安全都有很大的好处，在胶鞋生产中直接使用胶乳浆是很有意义的一项改革。

（1）汽油胶浆的制备要点

表 1-1-50 主要部件的一般工艺条件

工序	项目	部件			
		大底	鞋面	海绵中底	围条、内外包头
塑炼	可塑度(威廉氏)	0.50左右	0.50左右	0.60～0.65	0.45～0.50
混炼	可塑度(威廉氏)	0.45～0.50	0.45～0.50	0.55～0.60	0.48～0.55
压出	机头温度，℃	60左右	65左右	40～50	—
	胶片厚度	大底厚度的3～4倍	鞋面厚度的6～8倍	海绵厚度的20～25倍	
压延	辊温，℃	花辊40～50 光辊55～60	上辊90～95 下辊75左右	上辊50～55 下辊35～40	上辊75～85 下辊80～90
	线速度，m/min	8.5～8.8	8.2～8.5	8～8.5	—
冲切	胶温，℃	25～30	—	30～35	—
	模温，℃	110～130	—	不加温	—

a. 汽油胶浆可塑度要求及胶料与汽油的比例，见表1-1-51。

表 1-1-51 汽油胶浆可塑度及胶料与汽油的比例

种类	含胶率 %	用途	配合比例		可塑度 (威廉氏)
			胶料	汽油	
中底布浆	60	中底帆布刮浆	1	1.5～2	0.50～0.55
里子浆	75	胶面胶鞋里子浆	1	3.5～4	0.55～0.60
高跟浆	85	胶靴高跟及模压大底浆	1①	10～10.5	生胶拉丝状
大底浆	85	出型辊筒底浆	1①	15～20	生胶拉丝状

① 非混炼胶料，全部用生胶拉成丝状后，溶解于汽油和打浆。

b. 操作要求 将混炼胶片压成2～4mm的薄胶片，表面涂隔离粉剂，冷却后用切片机或手工将胶片切剪成长宽各10mm左右的小胶片。为提高胶面胶鞋胶浆的粘性和防止透浆，一般在配方中取出15%左右的生胶，制成生胶浆，在打浆前期首先加入浆桶搅拌半小时以上，然后投入混炼胶浆片和汽油。在搅拌过程中，应经常注意胶浆的温度，避免因升温而造成凝胶及自硫，加硫黄前应检查搅拌机或浆桶温度，如超过50℃应暂停搅拌，待温度下降后加入硫黄继续搅拌，胶浆的搅拌时间约为6～8小时，但须视胶料是否均匀地溶解在溶剂中而定。

c. 溶剂的选择 选择胶浆溶剂要求对胶料不起化学变化，对胶料质量无影响；对操作工人无毒或毒性小；在室温下具有一定的蒸发速度，无吸湿性；不易燃烧等等。汽油是一种不与橡胶起化学变化的溶剂，蒸发速度符合胶浆制造要求，而且毒性小，因而它比其它溶剂具有较好的性质，是胶鞋厂用来制造胶浆的主要溶剂。

（2）胶乳浆的制备要点

a. 胶乳去氨 天然胶乳由于细菌及酶的作用，会产生酸类物质，从而使pH值逐渐降低并导致自然凝固。为保持其稳定，一般需加入氨。在配制胶乳浆时，当胶乳中加入配合剂后，随着时间的延长其粘度逐渐上升，配合剂中尤以氧化锌作用最强。氧化锌与游离氨及铵离子作用，生成锌氨络离子。此锌氨络离子与胶乳粒子表面的脂肪酸作用，生成非表面活性

的锌皂，因而使胶乳渐渐稠化，影响粘合性能，同时也给工艺操作带来困难。为此，天然胶乳在加入配合剂前，一般均用甲醛去氨处理。但去氨会影响胶乳浆的表面粘性，故在不加配合剂（如胶面胶鞋夹里喷浆）或氧化锌用量较少的胶乳胶浆中，可考虑不作去氨处理。

b. 配合剂分散体制备　配方中大部分有机配合剂亲水性较差，直接配入胶乳中不易分散均匀，所以在加入胶乳之前应先制成稳定的悬浮体。制造方法是将粉状配合剂与一定量的稳定剂、分散剂、软水放入球磨罐中球磨，按照不同的使用要求，可采用两种球磨方法，一种是将各种粉状配合剂分别球磨，其配比见表1-1-52，另一种是将各种粉状配合剂按使用比例混合球磨，但只适用于专一配方，见表1-1-53。

表 1-1-52　粉状配合剂分别球磨的配比

配合剂名称	氧化锌	硫黄	促进剂 DM	促进剂 TMTD	防老剂 MB	防老剂 D	防老剂 DNP
	100	100	100	100	100	100	100
10%NNO(分散剂)	20	20	20	20	20	20	20
10%干酪素(稳定剂)	40	40	40	40	40	40	40
软　水	40	40	40	40	40	40	40
共　计	200	200	200	200	200	200	200
最少球磨时间,h	48	72	48	48	48	48	48

表 1-1-53　粉状配合剂混合球磨配比

配合剂名称	配合剂球磨	配合剂球磨	颜料球磨	配合剂名称	配合剂球磨	配合剂球磨	颜料球磨
硫　黄	180	107		柠檬黄			305
促进剂TMTD		107		中铬黄			34
促进剂DM	540			10%NF(扩散剂)	480	98	177
氧化锌	900	71		10%干酪素(扩散剂)	900	200	177
防老剂D	360	108		软　水	1140	203	495
防老剂DNP		106		共　计	4500	1000	1200
炉法炭黑			12	球磨时间,h	72	72	12

c. 胶乳专用配合剂溶液制备

JFC渗透剂　只要将沸水加入搅拌均匀，再加入适量的10%KOH溶液使pH值调整到8左右即可。10%NF扩散剂　将90份软水加入10份NF扩散剂中溶解待用。10%干酪素　将60～70℃之温水加入干酪素中，膨胀1小时左右，加入KOH溶液（或硼砂溶液或氨水），搅拌均匀待用。10%拉开粉　将90份沸水加入10份拉开粉中，搅拌均匀至完全溶胀，冷却停放待用。20%平平加"O"将80份沸水加入20份平平加"O"中搅拌溶解待用。

d. 胶乳浆配制及使用要求　①不宜使用有酸败腐烂、增稠结团的胶乳。②胶乳浆应根据需用量配制，现配现用，存放时间一般不超过24小时。夏天当班配好当班用完，以免胶乳胶浆增稠，影响附着力。③胶乳浆的pH值用KOH溶液调节，一般控制在10～11。④各种回浆变动较大，返回使用时应调整其pH值及粘度，过滤后与新配制的胶乳浆并用或与里子胶乳喷浆并用。⑤天热时胶乳浆易变质，可在配方中加入适量乙萘酚或其它防腐剂。⑥球磨停

放时间较长的配合剂，使用前应充分搅拌均匀。

5. 亮油制造

分黑色亚麻仁油亮油、黑色接枝合成亮油及透明亮油等不同制法。

（1）黑色亚麻仁油亮油

a. 清油精制　清油即未加任何其它组分的亚麻仁油。升温至230～240℃，不断搅拌，加热90分钟左右，使油中所含蛋白质、醣类、磷脂以及游离脂肪酸和蜡质沉淀析出。精炼后的清油不能立即使用，须在容器内停放1～2周，使沉淀物澄清。对含有水分的清油，升温过程要稍慢，并加速搅拌，使水蒸气易于挥发。

b. 加料熬煮　第一天升温至80～90℃，加入硫黄。继续升温至100～110℃，加入油溶黑，加温至180～190℃，加入氧化铅。升温至240℃左右，然后降温至220～210℃，保持温度在210℃或220℃至第一天结束。第二天升温至220℃。使温度保持在228～230℃间，此时不断检测粘度变化，以丝头长度测之，热天应稍"老"——即丝头长些。当可拉出有韧性的细丝并可回缩时，表示熬煮已经完成。熬油升温如图1-1-69所示。

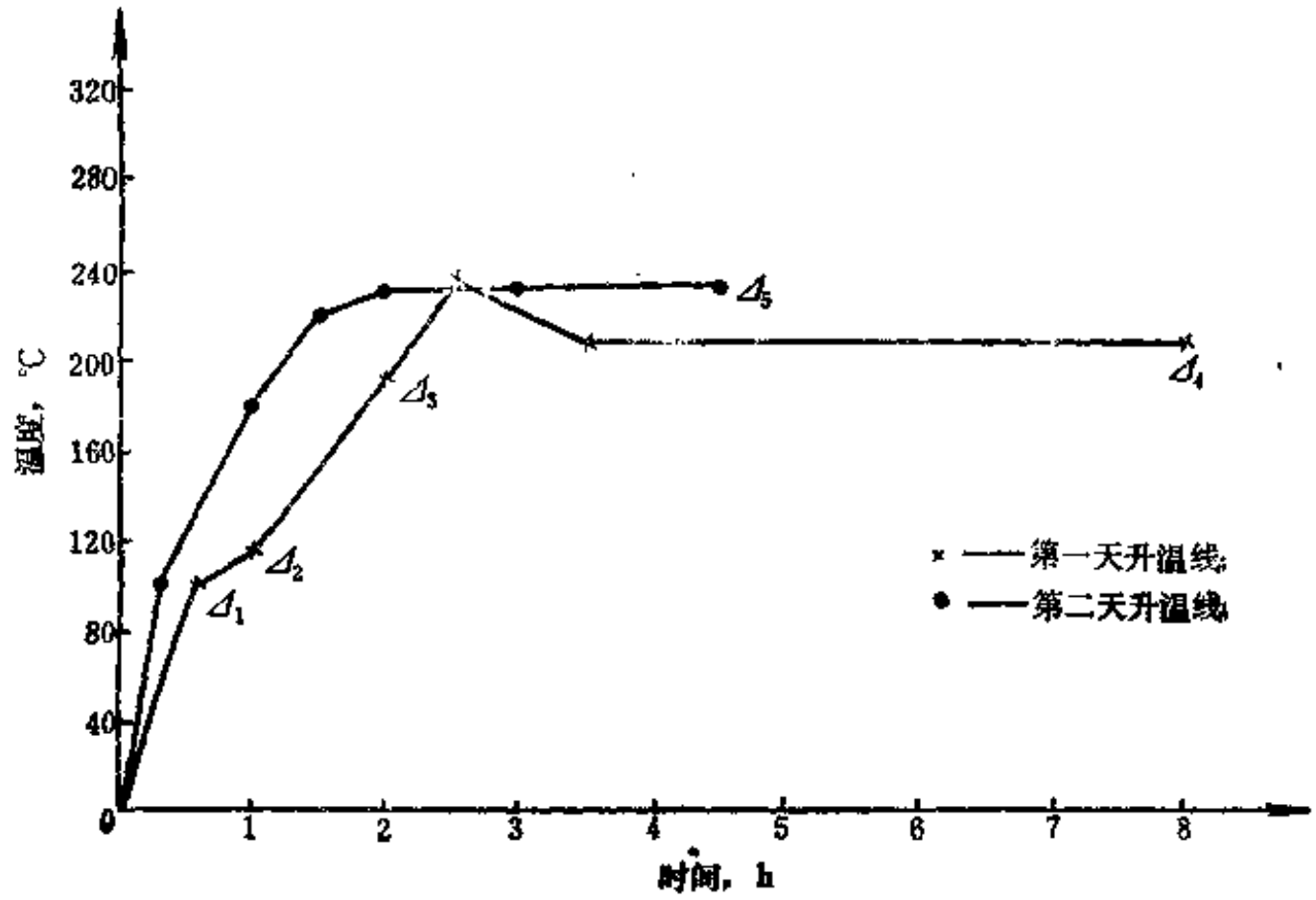


图 1-1-69　亮油熬油升温曲线图

（熬煮总时间一般控制在12～13小时内）

Δ_1—加硫黄时温度；　Δ_2—加油溶黑温度；

Δ_3—加氧化铅温度；　Δ_4—下班结束关闭电门；

Δ_5—冲油时的温度

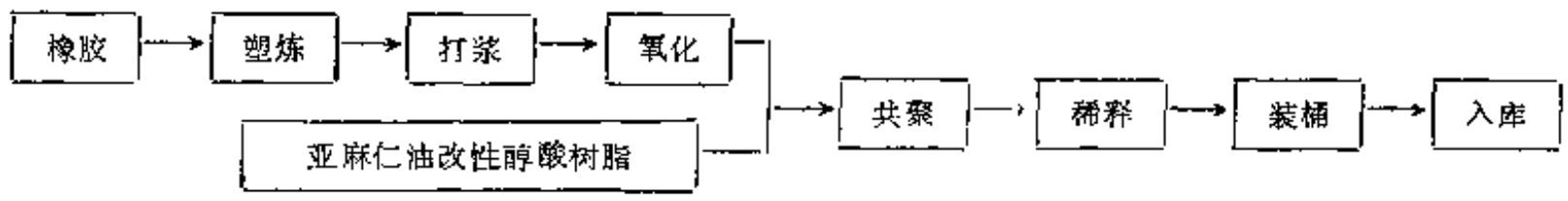
c. 冲油　熬煮好亮油不能直接作为涂料，必须稀释后才能应用。冲油时应先将熬好的油倒入封闭式的冲油器内，将搅拌器开动，再徐徐加入汽油，搅拌20分钟左右，关闭搅拌器，放出亮油，并用汽油将冲油器内的亮油冲洗干净，一并混入亮油中。放入密闭的贮藏桶内存放。一般冲油比例为亮油：汽油＝1:5～8。

d. 亮油贮存　亮油在熬煮过程中，所加入的固体粉末原料只有一部分与油化合，大部分呈微细颗粒悬浮在溶液中，如未经停放就直接应用，由于微粒的存在，会影响折光继而对光泽带来影响。亮油的存放过程不仅是一个沉淀澄清过程，而且还是个内部聚合过程。存油的周转存量必须在三个月以上或更长一些，贮存停放期间，不能任意翻动混合，以免影响贮

存效果。

e. 亮油的质量问题　常见的有光泽持久性差，不爽手，漆膜龟裂，失光等。造成上述质量问题的原因很多，主要有亚麻仁油不纯，含有较多的抗干杂质及亲水杂质等；亮油熬煮过"老"或过"嫩"；亮油贮存过短；溶剂的溶解能力差；硫化工艺条件不合理等等。

（2）黑色接枝合成亮油　是以合成橡胶为主的溶液与亚麻仁油改性醇酸树脂接枝共聚物。此法制得的涂膜附着力强，弹性好，耐老化性能好。制造工艺过程如下：



a. 橡胶塑炼要分段薄通操作，可塑性要求高，可塑度指标必须在0.64以上。

b. 胶浆氧化在加温至120℃条件下进行，氧化时间4小时以上，粘度指标为10翻，达到8～9秒。

c. 加温至140℃后进行共聚，并保温6小时。

d. 稀释与贮存　胶料与溶剂比例1:10～12，接枝合成亮油的周转存量三个月以上或更长一些，其原理与亚麻仁油亮油相同。

e. 配方　橡胶与油改性醇酸树脂共聚物100；工业汽油140；防老剂少量；苯茚酚树脂（交联剂）适量；亚麻仁亮油50～100。

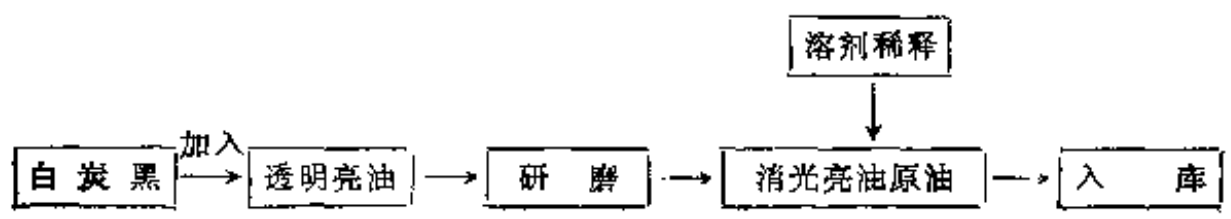
（3）透明亮油

a. 一般生产上都应用SBS苯乙烯和丁二烯嵌段共聚物。涂层的透明度高，光亮鲜艳，手感较好，但保光度和耐日光老化性能不够理想。一般配制比例为：SBS 100，二甲苯100；工业汽油1400。固体含量控制在7～8%为佳，浓度一般控制在54°（波美比重计）左右，使用时保持亮油清洁，回油要经过滤沉淀，去除其杂质后再掺用。

b. 橡胶与亚麻仁油改性醇酸树脂的接枝共聚物，加入少量防老剂和适量交联剂（561苯茚酚树脂）。涂层具有漆膜伸长率高、附着力强的橡胶型特性，而且具有光泽好、手感爽的醇酸树脂特性，用作深色全胶鞋的表面涂层较为理想，用作浅色和彩色全胶鞋的表面涂层仍有泛黄现象。不宜使用。一般配制比例为：橡胶与油改性醇酸树脂共聚物100；工业汽油100～150；二甲苯少量；防老剂4010少量；561交联剂2。

c. 顺丁橡胶亮油　由于手感差，耐污染性差、亮度差、彩色不鲜明，而且在使用中过滤要求较严格，目前这种透明亮油已基本淘汰。

（4）消光亮油　消光亮油在胶面胶鞋表面作涂层用，在国内属新开发产品。消光油的制备关键是消光剂的选择及加工。经试验白炭黑的消光效果最为理想，其折光率要求在1.45～1.55；颗粒直径应在25～100μm范围内，250目筛子应全部通过，白炭黑必须经过研磨处理，这样可以在透明亮油中消除白炭黑的沉淀现象，而且浸鞋后胶鞋表面光洁、细腻、消光效果理想。其工艺流程加下：



消光亮油的成品标准：粘度2.4cP以下；固体含量8.9～9.3%；消光度6～8%（光电光泽计测定）；漆膜伸长率200%以上。

6. 成型方法及工艺要点

胶面胶鞋的成型方法有贴合成型、模压成型和注压成型等。

（1）贴合成型　贴合成型是目前胶面胶鞋采用最广泛的成型方法。即将胶鞋各部件按顺序用手工或半机械化法进行贴合。其工艺流程为：里子套楦→里子胶乳喷浆→连续干燥→流水线成型→机械化上亮油→硫化→剪剥→检验包装→入库，基本上实现了连续化生产。

a. 高压静电喷浆　胶面胶鞋贴合成型准备工作主要是喷浆。喷浆方法有汽动喷浆和高压静电喷浆，多采用后者。高压静电喷浆是应用一个具有锐利边缘高速旋转的金属杯（简称旋杯），并在旋杯轴上接通负高压静电，则旋杯就形成了一个高压电极，于是其杯口的边缘产生充分的电晕放电。当乳胶浆被送到旋杯的内壁，由于回转效应，乳胶浆受离心力的作用向四周扩散，并向旋杯口流甩。流甩至旋杯口的乳胶浆又受到强电场力的分裂作用，遂进一步雾化为乳胶浆微粒子。在电场力的作用下，胶粒离于群迅速向异极性工件（鞋楦）表面吸附中和，于是乳胶浆便均匀地、牢固地吸附在鞋楦的表面，这样就形成了静电喷浆。静电喷浆装置主要有静电高压发生器、操作台贮浆桶和旋杯电极雾化器等。喷浆条件如下：高压静电60～90kV；单相串激电动机功率40～80W；转速2850～4000r/min；电压220V；喷杯直径45mm；鞋楦与喷杯距离260mm左右；喷浆后在50℃左右干燥2分钟，再自然干燥30分钟即可成型。静电喷浆的优点是浆滴细微，喷涂均匀，操作简单，环境清洁，胶浆浪费少等等。

b. 胶面胶鞋成型流水线一般有两种形式。第一种为转动运输链式成型流水线，即成型操作台上有一条转动的挂有浆鞋板的运输链，随时向转动运输链上放浆鞋、大底、胶面等，操作工可随时取下这些部件。与成型工作台平行的有一条传送带运送鞋，在运输带尾端装有海绵滚球滚压胶面，以提高附着力。第二种为小流水成型流水线，即将各种半成品部件用运输链传送到成型工作台，操作工分别绷统、绷头、上大底、贴沿条等，然后通过检验放上传送带进行上亮油和硫化。胶面胶鞋贴合成型实现了海绵机压后跟、海绵机包大底、机压胶面，使成型工艺不用手工滚压，大大减轻了劳动强度，提高了生产效率和产品质量。胶面鞋成型操作要注意：里子套帮后跟茎要拉正拉直，每只钉子要扎穿扎牢，中底不得歪斜和冲前缩后，浆鞋要干燥适当，绷统统头要防止胶面拉薄，要求严格，上大底要防止产生气泡，机压大底要先顶后包，模压大底要增加机压时间和压力，要均衡生产，防止生鞋磕碰扎粘等弊病。

（2）模压成型　模压成型是一种比较先进的成型硫化方法，其主要特点是简化了胶面胶鞋生产流程，减轻了劳动强度，提高了劳动生产率，并使产品规格标准化，为扩大合成橡胶的使用创造了有利条件。但由于模压全胶鞋在机械设备上尚未过关，在产品质量上还存在一定问题，如统面的柔软性比贴合工艺差，胶鞋表面不能上光油，外观不美，消费者从习惯上还不能接受，这种成型方法在国内目前还很少应用。

（3）注压成型　注压成型是较模压成型更为先进的胶鞋成型硫化方法，它具有更多的优越性，生产流程也更加简化。但采用目前传统的橡胶配方等工艺，看来很难实现，必须选用先进的注压设备和橡塑并用工艺，才能实现上述目的。

7. 胶鞋硫化

硫化是胶面胶鞋制造过程中最后一道重要工序。胶面胶鞋通过硫化，获得优良的物理机械性能。

（1）设备　我国目前采用的硫化设备多数是罐盖能转动的插销式卧式硫化罐，罐的后部装有热风循环装置，罐内装有螺旋翅形散热器。

（2）操作　胶面胶鞋一般均采用混合气硫化法，在硫化开始的一段时间（约占总硫化时间的三分之二）用热空气硫化，后一段时间（约占总硫化时间的三分之一）改用饱和蒸汽硫化，这样既提高了硫化罐的生产能力，克服了热空气和直接饱和蒸汽各自的不足之处，又提高了胶鞋的物理机械性能和穿用寿命。硫化温度一般在134℃左右，空气压力0.275～0.294 MPa（2.8～3kgf/cm²），硫化时间为50～60分钟。硫化工艺中必须贯彻定人、定罐、定压、定时、定温、定量等六定要求，认真贯彻六定对稳定提高胶鞋质量具有显著效果。

8. 胶面胶鞋彩色印花工艺

彩色胶面胶鞋印花，在国内是80年代初发展起来的一项新技术。这一工艺的运用为胶面胶鞋的花色品种不断翻新开辟了新途径。印花胶面鞋要求花纹轮廓清晰，色彩鲜艳，不能出现有纹或胶面底板模糊现象。

（1）对色浆颜料的选择　颜料色彩鲜艳。具有一定的耐热性，要求硫化后不变色，一般选用高分子有机颜料，这种颜料具有耐光性，在浆液中加入少量的紫外线吸收剂，能防止光老化。

（2）对色浆溶剂的选择　色浆的粘度大小及溶剂挥发的快慢对印花工艺均有一定影响。除控制好橡胶的可塑度指标外，尚需控制好胶料与溶剂的配比，一般以乙酸乙酯来调节色浆的粘度，以工业汽油作稀释剂控制其浓度，以200号溶剂汽油调节其挥发速度。

（3）胶种和含胶率选择　采用天然橡胶作色浆原料，因为硫化后能与胶面牢固结合，色浆胶料含胶率一般在50%左右，胶料与溶剂配比一般为1:5。参考配方：1号烟片胶100　硫黄1.5　氧化锌2　硬脂酸0.5　促进剂M0.8　促进剂D0.3　促进剂DM0.60　防老剂SP3　钛白粉84.30　RX-树脂2　着色剂5　共计200。

（4）印花工艺　目前国内胶面胶鞋印花一般采用二种工艺：即辊筒法涂料印花和平板筛网涂料印花。这二种印花方法都具有工艺简单、印制精密的特点，而前者又能与胶面压出、压延、印花、滚切实现连续化生产，从面大大简化了工艺，提高了生产效率和产品质量。后者只能进行间隙印花，其生产效率比前者低，适用于小批量生产。

a. 辊筒法涂料印花　印花前做好各种清洁工作，特别是刀口及花辊不允许沾有尘灰。然后开动印花机，调节好括刀角度及花辊压力，待正常后将色浆倒于刀架上，待色浆滚上花辊后，仔细观察直到花辊底板色浆清晰为止（每调一只花辊需注意其与传动带的线速度是否相符），一般要求花辊的线速度稍大于传动带的线速度，以防印花胶料打褶）接着即可将鞋面料平放于传动带上，进行滚印。印花设备主要技术参数如下：

电动机　JQ_3-90S	1.1kW935V·P·M
蜗轮减速器	M3　I=1:38
齿　轮	M3　280
链　轮	5/8″　Z48　Z28
皮带轮	HT15-33　A型　φ74　φ140　B型　φ148
花滚筒	φ142　9.5～10r/min
刀　片	兰钢
传动带	橡胶

b. 平板筛网涂料印花

① 筛网制作及规格的选择　筛网是平板涂料印花的基本工具之一。制作一种用来涂胶膜的尼龙筛网，利用黑白稿上图形的遮光，胶膜经过感光，不透光的部分不发生光化作用，仍为水溶性而易被水冲去，透过部分的胶膜由于光照而成为不溶的胶膜附着在尼龙筛网上，橡胶胶浆通过筛网的孔眼印制成各种图案。尼龙筛网规格有70目、150目、200目、230目等，从实际结果看，筛网孔径小，图案花纹清晰，边缘整齐。但大色块、粗线条的图案也可选取孔径较大的筛网。

② 配方和工艺的确定　配方选用天然橡胶作色浆原料，在胶浆胶料中加入适量的配合剂，对提高印花质量和光洁度都是合宜的，配合剂的用量大，在溶剂中溶解性差，且印制花纹的操作困难，堵网现象严重。一般胶料含胶量为50%，参考配方：橡胶100　钛白粉94　氧化锌6　共计200。溶剂一般选用二甲苯与汽油混合溶剂，以调节胶浆溶剂的挥发速度，解决胶浆干固快、堵塞筛网的弊病。印花设备主要有工作台、手工刮浆刀和已经制版的筛框印架。工作台要求平整，刮浆刀是一块装置在木板上的耐油橡胶刀片，刮刀的长度根据筛框印架内径宽度而定，橡胶刀片的厚度和硬度都影响印刷时吃浆的多少及厚薄，硬的刀片比薄软的吃浆少，印刷时用力要均匀，印架内胶浆存放不易过多或过少，以保证花纹清晰。工作完毕后，筛网和刮浆刀用溶剂洗刷干净，防止胶浆干固在网眼内和刮浆刀上。

9．胶面胶鞋转移贴花工艺

胶面彩色雨靴的生产在我国已有几十年的历史，但均采用单色胶料或几种单色胶料拼制而成，而胶面彩色雨鞋采用转移贴花图案的工艺，则是近几年发展起来的新技术。其方法是采用适当的涂料涂在聚酯薄膜或聚氯乙烯薄膜上，使需要的图案在薄膜纸上形成反向图，再将该薄膜贴于未硫化的彩色雨鞋的统面显眼部位，经过硫化把图案形状准确地转移到统面上，从而使彩色胶鞋印上花纹清晰、色泽鲜艳、醒目而富有立体感、耐晒且牢度好的图案。这一工艺为胶面胶鞋的花色品种不断翻新开辟了又一途径。目前，这种贴花转移工艺大体上有以下几种方式。

① 将套色图案预先反印在薄膜或纸张上，用水、溶剂或直接加热处理法进行图案转移，然后上光，再经过硫化加固。

② 把贴花图案反印在特制的薄膜上，直接贴于胶面，不取下薄膜基材，硫化后和胶面结合成一体。

③ 基本同（2），只是薄膜材料在胶鞋硫化后揭去，不和胶面结合成一体。

彩色雨鞋贴花图案的制作过程如下。

（1）橡胶色浆的制备　用于印制胶面胶鞋转移贴花图案的色浆应具有良好的成膜性和光泽度，有优良的伸长和弹性、良好的操作性和存贮性。天然橡胶的色浆配方如下：天然橡胶100，硫黄1～2，氧化锌1.5～2.5，硬脂酸0.5，促进剂M0.7～0.9，促进剂D0.30～0.50，促进剂DM0.5～0.7，树脂1，颜料适量。生胶可塑度0.7左右　混炼胶与溶剂配比为1:5～10。

（2）基材的选择　薄膜基材是转移贴花赖以印制的基础。

① 选用PE、EVA吹塑薄膜为基材　由于PE、EVA的塑化温度低于胶面胶鞋的硫化温度，虽然这二种薄膜硫化后与胶鞋都有较好的亲和性，但EVA薄膜硫化后部分呈黄色，且在印刷时薄膜遇上橡胶溶剂出现收缩，影响套色效果。PE在印刷时也有收缩现象，而且硫化后薄膜表面有较明显的波纹甚至小裂口。

② 选用PP、PVC和聚酯薄膜　由于这三种薄膜的塑化温度高于胶鞋硫化温度，所以是

理想的基材，其中聚酯薄膜因表面光洁度极好，胶面胶料在硫化过程中呈融熔流动状态时，聚酯薄膜表面的光洁度便可转移至胶面上来，就如照相上光的原理一样，显示出光亮的图案。薄膜厚度规格以0.025～0.03mm为好，既可节约原材料、降低成本，又有一定的挺性，便于印刷。

（3）网板的制作　基本上与印花工艺中的平板筛网涂料印花相同。

（二）专用胶面胶鞋制造工艺

1．耐酸靴

硫酸钡是耐酸靴配方中的主要配合剂之一，其特点是耐酸。由于硫酸钡的相对密度大，故胶料的体积会随含胶率的提高而容易收缩。为解决收缩，除使用部分碳酸钙外，还可提高塑炼胶可塑度及适当增加和选用软化剂以减少收缩，增加粘性。由于硫酸钡中含有游离硫，故促进剂不宜在混炼初期加入，应在最后与硫黄、黑油膏一起加入，避免胶料在加工过程中早期自硫。同时还应控制各工序的辊温、胶温及电热刀温，以防胶料在混炼、过滤、压延或割切时自硫。为防止使用时酸液进入鞋内，除成型时要加强各部件的粘合牢度外，还要对成品逐一作浸水检查，这是制造耐酸靴过程中极为重要的质量检查关。耐酸靴的胶料部件规格为：鞋统厚度1.1～1.2mm；鞋头厚度1.2～1.3mm；围条1mm；高跟20mm。

2．绝缘靴

各部件厚度为：鞋面1.5～1.6mm；大底前掌10mm；中部腰档3mm；后掌5mm；高跟20mm。天然橡胶要通过电光照明检查，不得含有杂质，各种配合剂应经过筛选及干燥，使杂质与水分含量越小越好。在塑、混炼及出型过程中，炼胶机不准使用金属夹板，并应尽量少划刀，以防胶料中混入金属屑粒，影响成品绝缘性能。成型时各部件胶片最好在预热后贴合，使部件间粘合严密，不存在空隙，靴的表面要求光洁，无气泡和水纹等。

3．耐油靴

耐油靴各部件厚度规格见表1-1-54。

表 1-1-54　耐油靴各部件厚度规定　　单位：mm

成型方法	统面		大底	
	内层	外层	前掌	后跟
注压法	—	2～2.2	10	15
贴合法	0.7～1.0	1.2～1.3	8	12

同贴合法生产时，大底与内外胶面均涂刷稀氯丁橡胶浆，待干后将内外胶面贴合，统面内层胶（非耐油胶层）一般为天然橡胶胶面，统面外层胶（耐油胶层）为氯丁橡胶或丁腈橡胶。统面贴合后，再于外统面底部及大底上涂一层氯丁橡胶浆，然后进行贴合。以注压法或模压法生产耐油靴具有生产效率高，劳动强度低，不使用有毒溶剂等优点。其硫化条件见表1-1-55。

三、胶面胶鞋的主要质量问题及改进意见

（一）生产中存在的质量问题

1．胶料弹开及脱胶

表 1-1-55 胶面耐油靴各种成型工艺的硫化条件

成型方法	蒸汽压力 MPa	空气压力 MPa	硫化介质	硫化时间 min
注压法	0.49～0.59	—	金属	4～6
贴合法	0.54～0.59	0.25～0.28	混合气	50～60
模压法	底模0.88～0.98 边模0.69～0.74	油泵压力 4.9	蒸汽	8～10

主要有下列几种现象：大底弹开、脱齿或拉面拉沿条；沿条包头脱胶；胶料与胶料之间脱空；模压大底、模压高跟脱落或部分脱开等。产生胶料弹开及脱胶的原因较为复杂，大体有下列几方面。

（1）由于胶料自身的缺点而造成　如胶料搁置过久而引起某种程度的自硫，尤以热天为多；胶料可塑度不足或不相一致；鞋面或沿条与大底的硫化速度不相配合；掺用合成橡胶大底，缩性控制不配合；冷天成型时，胶料（如烘大底）烘烫时间过久。

（2）由于胶浆的缺点而造成　如汽油挥发太慢或太快，挥发太慢，胶浆不易干，硫化时残留的溶剂挥发成气体而造成脱空；挥发太快，骤然吸收热量，使空气中的水分凝聚于浆膜表面而发潮；胶浆的浓度厚薄不适合，胶浆太厚，不易进入布眼，胶浆太薄胶面与里子布附着力不足；胶浆发生自硫，失去粘性。

（3）由于成鞋操作的缺点所造成　上大底、贴沿条、统面头面的接缝没有滚紧刺牢，成型贴合时裹入空气未予排除；刷浆未干即行粘合，致硫化中因汽油挥发而脱壳，特别对二次硫化跟和二次硫化底更为重要，刷浆后的里子、大底、高跟搁置很久，表面沾染粉尘，以致粘性不良；气压时间不足。

（4）由于设备上的缺点而造成　气压大底模型大小弯势与底形不相配；气压设备的压力不足；模压大底或高跟边缘厚度不适当或修边走样。

2．胶料起泡

面子、大底、沿条、包头等胶料表面发生气泡或内部隐伏气泡不但影响物理机械性能，而且有损外观和穿着效果。产生的原因如下。

（1）原材料中含有水分及低挥发性物质遇热蒸发而成气泡，因此对于橡胶及其配合剂都应该按容许水分标准严格执行。

（2）由于操作上的缺点所造成，未正确控制好塑混炼时间及可塑度；回炼时新料与返回胶的比例不一，软硬不一，辊温冷热不均、回料拉片、压出、压延辊筒温度配合不一致。

（3）由于设备上的缺点所造成，压延机辊筒转速太快，压延机辊筒太小压力不足，冷却设备不足或冷却时间不足。

3．胶料“喷霜”

硫黄、防老剂、促进剂、硬脂酸等如用量不当，或在胶料中分散不匀，经硫化后，都有喷霜可能。改进办法是正确控制硫化温度及时间，严格实行“六定”制度，适当使用硫黄、促进剂、防老剂、硬脂酸等用量、硫黄要过筛处理，混炼加硫时要翻炼均匀。

4. 亮油发粘、龟裂、失光

（1）亮油发粘　主要原因包括：亮油的干燥速度慢于胶料硫化速度；亮油在熬煮过程中温度、时间、氧化铅用量，亚麻仁油的质量等不适当；亮油在使用中浓度配比不适当；硫化结束后冷却时间不足等。改进办法是：建立原材料检验制度；做到氧化铅用量适当，熬油温度、时间适当，亮油浓度适当；正确控制硫化温度与时间，以求亮油干燥速度与胶料硫化速度相一致。

（2）亮油龟裂　主要由氧化铅、硫黄用量不适当所致，用量过多，漆膜的弹性降低，多次屈挠后出现龟裂。亮油干燥速度快于胶料硫化速度也会促使漆膜龟裂，其改进办法是：氧化铅、硫黄用量适当，氧化铅一般用量6%，硫黄用量为0.5%左右；避免使用劣质亚麻仁油；正确控制硫化温度与时间，不使硫化过度；使亮油干燥速度与硫化速度相一致等。

（3）亮油失光　造成原因有：胶鞋上光前沾有油污、汗水、粉尘、潮气、使光线反射不一致；油溶黑光彩色泽差；未除去亚麻仁油中的粘膜性蛋白质及氧化不够；混气硫化时放气过早或过大；胶鞋出罐后未冷即进行热包装。改进办法是：做好清洁工作，检验油溶黑比色度、细度、溶解度、耐热度，严控熬油温度和时间、硫化温度与时间，禁止胶鞋热包装及用汽油擦拭胶鞋表面污渍等。

（二）使用中存在的质量问题

1. 胶面弯曲处及沿大底部位折裂

改进措施如下：

① 增加沿大底部位的胶面厚度，胶面邻近大底的部位应逐步放厚至接触处为止；

② 采用补强围条；

③ 改善大底硬度，并提高其弹性，防止因底面硬软相差太大造成应力集中而断裂。

2. 鞋里布破损不耐磨

改进措施如下：

① 增加鞋里布与胶面的附着力；

② 改进鞋里布的材料，提高其耐磨性能，用较强的化学纤维织造。

四、胶面胶鞋半成品试验及成品检验

（一）半成品试验

胶鞋的半成品试验，是保证生产工艺过程顺利进行和成品质量稳定的重要环节。半成品质量控制不严，会造成产品外观合格率低，穿用时早期破损及寿命下降，严重时还会造成大量半成品、成品报废或生产停顿。为了控制半成品质量，一般需要对各部件胶料和有关材料有选择地进行如下的快速检验和物理机械性能试验。

（1）胶料半成品快速试验　一般项目包括可塑度、硬度、硫化起步、比重、海绵起发率等。

（2）胶料物理机械性能试验　一般项目包括硬度、定伸应力、拉伸强度、伸长率、永久变形、弹性、老化，屈挠、相对密度、磨耗量、漆膜伸长和附着力等。

（3）纺织材料物理机械性能试验　一般项目包括断裂强度、断裂伸长、耐磨性和染色牢度等。

对于某些特殊的鞋用部件还需按其特定性能的要求进行试验，如耐油性能、耐酸性能、耐碱性能、击穿电压、耐寒、耐热耐辐射性能、防砸性能、防穿刺性能等。

（二）成品检验

1．外观质量检验

主要以目测为主，按照胶面胶鞋国家标准、部颁专业标准或企业标准的外观质量指标逐双进行，胶面胶鞋常见的外观质量问题主要有：鞋面有砂眼杂物、气泡、疙瘩硬粒、起皱、麻点等。大底有拉面、弹开、脱齿、混入砂粒杂物、气泡等。中底有不平、气泡、塌瘪、中底布脱壳起皱等。涂料有粘纸、油痕、失光、闪光、裂漆等。胶鞋依外观缺陷程度的不同，按照国家标准分为一级品、二级品、次品和废品，其中一级品、二级品为合格品，次品、废品为不合格品。

2．物理机械性能抽试

正常生产的胶鞋，除按国家标准或其它标准进行外观质量检验外，还必须按比例抽取胶鞋进行物理机械性能测试，以鉴定胶鞋的内在质量。胶鞋内在质量的高低按国家标准分为一级品、二级品及不合格品，一级品和二级品为合格品。

3．穿着试验

胶面胶鞋通过外观和物理方法的鉴定，虽然在很大程度上反映了胶鞋的质量，但由于胶鞋穿用条件极为复杂，通过穿着试验才能全面鉴定胶鞋的实际使用质量，使生产企业全面了解产品各部件质量配合情况及其相互影响，掌握产品存在的薄弱环节，使生产企业能对产品质量上存在的问题有针对性地、及时地采取改进措施、不断提高胶鞋的穿着寿命。在组织胶鞋试穿时，要按产品的主要消费对象，选择脚型和地区。穿着者须按要求做出完整真实的记录，试穿单位要定期进行检查，了解穿用情况，听取试穿人员提出的意见，结合试穿结果，进行分析总结，并提出改进措施。

（赵瀛生）

第六节 橡 塑 鞋

一、前 言

（一）定义

橡塑鞋是指以化学合成材料或橡塑并用体为材料，采用新工艺制做的鞋，其所应用的帮面材料可以是皮革、人造革、合成革、合成纤维，所用的底材可以是热塑性橡胶、改性PVC、聚氨酯以及橡塑并用体（天然橡胶或合成橡胶中掺用高苯乙烯、EVA、聚乙烯等树脂而成）。采用的新工艺是指传统的先成型后热硫化以外的工艺，如冷粘、注塑、浇注和搪塑等新工艺，或者两种新工艺的综合，例如用注塑工艺或浇注工艺先制成单元底，再用冷粘工艺成型为整鞋。

（二）发展状况

1．国外发展状况

从各国的发展趋势看，橡塑鞋是今后发展的方向和主流。

（1）橡塑鞋采用了橡塑并用材料、热塑性橡胶、合成或复合帮材，这些材料承袭了传统橡胶底材和棉织物帮材的优点，如弹性好、牢度高，但又不同程度地减轻了橡胶固有的缺点，如透气性差，色泽深，因此，从材料的角度来说，使产品更符合于轻量化、卫生化和美观化的要求。

（2）橡塑鞋采用的工艺也跟传统工艺不同，具有更大的灵活性而适宜于品种款式的多样化，例如注塑、搪塑等工艺具有直接成型的优点，而冷粘工艺则具有适应性强，应变性快的特点，适合于品种频繁变化的要求。

在国外，橡塑鞋形成工业化生产在50年代后期，但发展十分迅速，目前有些国家传统胶鞋生产已基本上被橡塑鞋所取代，如意大利、澳大利亚等国家橡塑鞋产量已占胶鞋总产量的80%以上，美国、日本也达到50%以上。意大利、澳大利亚、日本以发展直接注塑为主；美国、西德以冷粘为主；某些北欧国家如芬兰则以搪塑为主。

橡塑鞋的应用面正在不断扩大。品种方面最初集中在拖鞋凉鞋，后来扩大到轻便鞋，最近进一步延伸到运动鞋领域，还出现了冷粘和缝制两种工艺结合制做的专业运动鞋。

2．国内目前生产状况

我国胶鞋工业从70年代起就开始生产橡塑鞋，发展的道路基本上类同于国外，即起源于拖鞋凉鞋，逐步扩大到轻便鞋类和一般的行走鞋。

我国采用的橡塑鞋新工艺有冷粘、注塑、浇注和搪塑，其中冷粘鞋的年生产能力已达到3000万双以上。注塑方面引进了多工位直接注塑机30多台，也有采用国产设备的。浇注方面有四条生产线，目前主要生产单元底供冷粘工艺之用。

（三）品种结构

从橡塑鞋近年来发展的品种看，逐渐趋于多样化，有凉鞋、拖鞋、轻便鞋、旅游鞋以及冷粘运动鞋等。

1．凉鞋

凉鞋适于夏季男、女穿用。它具有重量轻、穿着舒适、耐磨、款式新颖、造型美观等优点。帮带以采用人造革、合成革者为多，也可采用橡胶。鞋底多系橡胶与塑料交联发泡材料制成，也有采用不发泡或不交联的微发泡材料制成。

2．拖鞋

拖鞋为生活用鞋，它具有轻便舒适、弹性好、造型美、款式新等优点。帮、带采用人造革、合成革或橡胶。鞋底用橡胶与塑料交联发泡体制造。

3．轻便鞋

一般为春秋季节穿着。轻便舒适、透气性好、款式新颖。帮面多采用棉纤维或合成纤维，鞋底由橡胶与塑料交联材料或微孔材料制成。

4．旅游鞋

属中高档鞋。春夏秋冬穿着适宜，非常适合于方兴未艾的旅游热，且式样新颖活泼，色泽鲜艳、轻便、穿着舒适。帮面多以合成革、人造革或尼龙、或天然革混用制成，透气性较好，鞋底为橡塑交联发泡材料或实心底。一般冷粘法制造，也有用注塑法生产的。

5．冷粘运动鞋

属于高级专业运动鞋。适宜于专业运动项目，品种有田径训练、马拉松运动鞋、竞走鞋等。具有穿着舒适、弹性好、耐磨性特佳等优点。帮材采用高级尼龙或皮革，以天然皮革做加固件，鞋底采用橡胶与塑料交联发泡材料加上耐磨的橡胶外底。为了加强其耐磨特性，外底一般填充炭黑。

供训练穿用的冷粘运动鞋，除要求适应于专项运动的特定性能外，还侧重讲求坚牢、耐磨；而比赛用的冷粘运动鞋则讲求轻盈。此外，为了加强牢固程度，有的冷粘运动鞋采用缝线加固。又称粘缝鞋或卡察鞋。

（四）橡塑鞋常用的原材料

1. 生胶

供橡塑并用的橡胶组分或用作模压橡胶单元底的主体材料除了天然橡胶以外，使用较多的还有乳聚丁苯橡胶1502、1507、溶聚丁苯橡胶2003、顺丁橡胶（以上用于透明底制造），通用型氯丁橡胶（用于做海绵垫底）及粘接型氯丁橡胶（进口A-90或国产LDJ244多用于做胶粘剂）。

2. 热塑弹性体

有SBS（分纯料、充油基料，以及在基料基础上添加了其它组分的混合料）、改性PVC（PVC中加入改性剂Elvaloy或粉末丁腈橡胶P-83）。

3. 树脂

这类树脂大多是跟橡胶相容性好的热塑性树脂，按其品种分类有以下几个大类。

（1）EVA　多用于冷粘鞋的微孔中底层，也可以做外底（但耐磨、防滑性均不好）。这是一种具有柔软性和弹性的树脂，因含有极性基团，故易与橡胶及其它聚合物掺混，EVA树脂中的乙酸乙烯含量（VA%）决定海绵体的硬度高低。一般地说，VA含量越高，橡胶特性愈显著，柔软性和弹性也愈好，膨胀率则愈趋于减少，适宜于制造发泡体的EVA，其VA含量以15～25%为宜。

熔融指数（MI）是衡量EVA加工性能的另一指标，一般而言，熔融指数上升，交联度降低，辊压加工性趋劣。另外熔融指数MI随VA含量而提高。

（2）聚乙烯　聚乙烯根据其在聚合中施加压力之高低而分为高、中、低压三种。低压聚乙烯分子量较高，机械性好，但辊压加工性差，制鞋行业一般采用高压聚乙烯，其相对密度为0.9～0.925，熔融指数为1.5～2.5。高压聚乙烯价廉，资源丰富，与非极性橡胶如天然橡胶的相混较易，缺点是变形大，防滑性差。

（3）高苯乙烯树脂　是苯乙烯与丁二烯的共聚物。前者的含量从60～85%，能与天然橡胶、合成橡胶并用，进行共硫化，其作用是能提高橡胶的硬度，减少微孔底收缩，使尺寸稳定，可以做高硬度的微孔底和仿革底。

（4）聚氯乙烯树脂　PVC树脂的相对密度大，为1.670，因分子内存在氯离子，故具有不燃性，对氧和臭氧都很稳定，不需要硫化。随着改性PVC的出现，PVC在制鞋中逐渐被改性PVC所取代。

（5）聚氨酯树脂　由多元醇与多异氰酸酯反应而得。此种树酯可制得高耐磨、高屈挠和透气性好的产品。在制鞋中应用的聚氨酯材料分热塑性和浇注型两种，我国现在已有浇注型聚氨酯使用。聚氨酯树脂的缺点是价格昂贵，除高档鞋外，一般不用。

4. 帮面材料

橡塑鞋所用的帮面材料分天然革、合成革和合成纤维等三大类。现将合成革和合成纤维介绍如下。

（1）合成革　合成革是聚氨酯涂覆的织物，其优点是具有透气性高的微细多孔层，每平方米24小时的水汽透过量可达70g，因此穿着舒服，富有真皮感。该涂层经过压印、研磨可具有翻毛皮的外观。另外，还具有聚氨酯固有的耐磨性，故经久耐穿，但耐水性差。

（2）合成纤维织物。可用作帮面材料。如尼龙具有轻盈耐磨的特点；针织涤纶具有牢固、透气性好的特点；维纶则易于粘合，有一定牢度。帮里材料则较多地采用人造棉、维纶和氯纶无纺布，或者以低密度泡沫，经喷焰加热后与针织尼龙粘贴在一起，制成的衬里材料

滑爽、柔软、穿着舒服，对帮里的主要要求是吸湿透气，脚汗中的85%需通过鞋帮透散出去。

5. 内底材料

很多橡塑鞋都配有固定或可以脱卸的内底。内底的主要功能是排除脚底部位排泄的汗液，另外还可以提供一部分吸震作用。增加穿着的舒适性。

流行的内底分刚性和柔性两类，刚性内底有天然纤维板（皮革或植物纤维经与天然或氯丁胶乳压制而得）和合成纤维板（由涤纶、丙烯酸酯树脂、尼龙等合成纤维经粘合而成的无纺织物层压而得），除纤维板以外还有天然皮革和人造革。

柔性内底常由发泡的氯丁橡胶、聚氨酯、聚乙烯等制成。

（贾丽明）

二、橡塑鞋配方设计原理

橡塑鞋配方的设计与布面胶鞋、胶面胶鞋在某些方面有着显著的不同。橡塑鞋是利用橡胶和塑料的各自特性，通过一定配方、工艺加工而成的。因此配方设计人员必须对橡胶、塑料的特性及其加工助剂有所了解。

橡胶有优良的弹性、柔软性；而塑料具有一定的刚性、不收缩性和耐光、氧老化性，通过二者或三者的并用，可以相互取长补短，发挥它们各自的特性，使产品性能和功能得以综合和提高。在橡塑鞋中，配方设计主要用于各种底材，现分述如下。

（一）仿革鞋底

1. 橡塑材料

仿革底是模仿天然革底的外观及内在性能而进行设计的。要求仿革底既有一定硬度、耐磨性，还要有一定的回弹性。天然橡胶或合成橡胶弹性好，但硬度低，必须在天然橡胶或丁苯橡胶里配入一部分刚性的高苯乙烯树脂以提高硬度，为进一步提高耐磨性，也可配入一定比例的顺丁橡胶。

2. 补强与填充

补强剂对橡塑并用材料的性能也起着相当作用，因此需作适当的选择。炭黑是橡胶最理想的补强剂和填充剂。为提高耐磨性，可根据黑色或白色采用高耐磨炉黑、白炭黑。当然在考虑质量的同时也不能忽视成本。陶土成本低，有一定补强性，有时可取代部分炭黑、白炭黑，以实现质量与成本的平衡。

3. 硫化体系

硫化体系为硫黄＋促进剂，如S＋M、DM、D、TMTD……等。

近年来由于热塑性聚氨酯的出现，在PVC材料里掺用部分热塑性PU，可以大大提高仿革底的耐磨性。

仿革底配方示例一

丁苯橡胶1502	60	石蜡	1	促进剂TMTD	0.03
高苯乙烯HS860	40	硫黄	2.5		
高耐磨炉黑	25	促进剂M	2		
陶土	35	促进剂DM	1		

仿革底配方示例二

高苯乙烯HSR0061	40	硫黄	2.5
丁苯橡胶1502	30	促进剂TS	1.5

天然橡胶	30	促进剂DM	0.6
高耐磨炉黑	20	促进剂M1×*2	1.3
陶土	30		

（二）橡塑并用发泡材料

橡胶与塑料并用通过发泡以后，相对密度大大减小，从原来的0.9降到0.2左右，如发泡剂增加，相对密度还可以进一步减小。橡塑并用发泡体的特点包括相对密度轻、弹性好、缩性小、成本低，成鞋穿着舒适，已广泛用于凉鞋、拖鞋、便鞋等方面。

1．橡塑主体材料

橡胶与塑料并用的发泡材料很多，目前就有橡胶＋PE，橡胶＋EVA，橡胶＋PE＋EVA，橡胶＋高苯乙烯，橡胶＋1,2-聚丁二烯等。

橡胶和塑料并用是否可行，需视其能否共混、相容，主要取决于它们的溶解度参数、结构性、结晶性是否相近，它们的溶解度参数、结构性、结晶性越是接近，则共混效果就越好，否则相反。如果两者溶解度参数相差较大，但又必须掺合，那么需要混合对两者都有亲和性的第三组分，也能取得较好的效果。

橡塑材料并用对发泡制品的性能起着决定性作用，因此要根据产品的不同要求来选择原材料。EVA（乙烯-乙酸乙烯共聚物）弹性好，并含有乙酸乙烯的弱极性，用它做发泡制品则弹性、粘性好，高压聚乙烯硬度高，饱和度高，其发泡制品压缩变形大，粘接性和防滑性差，但价格便宜。为了解决粘接性问题常与橡胶并用，这样既解决了易滑和难粘问题，又改善了制品的弹性，是目前常用的橡塑发泡体。

橡胶和塑料的并用比较接近，易生成海-海结构，性能最差，一般以某一材料为主，另一材料为辅以形成海岛结构。橡胶大于塑料的交联采用硫黄体系，塑料为主的组分则采用过氧化物体系。根据橡塑发泡经验，橡胶在橡塑共混体中所占的比例小于30%时能取得较好的发泡效果，否则发泡是难以做好的。

2．发泡剂

发泡制品的配方、工艺要求比实心制品要求高，生产过程中容易产生气泡、破裂等现象。发泡制品的关键在于交联系统与发泡系统的配合、平衡，一般认为交联速度应稍快于发泡速度。高聚物通过一定程度的交联，使发泡剂分解的气体得到约束，使发泡孔径分布均匀，结构细密，但交联也要适度，若交联过度则发泡剂的分解气体不能使已经交联了的高聚物膨涨，因而发泡不足而呈僵硬。

3．交联剂

橡塑共混的交联系统，目前仍以过氧化二异丙苯(DCP)为主，主要缺点是有浓烈的刺激臭味，2，5-二甲基-2,5-双叔丁基过氧也可用，不过价格较贵，效率低，但无臭味。常用的品种见表1-1-56。

4．发泡剂

发泡剂常用偶氮二甲酰胺（AC）、AK-2、DPT等，其中以AC用得较为普遍。常用发泡剂品种见表1-1-57。

5．交联发泡助剂

交联剂．发泡剂单独使用时往往效果不好，必须并用发泡助剂才能充分发挥作用。氧化锌和硬脂酸是交联剂与发泡剂两者共用的助剂。交联剂并用氧化锌、硬脂酸后，可以加速交联反应，使交联度得到提高；发泡剂并用氧化锌、硬脂酸能降低分解温度，以AC发泡剂为

表 1-1-56 常用过氧化物交联剂

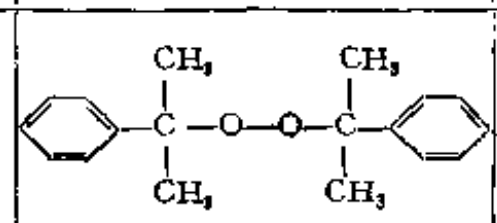
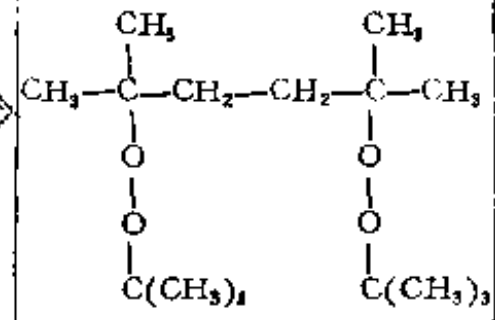
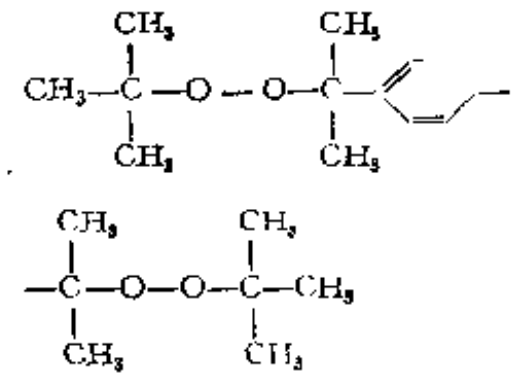
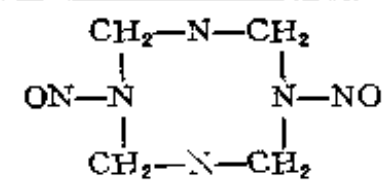
名 称	过氧化异丙苯 (DCP)	2,5-二甲基 2,5-二(过氧化叔丁基)己烷 (AD)	1,3-双(过氧化叔基)异丙苯
化学结构			
分子量	270	280	338
有效活性氧，%	5.92	11.02	9.45
半衰期 (165℃) min	1.5		3.0
特 点	用于EVA、PE，分解时有乙酰苯恶臭	用于EVA、PE，无臭	用于EVA、PE，无臭

表 1-1-57 常用发泡剂

名 称	偶氮二甲酰胺(ADCA)	二硝基五亚甲基四胺(DPT)
化学结构	$NH_2CON{=}NCONH_2$	
外 观	黄色、微细粉末	淡黄色粉末
分解温度，℃	195～200	205
气体发生量，ml/g	250～300（$N_2$65～73%，CO22～30% $CO_2$3～5%	265($N_2$91.4%，CO1.0%，$CO_2$1.3% 其它6.3%)
特 点	用于EVA、PE、PVC	高分解热 橡胶用

例，可以从原来的195～200℃降低到160～170℃。

6. 填充剂

橡塑发泡制品如单用高分子材料，不但成本高，而且某些性能差，因此可配入部分炭黑、白炭黑、白艳华等，它们的用量一般为10～20份。炭黑、白炭黑补强效果好，如用补强材料则交联度需要调整，以求适应。

橡塑发泡制品密度的大小，通常以发泡剂量来调节，发泡剂量大密度就小，剂量少则密度增大。作为鞋用发泡材料密度不宜太低，一般控制在0.19～0.25左右，密度太低易变形、磨耗差，不耐老化。生产上也常用硬度来控制发泡程度（用海绵C型硬度计），这种方法插测较为方便，很适于生产质量控制，作为中底材料其硬度以55～60度较为合宜。

7. 着色剂

以 EVA+PE 为主的发泡材料，其发泡温度都比较高（170℃左右），因此要求着色剂在

高温下不分解，这样才能保证产品色彩鲜艳。不耐高温的着色剂硫化前后的色相相差很大，变色严重，生产时色相也很难控制，且色泽不鲜艳。着色剂分有机和无机两种，一般无机颜料较有机颜料耐高温，如氧化铁红、氧化铁黄等。适用发泡材料的常用着色剂见表1-1-58。

表 1-1-58 适用于EVA、PE材料的着色剂

色 别	着 色 剂 品 名	色 别	着 色 剂 品 名
白	钛白、锌白	红	镉红、铁红、喹吖酮红、花红、联苯胺红B
黑	炭黑、苯胺黑	紫	钴紫
黄	铬黄、异吲哚啉酮黄	蓝	钴蓝、酞菁蓝、土林蓝
橙	还原艳橙GR	绿	酞菁绿

（三）注塑材料

1. SBS 材料

鞋用注塑目前主要使用SBS和改性 PVC两种材料，SBS（苯乙烯丁二烯嵌段共聚物）是热塑性弹性体，一般不适宜于模压加工，而多数采用注塑成型，在设计配方时应考虑多方面性能，注塑成型材料需要有良好的流动性，在设计配方时应当配入低分子量热塑性树脂及低分子聚苯乙烯等。加入EVA能改善SBS的耐候性和耐老化性。

（1）软化剂

为了改善SBS的加工流动性及胶料的柔软性，可适当配合一些软化剂，如石蜡、硬脂酸、操作油、环烷油等，芳烃含量较高的操作油因污染及相容性差，不宜作SBS材料软化剂，而以与SBS相容性好的环烷油为最佳。环烷油能大量填充而对性能影响较小。软化剂的加入会使SBS的拉伸、强度、硬度、耐磨耗性等下降。

（2）填充剂

添加填充剂是为了降低成本，改善胶料的某些性能。常用的有轻质碳酸钙、白炭黑等。各种配合剂组分对SBS性能的影响见表1-1-59。

表 1-1-59 各种配合组分对SBS性能的影响

性能 / 配合剂	熔融流动性	模 数	拉伸强度	撕裂强度	硬 度	耐 磨	屈 挠
硬质陶土	降 低	提 高	稍降低	提 高	提 高	提 高	有极大值
碳酸钙	降 低	变化很小	降 低	稍降低	提 高	降 低	有极大值
白炭黑	降 低	提 高	稍降低	提 高	提 高	提 高	有极大值
聚苯乙烯	稍有提高	提 高	变化不大	提 高	稍提高	降 低	有极大值
环烷油	提 高	降 低	降 低	降 低	降 低	降 低	提 高

（3）着色剂

着色剂包括颜料、染料，如桔黄、透明黄、柠檬黄、酞菁蓝、酞菁绿、橡胶大红、钛白、

高色素炭黑等。

（4）发泡剂

SBS注塑成型鞋为了减轻重量，增加柔软性，也可以做成相对密度在0.7左右的微孔底，只要在配方里添加部分发泡剂和成核剂即可，如AC、DPT、硬脂酸锌，发泡剂用量0.3～1份，硬脂酸用量1～1.5份。

配方（实芯底）示例一

SBS	100	环烷油	35
聚苯乙烯	40	着色剂	适量
白艳华	30	抗氧剂	1～2

配方（微孔底）示例二

SBS	100	AC	0.4
EVA	30	硬脂酸锌	1
白艳华	25	抗氧剂	1
环烷油	30		

配方（实芯底）示例三

SBS_{D4122}	155	碳酸钙	50
环烷油	50	抗氧剂1010	0.5
聚苯乙烯	70	抗氧剂DLTT	0.5
白艳华	30	钛白粉	4

部件名称 / 原材料名称	拖鞋底	凉鞋底	凉鞋中底	部件名称 / 原料名称	拖鞋底	凉鞋底	凉鞋中底
NR	15	10		硬脂酸	1	0.8	0.8
IR	15			硬脂酸铅		1.2	1.6
EPDM	—	15		发孔剂AC	6	4.5	2.2
EVA	40	30	20	三盐基硫酸铅		1.7	1.7
LDPE	30	45	60	苯甲酸二辛酯		0.7	0.7
DCP	1.2	1.2	1.2	$CaCO_3$		15	15
ZnO	3			底边角料	80	50	

2．聚氯乙烯树脂

分子式：$\{CH_2-CHCl\}_n$

聚氯乙烯树脂按聚合方法有悬浮聚合法、乳液聚合法、本体聚合法及溶液聚合法四种，其中以悬浮法最常用，习惯上我们称之为粉状树脂。该树脂适用于压延、挤出、注塑等工艺。乳液聚合法所得树脂粒子细微，能在常温下与增塑剂混合成糊状物，故称为糊状树脂，该树脂适用于浸渍、涂覆、浇注等工艺。本体聚合和溶液聚合两种方法不常用。

常用悬浮法聚氯乙烯树脂品种如表1-1-60所示。悬浮法聚氯乙烯树脂中紧密型与疏松型性能上有明显差别、见表1-1-61，悬浮法聚氯乙烯的部颁标准对主要性能指标作了规定如表1-1-65所示。

（1）聚氯乙烯改性

PVC材料已广泛用于各工业部门和人类生活的各个领域，也广泛作为鞋用底材，但鞋在穿用过程中长期受到屈挠、摩擦，故必须在PVC中配入一定量的增塑剂，以增加注塑流动性、回弹性和柔软性，常用增塑剂为DOP（邻苯二甲酸二辛酯），增塑剂是经高温和机械作用使增塑的分子进入聚合物分子缝之间，并通过两者极性（酯基、Cl）部分相互吸引，形成

表 1-1-60 常用悬浮法聚氯乙烯树脂型号

型号	粘度	主要用途
XJ/XS-1	2.10以上	高级电器绝缘材料(包括绝缘层和保护层)
XJ/XS-2	1.90～2.10	电器绝缘材料(包括保护层、绝缘层及软制品)
XJ/XS-3	1.80～1.90	薄膜、软管、无衬人造革及鞋料
XJ/XS-4	2.70～2.90	硬管、硬片、单丝、套管及蓄电池隔板
XJ/XS-5	1.60～1.70	硬板、唱片、阀门、焊条及管子零件
XJ/XS-6	1.50～1.60	过氯乙烯树脂

注：X—表示悬浮聚合（汉语拼音"悬"字第一个字母）；
J—表示紧密形（汉语拼音"紧"字第一个字母）；
S—表示疏松型（汉语拼音"疏"字第一个字母）；

均一的体系，但时间一长增塑剂就会析出消失，使产品变硬，屈挠性差，最后导致断裂，Goodyear公司生产的P83和杜邦公司生产的Elvaloy741为永久型增塑剂，混合上述增塑剂可避免上述缺点，同时使PVC具有橡胶般手感，防滑性和耐候性也有提高。目前有三种方法可进行PVC改性，即共混法、共聚法和接枝法。共混法是将PVC与具有柔软性的聚合物，如P83和Elvaloy用机械相混的方法进行混和，共聚法是将氯乙烯与聚合物能赋予柔性链段的单体进行共聚，例如氯乙烯分别和乙烯、丙烯、乙酸乙烯或丙烯酸酯共聚。接枝法系将氯乙烯接枝到具有柔顺性链的聚合物上去，如氯乙烯单体接枝到乙烯一乙酸乙烯酯共聚体或热塑性聚氨酯上，目前使用最广的是共混法。

表 1-1-61 紧密型树脂与疏松型树脂主要区别

项目	疏松型树脂	紧密型树脂
颗粒外形	不规则，表面毛糙	球状，表面光滑
断面结构	疏松、多孔，呈网状	无孔，实心结构
吸收增塑剂	快	慢
粒子直径	50～150μm	50～100μm
塑化性能	塑化速度快	塑化速度慢

（2）聚氯乙烯的共混改性机理

两种或两种以上高聚物共混改性后的效果取决于它们之间能否相容，而相容性能取决于极性、内聚能密度、绝对粘度和共混等四个因素。

① 极性

橡胶的极性大小排列如下：

丁腈橡胶＞氯丁橡胶＞丁苯橡胶＞天然橡胶

PVC的分子结构不对称，支链基团极性强，是强极性高聚物，因此共混性能好，但共混比例不同所得到的共混改性材料性能亦不同。

② 内聚能密度和溶解度参数

两种高聚物共混性优劣，同时取决于两种高聚物的溶解度参数（简称SP），或内聚能密度（简称CED），溶解度参数越接近则相容性越好；反之，如果溶解度参数相差悬殊，则相

容性较差。从热力学和高分子物理观点得知：SP与CED的关系可由下式表示：

$$CED=\Delta E/V$$

式中：ΔE为内能或蒸发能；V为液体的摩尔体积。

$$SP=\sqrt{CED}=\sqrt{\Delta E/V}$$

由表1-1-61得知NBR和PVC的CED值和SP接近，因此它们的相容性好。

③ 绝对粘度

两种高聚物的混溶性好坏，也与它们的绝对粘度有关，绝对粘度相近则共混效果好，若两种高聚物分子结构完全相同，而绝对粘度相差悬殊则无法混溶，甚至有相分离现象。

表 1-1-62 各种高聚物的CED和SP值

高聚物	天然橡胶	丁苯橡胶	氯丁橡胶	丁腈橡胶	PVC	尼龙	聚丙烯腈
SP	7.9～8.5	8.1～8.5	9.2	9.0～9.5	9.0～9.7	12.7～13.7	15.4
CED	64	65	86	88.4～90.2	90.2～94		237

（3）聚氯乙烯的热稳定剂

PVC材料在注塑过程中往往要经受较高的温度（170～180℃），时间一长PVC难免要分解，严重的则变黑直至炭化，加入环氧助剂有助于热稳定，使有效的注塑时间延长，环氧助剂与有机金属化合物配合使用效果较好，特别是与钡/镉、钡/锌、钙/锌稳定剂并用效果更好，例如在180℃下热老化，不加环氧助剂7.5分钟后试验片即发黑，加3.5份环氧助剂120分钟后试验片才发黑。环氧助剂的用量一般为3～5份，或相当于增塑剂量的20～30%。

（4）着色剂

主要应考虑它们对树脂的热稳定性及由增塑剂迁移带来的问题。含原子序号为25～30的金属的颜料会促进聚氯乙烯脱氢，因此不适用于PVC，如铁红、锌白、铁黄、铜粉等。无机颜料的迁移性比有机颜料好，不溶性偶氮颜料比色淀性偶氮颜料迁移大。几种PVC常用颜料的品种与用量范围如表1-1-63所示。

表 1-1-63 聚氯乙烯塑料用颜料及用量范围

色别	并色所用的颜料	用量，g（以每kg PVC树脂计）	色别	并色所用的颜料	用量，g（以每kgPVC树脂计）
红	立索尔宝红BK式，塑料红GR	10～30	果绿	酞青绿	8
				联苯胺黄	5
大红	橡胶大红	10～20	军绿	铬黄	20
	联苯胺黄	0.5～1		炭黑	0.5
黄	汉沙黄或联苯胺黄	5～10	深蓝	酞青蓝	5～10
				炭黑	1～2
橙黄	联苯胺黄	10	棕	塑料棕	50～80
	立索尔宝红	2		炭黑	2
绿	酞青绿	5～10			

（5）填充剂

加入填充剂主要是为了降低成本，改善PVC的某些性能，如改善压延或注塑时的操作性能，增加制品的尺寸稳定性。常用填充剂有碳酸钙、陶土、白炭黑、炭黑等。一般地说随着

填充剂用量增加，胶料的拉伸强度、伸长率下降，硬度上升，如表1-1-64所示。填充剂在聚氯乙烯鞋用注塑材料中用量不宜过多，通常为5～15份。

表 1-1-64 填充剂对软质PVC的影响

种 类	用量 重量份	拉伸强度 MPa	伸 长 率 %	硬 度 (邵尔D)
空 白	0	12.98	340	20
SiO_2	20	9.5	280	29
	40	6.1	210	33
	80	4.1	10	40
硅藻土	20	8.6	270	31
	40	7.0	200	39
	80	5.4	8	51

注：配比：PVC 60份；DOP 40；铅白 5份；硬脂酸0.5份；填充剂按表变量。

（6）增塑剂

配用增塑剂的目的是改善聚氯乙烯的抗弯曲性和耐寒性，品种是合成酯类，配合量60～80份为常见，常用品种见表1-1-65。

表 1-1-65 聚氯乙烯常用增塑剂

类 型	品 名	简 称	性 能
邻苯二甲酸酯类	邻苯二甲酸二辛酯	DOP	无色油状液体，有特殊气味，相对密度0.986(20℃)，沸点386.9℃(760mmHg)，熔点－35℃，闪点219℃，着火点241℃，粘度81cP(20℃)，微溶于乙二醇和一些胺类。溶于大多数有机溶剂和烃类
	邻苯二甲酸二异辛酯	DIOP	几乎是无色的粘稠液体，相对密度0.986(20℃)，熔点－50℃，闪点218℃，粘度83cP(20℃)，溶于大多数有机溶剂，难溶于甘油、乙二醇和一些胺类
	邻苯二甲酸二异癸酯	DIDP	粘稠液体，相对密度0.969(20℃)，沸点420℃(760mmHg)，凝固点－50℃，闪点219℃，着火点271℃，粘度108cP(20℃)，溶于大多数有机溶剂及烃类，它的挥发性比DOP小
	邻苯二甲酸二异壬酯	DINP	透明油状液体，相对密度0.972(20℃)，沸点252℃(5mmHg)，闪点213℃，粘度480cP(0℃)，其高温下的挥发性只是DOP的一半
	邻苯二甲酸二丁酯	DBP	无色透明液体，具有芳香族气味，相对密度1.045(20℃)，熔点－35℃，沸点340℃，闪点171℃，着火点202℃，粘度16.3cP，溶于大多数有机溶剂和烃类
	邻苯二甲酸二异丁酯	DIBP	无色透明液体，比重1.083～1.042(20/20℃)，凝固点－50℃，沸点327℃，闪点177℃，着火点182℃，粘度36.4cP(25℃)
	邻苯二甲酸二丁苄酯	BBP	透明油状液体，相对密度1.116(25℃)，沸点370℃(760mmHg)，闪点210℃，着火点240℃，粘度65cP(20℃)，溶于有机溶剂和烃类，不溶于水
	邻苯二甲酸二甲酯	DMP	无色油状液体，微带芳香族气味，相对密度1.189(25℃)，沸点282℃，闪点151℃，着火点154℃，粘度22cP(20℃)，常温下不溶于水，和脂肪烃相溶
	邻苯二甲二乙酯	DEP	无色油状液体，微带芳香族气味，相对密度1.120(25℃)，沸点298℃，着火点154.5℃，粘度21cP(20℃)，溶于大多数有机溶剂

类型	品名	简称	性能
脂肪酸酯类	己二酸二辛酯	DOA	无色、无臭液体，流动点−60℃，沸点210℃，(5mmHg)，闪点193℃，着火点235℃，粘度13cP(20℃)，溶于大多数溶剂，微溶于乙二醇，不溶于水
	癸二酸二辛酯	DOS	几乎是无色的油状液体，相对密度0.912(25℃)，流动点−37℃，沸点270℃(40mmHg)，闪点241℃，着火点253℃，粘度200cP(20℃)，不溶于水，溶于醇、苯、醚

（7）鞋用PVC注塑材料配方举例

例一

PVC	100
稳定剂	3.5
DOP	80
硬脂酸	0.5
着色剂	适量

例二

PVC	65
P83	35
DOP	70
环氧大豆油	5
稳定剂	5

例三

PVC	100	DOP	80
Elvaloy741	40	填充剂	5
硬脂酸	0.5	钡/镉稳定剂	3
环氧大豆油	5	亚磷酸酯螯合剂	0.5

例四

丁腈橡胶-26	40	DOP	25.2
PVC	60	防老剂D	0.8
硬脂酸铅	1.8	硫黄	0.8
硬脂酸钡	1.2	促进剂DM	0.3
半补强炉黑	32	促进剂M	0.16
硬脂酸	0.4		
氧化锌	2		
古马隆	4		

表 1-1-66 聚氯乙烯树脂（悬浮法）部颁标准 HG2—775—74

编号	指标名称		一级品 XJ XS-1	一级品 XJ XS-2	一级品 XJ XS-3	一级品 XJ XS-4	一级品 XJ XS-5	一级品 XJ XS-6	二级品 XJ XS-1-6
1	1%树脂的1,2二氯乙烷溶液20℃时绝对粘度，cP		2.10以上	1.90～2.10	1.80～1.90	1.70～1.80	1.60～1.70	1.50～1.60	同一级品指标
2	水分及挥发物含量，%	XJ型树脂≤	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.4	0.5
		XS型树脂≤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
3	40目筛孔过筛率，%XJ型树脂≥		99.80	99.80	99.80	99.80	99.80	99.80	99.70
	30目筛孔过筛率，%XS型树脂≥		99.80	99.80	99.80	99.80	99.80	99.80	
4	100克树脂中黑、黄点总数，≤		共40颗，其中黑点不大于15颗						共100颗，其中黑点不大于60颗

续表

编号	指标名称		一级品						二级品
			XJ XS -1	XJ XS -2	XJ XS -3	XJ XS -4	XJ XS -5	XJ XS -6	XJ XS -1-6
5	10%树脂水萃取液的电导率$Y_{\Omega \cdot cm}$		10×10^{-6}	10×10^{-6}	不考核				不考核
6	表观密度 g/ml	XJ型树脂	0.55						0.55
		XS型树脂	0.55						0.55

（四）浇注型聚氨酯发泡料

浇注型聚氨酯近年来在制鞋工业上用得较为普遍，尤以用于底材最为广泛，为了降低鞋重，在浇注过程中进行一定倍率的发泡，既节约了原材料又减轻整鞋重量，符合轻量化的方向，同时还能增加鞋底的回弹性及柔软性。作为鞋的底材一般采用聚酯型的聚氨酯，其反应机理如下：

$$OCN—R—NCO + HO\cdots\cdots OH$$

用低分子二元醇与二元酸反应，生成聚酯，然后配入适量的助剂及异氰酸酯，即可进行浇注。聚氨酯发泡一般不添加发泡剂，而是加入适量的水，即利用异氰酸酯与水反应产生CO_2使其发泡。

$$RNCO + H_2O \longrightarrow RNHCOOH \longrightarrow + CO_2\uparrow$$

为使泡孔稳定，通常在聚酯内配入适当的稳定剂，如硅油、蓖麻油，硅油、蓖麻油不仅能使泡沫结构稳定，而且能使泡沫孔径致密均匀，其用量一般在0.5～2.5%。

目前聚氨酯浇注发泡单元底的原料分为甲、乙两个组分，其中甲组分为聚酯加助剂，乙组分为异氰酸酯或异氰酸酯的加成物，用计量泵进行计量，然后通过高速搅拌，即可进行浇注。

硬质泡沫塑料所采用的官能团系羟值高、分子量较低的聚醚（或聚酯）多元醇，它和异氰酸酯反应后，其分子网状结构多（即交联点稠密），硬度大，抗压缩强度高。反之，软质泡沫塑料则用官能团少、羟值较低、分子量较高的多元醇，分子量为2000的官能团或分子量为3000的三官能聚醚或聚酯多元醇等。

配方例一

Desnophen200	100	柠檬酸	0.005
1,5-NPI	24	水	2.15
蓖麻油	1.5		

（刘根林）

三、制造工艺

（一）冷粘鞋制造工艺

1. 拖鞋凉鞋制造工艺

拖鞋凉鞋为人们日常生活中穿用较多的品种。由于它们的价格通常都较低、款式变换迅速，因此发展较快，已在鞋类生产中占有重要的位置。表1-1-67简单地介绍了常见的拖鞋凉鞋。图1-1-70为拖鞋凉鞋的示意图。

表 1-1-67 常见的拖鞋凉鞋

材质、种类		成型工艺	优、缺点
布制拖鞋凉鞋 皮制拖鞋凉鞋 (包括麻、草编结拖鞋凉鞋)		手工缝制	为我国特有的手工工艺鞋，帮面采用绣花、编结、镶嵌等加以装饰，穿着舒适，但成本较高、工艺繁复、不适于大量生产
(传统)PVC拖鞋凉鞋(实心、微孔)		直接注塑成型、帮带、鞋底装配成型	制品花纹清晰，着色鲜艳，耐磨，价格低廉，工艺简单，适于大量生产。但其低温柔韧性、防滑性和穿着舒适性都较差
微孔橡胶拖鞋凉鞋		帮带、鞋底装配成型	鞋底富有弹性，柔软、防滑、耐磨、耐屈挠，穿着舒适，帮带强度高、耐撕裂。但成本较高，不够轻盈，穿着中脚底常有不滑爽的感觉
橡、塑微孔底拖鞋凉鞋	聚乙烯复合底	冷粘、帮带、鞋底装配成型	成本低、原料来源丰富，但压缩变形率大，强度较差。冷粘鞋的底、帮带间粘结强度较低，易脱开
	EVA复合底(单层EVA底)	冷粘、帮带、鞋底装配	中底柔韧、色泽鲜艳、耐老化、有弹性、微孔不吸水，粘结性能良好，但防湿滑性及耐磨性均较差，外底磨损后，穿用性较差
	改性PVC底	直接注塑成型、帮带、鞋底装配成型	鞋底具有橡胶的手感和外观，防滑、耐溶剂、耐屈挠、耐磨、耐老化、耐低温等，价格较低，但改性剂较贵，改性工艺较复杂
	聚氨酯底	直接浇注成型、冷粘成型	轻盈、耐磨、强韧，酷似天然皮革，但防湿滑性较差、价格昂贵
仿革底凉鞋		冷粘成型	硬度很高，着地时有类似牛皮的嘎嘎声，耐磨、耐屈挠，给人以纤细、轻巧的感觉，价格较高、防滑性差

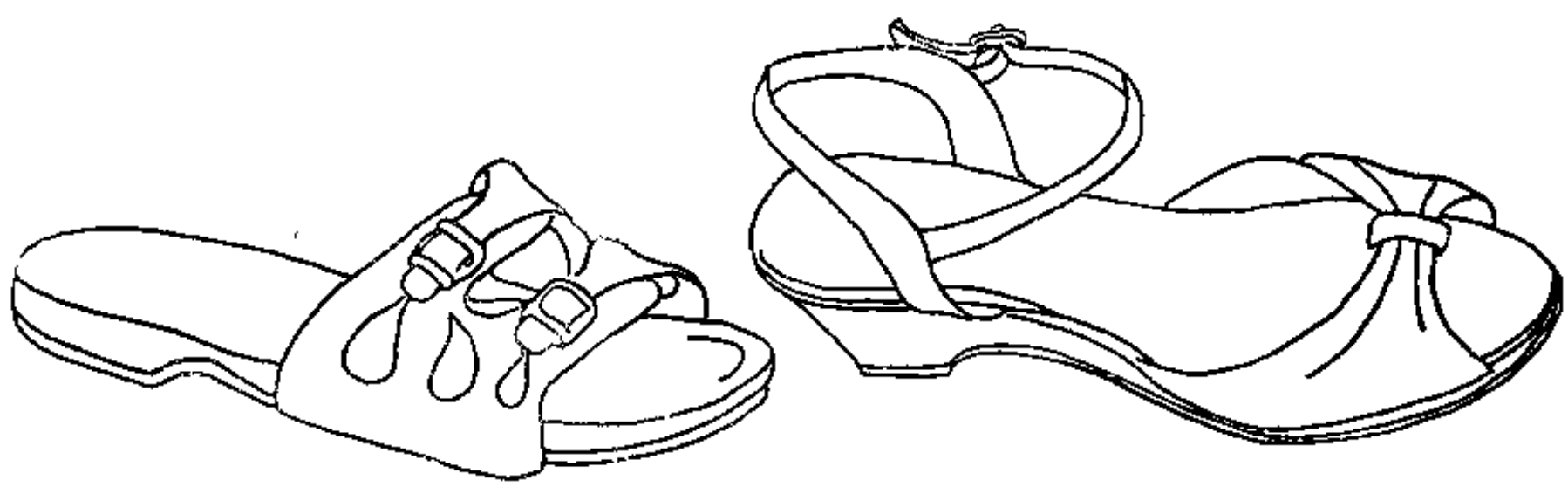


图 1-1-70 拖鞋凉鞋示意图

(a) 拖鞋； (b) 凉鞋

布制与皮制的拖鞋凉鞋制作工艺较繁复，且多用手工，故不在此叙述。

（1）拖鞋凉鞋的主要原材料

① 橡胶 一般用1～3号天然橡胶，低级橡胶须经洗胶或滤胶处理。为提高鞋底的耐磨性能可酌情并用丁苯橡胶、顺丁橡胶等。

② 交联剂 EVA、PE等材料中用DCP等过氧化物，聚氨酯用异氰酸酯、橡胶料用硫黄作交联剂。

③ 增塑剂 PVC等树脂多应用DBP(邻苯二甲酸二丁酯),DOP（邻苯二甲酸二辛酯）等作增塑剂。

④ 补强剂 拖鞋凉鞋微孔鞋底多为浅色,故补强剂多采用陶土、白炭黑、碳酸镁等。为提高鞋底的耐磨、耐屈挠性能，多选用高苯乙烯树脂。

⑤ 发泡剂 合成或天然橡胶的胶料中多采用碳酸氢钠、碳酸氢铵、发泡剂H（二亚硝基五亚甲基四胺)等混合的发泡剂。EVA、PE等树脂为主体材料的微孔底中多配用加有发泡助剂（如尿素）的AC（偶氮二甲酰胺）发泡剂。

⑥ 着色剂 拖鞋凉鞋微孔底胶料中多采用立德粉、钛白粉、酞青蓝、酞青绿、醇溶黄、立索尔红等色泽鲜艳、着色力较强的颜料。

为了更好地利用微孔鞋底废边，以节约原料、降低成本，常将废边粉碎、筛选后掺入大底胶料中。

（2）拖鞋凉鞋主要部件的配方设计

① 微孔鞋底 微孔鞋底是拖鞋凉鞋的主要部件,要求具有优异的弹性、耐压缩变形性能及耐磨、耐屈挠性能，微孔鞋底的质量取决于主体材料、补强剂、发孔剂等的选择和配比。几种典型配方见表1-1-68～表1-1-70。

表 1-1-68 拖鞋凉鞋微孔底料配方 单位：重量份

组分＼配方编号	1	2	3	组分＼配方编号	1	2	3
天然橡胶	15		30	防老剂MB			1
顺丁橡胶	15	20	70	氧化锌		1	5
低密度聚乙烯树脂	70	100		碳酸钙		10～15	
过氧化二异丙苯(交联剂)	0.9～1.4	0.9	3	白炭黑			25
硬脂酸	1～1.5	0.8	4	凡士林			5
发泡剂AC	4.5～5.5	3.5		钛白粉			5
发泡剂H			4.5	废边角料	30～80		
三盐基硫酸铅	2.5～3.5	2		硫化条件	0.4903～0.5394MPa 19～20min		

② 仿革底 既要求酷似皮革，又要求耐磨、防水。目前的仿革底材主要分为橡胶型和PVC型两类，后者常为硬质PVC片材。表面涂饰或复合仿革材料层。橡胶型仿革底材配方见表1-1-71。

③ 拖鞋凉鞋衬底 衬底和穿着者脚底直接接触，因此对拖鞋凉鞋的穿着舒适性影响较大,通常要求其硬度适当、耐磨、色泽淡雅等。衬底料配方见表1-1-72。

④ 拖鞋凉鞋帮带 对拖鞋凉鞋穿用功能和外观影响甚大。要求色泽鲜艳、强伸性能较好,抗撕裂、耐屈挠。除人造革、合成革外，制备胶料配方见表1-1-73。

（3）拖鞋凉鞋主要部件技术性能要求

① 微孔橡胶拖鞋凉鞋各部件物理机械性能 微孔橡胶拖鞋凉鞋的物理机械性能请见表1-1-74。

② 橡塑拖鞋凉鞋部件的物理机械性能 橡塑微孔拖鞋凉鞋各部件的物理机械性能分别见表1-1-75和表1-1-76。

（4）拖鞋凉鞋的生产工艺

① 微孔橡胶拖鞋凉鞋生产工艺 微孔橡胶拖鞋凉鞋生产过程中的原材料加工、配合、塑

表 1-1-69 拖鞋凉鞋微孔底料配方 单位：重量份

组分 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
天然橡胶		4.76	20	40		15	15	15	10
顺丁橡胶		4.76	50		20		15	10	
低密度聚乙烯树脂						25	30	35	45
EVA	47.66	38.11	30	40	80	60	40	40	30
高苯乙烯树脂	11.95			20					
EPDM									15
过氧化二异丙苯	0.60	0.524	1	1.1	1.0	1.0	0.8～1.2	1.2	1.3
偶氮二甲酰胺	1.80	2.382	3.7	3.0	2.5	4.0	5～6	5	5
氧化锌	0.60	0.81	1.7	2	1		3～4	3	3
硬脂酸锌	0.60	0.620	1.3			1.2			
硬脂酸	0.30	0.381	0.8	2.5	0.5		1～1.5	1	1
邻苯二甲酸二辛酯									2
防老剂SP				1					
炭黑	0.088								
颜料	0.60		2.5		1.75		适量	适量	适量
碳酸钙	5.975		15			10			15
三盐基硫酸铅								1	1.5
回料	29.83	47.64	60				30～80	70～80	50～60
交联条件		155～160℃ 26～30min			170℃ 8min	165℃ 16min	161℃ 16min		

注：EVA的VA含量15～25%，MI（5kg/200℃）1～6。

表 1-1-70 拖鞋凉鞋鞋改性PVC微孔底料配方 单位：重量份

组分 \ 配方编号	1	2	3	4	5	6	7
PVC树脂(K=60)			100		100	100	100
PVC树脂(K=65)	100						
PVC树脂(K=70)		100		100			
Chemigum P83	20	20		20	10		
Elvaloy 741			10			35	
增塑剂 DBP							40
增塑剂 DOP	80	80	60	60	50①	70	38
碳酸钙		5	10	2～3	5	5	
环氧大豆油	3		10			3	
三盐基硫酸铅	3	2.5		2～3	2～3	2.5	1.5
硬脂酸钡/镉			2.5				1
硬脂酸铅		1.5					
防老剂BHT						0.5	
亚磷酸盐螯合剂		0.5	0.5		0.5～0.8	0.5	0.5
石蜡						0.2	
发泡剂AC	1.5	1.5	2	1.5	2	1.2	1
颜料			1	适量		0.5	
硬脂酸			0.5		0.3	0.04	

① 由邻苯二甲酸二辛酯:邻苯二甲酸二丁酯:癸二酸二辛酯=5:5:2混合的增塑剂。

表 1-1-71 仿革底料配方

组分 \ 配方编号	1	2	组分 \ 配方编号	1	2
丁苯橡胶	70	100	硬脂酸	2	2.5
顺丁橡胶	30		邻苯二甲酸二丁酯		6
高苯乙烯树脂①	80～100	80	防老剂D	1.5	1
皮革屑②	30～40		炭黑	50	55
硫黄	3.2	3.1	碳酸钙		52
促进剂	3.5③	4.0④	软化剂⑤	3	
氧化锌	5	7	陶土		50

① 高苯乙烯树脂牌号HS-860。
② 天然皮革砂磨后的废屑，呈酸性、水分偏高，须经干燥。
③ 为M、D、DM和CZ并用促进剂体系。
④ 为M:D:DM:TMTD=1.5:1.3:0.9:0.3并用促进剂体系。
⑤ 为古马隆或RX-80树脂。

表 1-1-72 拖鞋凉鞋衬底料配方 单位：重量份

组分 \ 配方编号		2	组分 \ 配方编号	1	2
天然白绉片胶	100	15	促进剂M	1	
高苯乙烯树脂		20	二氧化钛	1	
EVA		25	防老剂EX	1	
低密度聚乙烯树脂		40	软化剂机油	3	
硫黄	2.5		增塑剂DOP		2
过氧化二异丙苯		1.2	发泡剂AC		2.2
碳酸钙	75	25	颜料		适量
陶土	75		稳定剂硬脂酸钡/镉		1.6
氧化锌	5	3	回料		适量
硬脂酸	1	1			

表 1-1-73 拖鞋凉鞋帮带胶料配方

组分 \ 类别	橡塑并用料	橡胶料	组分 \ 类别	橡塑并用料	橡胶料
天然橡胶1～4号	80	100	硬脂酸	2～3	2.5
顺丁橡胶	20		防老剂MB	1	1
EVA	20		凡士林	2～3	3～4
硫黄	2.1	2.3	立德粉	10	15
促进剂M	1.2	1.2	碳酸钙	30	40
促进剂DM	1.5	1.2	陶士	40	40
促进剂TMTD	0.3	0.3	硫化条件	0.5786～0.6178MPa, 5min	0.4703～0.5492MPa, 5min
氧化锌	4	5			

表 1-1-74 微孔橡胶拖鞋凉鞋各部件物理机械性能指标

部件 / 项目	微孔鞋底		帮带	
	一等品	二等品	一等品	二等品
硬度(邵尔A型)			60～72	60～72
拉伸强度,MPa≥	1.471*	1.177*	13.729	11.768
扯断伸长率,%≥	160*	140*	450	450
密度,Mg/m³≤	0.36	0.35	—	—
屈挠次数,万次≥	3	3	—	—
压缩变形,%≤	25	28	—	—
弹回率,%≥	30*	25*	—	—

注：有*的项目不作为控制产品质量的依据，但每批产品须检验这些项目以供参考。

表 1-1-75 橡塑微孔拖鞋各部件物理机械性能指标

部件 / 项目		拖鞋鞋底		橡胶帮带	
		一等品	二等品	一等品	二等品
硬度(邵尔A型)				65±8	65±8
拉伸强度,MPa≥				12.749	10.787
扯断伸长率,%≥				420	370
密度 Mg/m³≤	树脂用量(不低于主体材料50%)	0.30	0.33		
	树脂用量(低于主体材料50%)	0.35	0.38		
屈挠次数,万次≥		3.0	3.0		
压缩变形,%≤		30	32		
拔出力 kN/m(kgf/1.5cm)≥	橡胶帮带			4.58(7)	4.58(7)
	人造革帮带			6.54(10)	6.54(10)

表 1-1-76 橡塑微孔凉鞋部件物理机械性能指标

部件 / 项目		凉鞋鞋底		橡胶帮带	
		一等品	二等品	一等品	二等品
硬度(邵尔A型)				60±8	60±8
拉伸强度,MPa≥				15.691	13.729
扯断伸长率,%				500	450
密度 Mg/m³≤	树脂用量不低于主体材料50%	0.30	0.33		
	树脂用量低于主体材料50%	0.35	0.38		
屈挠次数,万次≥		4.0	4.0		
压缩变形,%≤		28	32		
拔出力 kN/m(kgf/1.5cm)≥	橡胶帮带			5.23(8)	5.23(8)
	人造革帮带			7.85(12)	7.85(12)

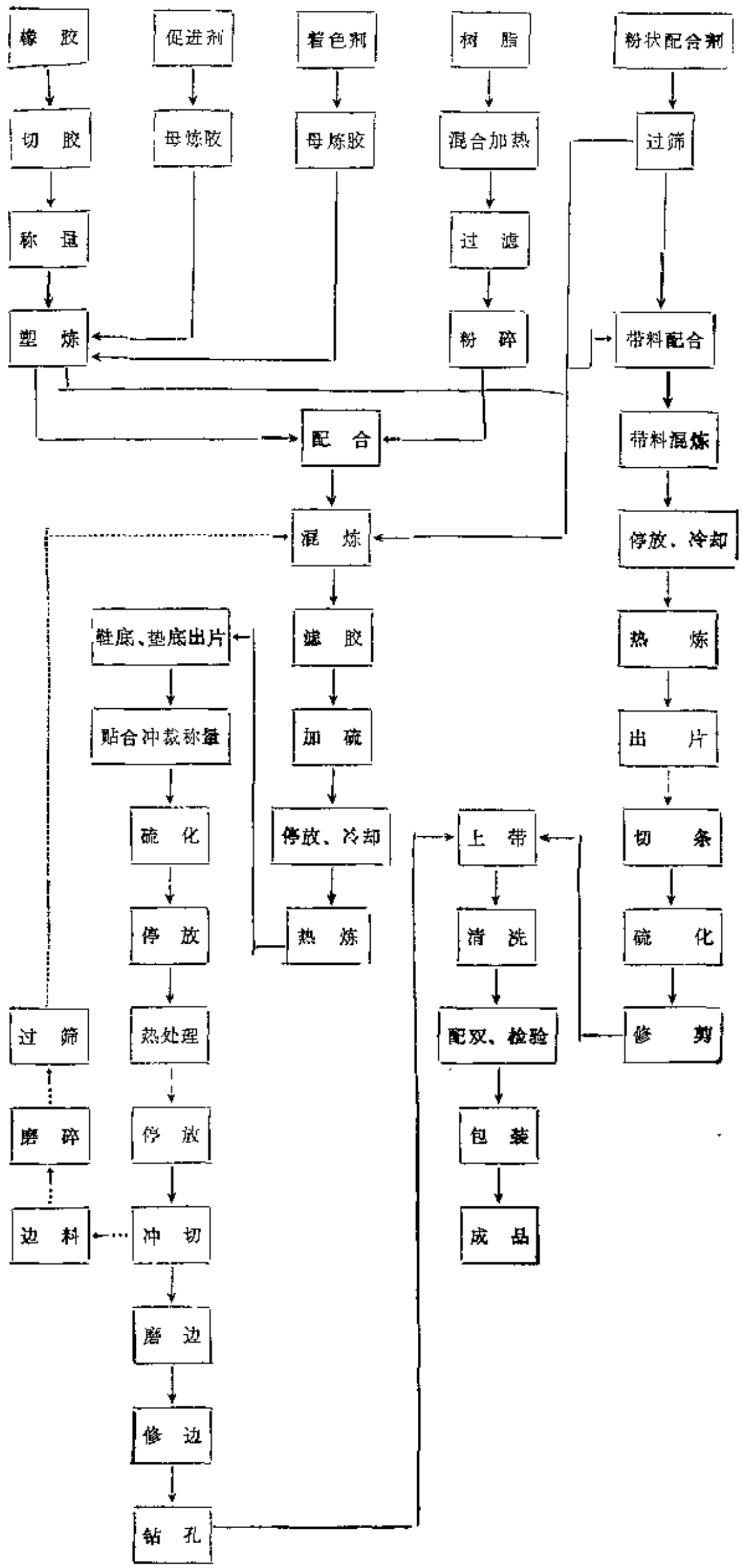


图 1-1-71 微孔橡胶拖鞋凉鞋生产流程图

炼、混炼、热炼、压延等工序和热硫化粘贴成型法基本相似，只是硫化、装配成型等有所区别。微孔橡胶拖鞋凉鞋生产工艺见图1-1-71。

现将微孔橡胶拖鞋凉鞋生产工艺与热硫化粘贴成型工艺的不同点简介如下。

a. 原材料加工　胶料中的酚醛树脂应与松香、石蜡混合，混合树脂的软化点应调节到60～70℃。配方中的着色剂要制成母炼胶。微孔鞋底冲切废边磨碎后，经过筛选，按一定比例掺用。

b. 塑炼、混炼与压延　拖、凉鞋鞋底和垫底胶料的可塑度宜高些，鞋底塑炼胶约0.58、混炼胶0.50以上，垫底胶料为0.55左右。掺用高苯乙烯树脂时胶料的加工过程如下：炼胶机辊距4～6mm，辊温55～65℃。橡胶包辊后，徐徐加入高苯乙烯树脂压炼，辊距调整到1mm，薄通六次。再把辊距调到5～6mm，逐步加入酚醛混合树脂轧炼均匀，以1.5mm辊距薄通四次，下片冷却，存放待用。辊炼胶料的起发率必须严格控制，微孔橡胶鞋底和垫底胶料的起发率控制在105%左右。鞋底和垫底胶料坯要相互贴正。

c. 硫化　微孔橡胶底片的硫化条件如下：蒸汽压力0.4903～0.5394MPa，时间8分钟。正压压力为9.807～10.787MPa，反压压力13.239～14.220MPa。橡胶帮带的硫化条件如下：蒸汽压力0.4903～0.5394MPa，时间5分钟。

d. 微孔橡胶鞋底的热处理　将硫化后的底片停放三天，整齐地放入热处理池后，盖紧，放水浸没底片，徐徐加热，使水沸腾1小时，然后放水降混至75℃以下，取出底片，分色、分码、分日期堆放，一般在热处理三天后才能送去装配。

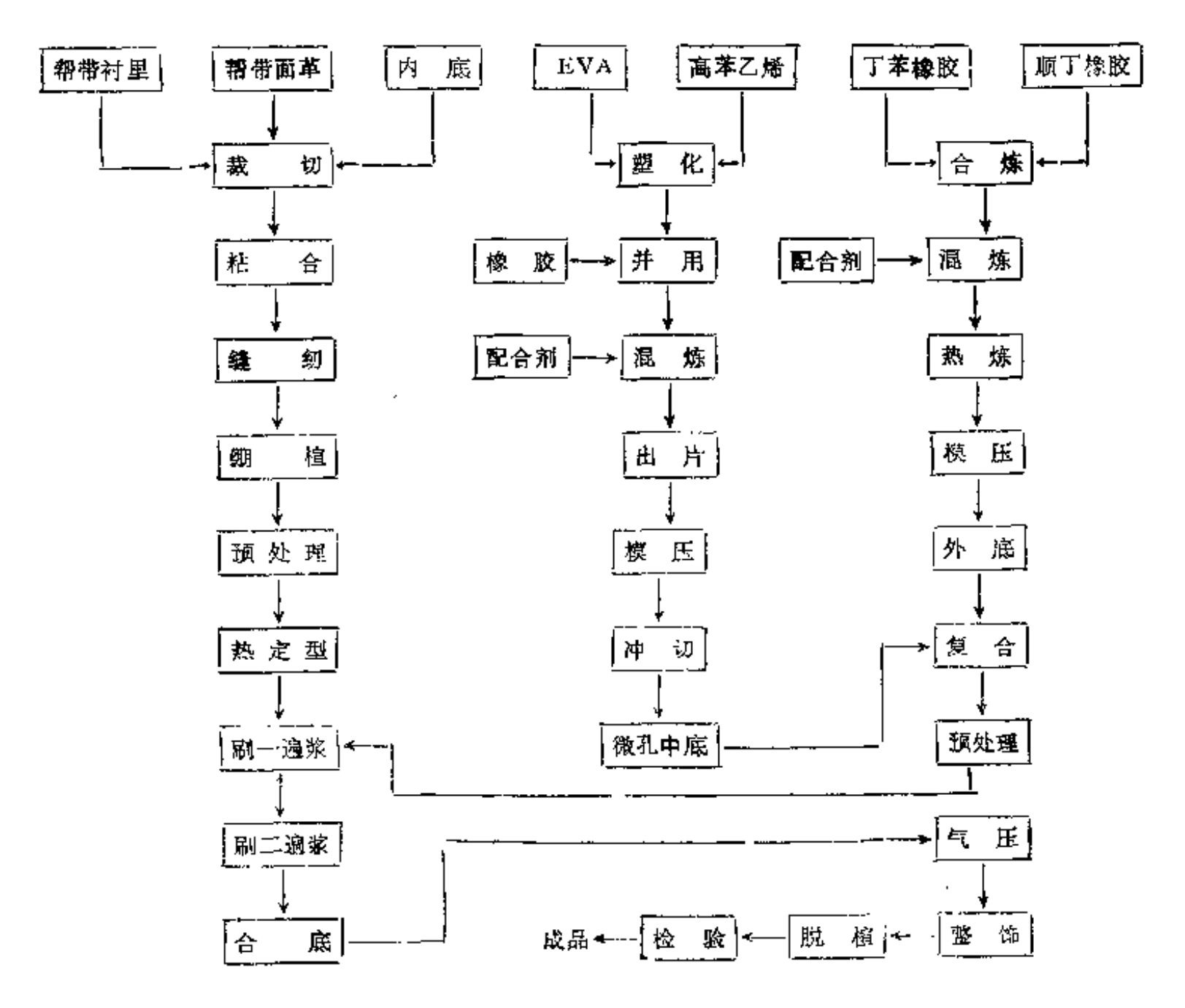


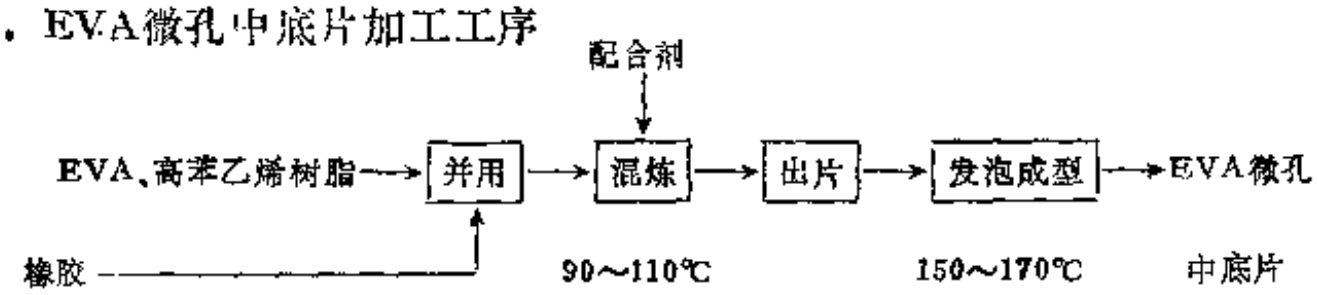
图 1-1-72　EVA微孔复合底拖、凉鞋的工艺流程

e. 帮带、鞋底装配　主要设备为鞋底冲切机、磨光机、修边机、钻孔机、入带机、洗鞋机。剪带时要求剪全、剪齐、剪均匀，不得剪入帮带0.5mm，不得留胶边。冲切时，要求冲匀，四周不得相差5mm，不得有刀纹及歪斜现象。磨光时，要将鞋底边沿磨正、磨光滑。修边时，要求修剪得光滑。钻孔时，孔眼要圆滑、位置正、深浅一致，钻头不得压伤垫底和鞋底。入带时，鞋底与帮带号码相符、色泽一致、花纹相符，不得刺破帮带或鞋底、不得左右倒置。洗鞋时，要洗净，不乱花、不乱号码。

② EVA微孔复合底拖鞋凉鞋的生产工艺　为改善拖鞋凉鞋鞋底的耐磨性和防湿滑性，一般将EVA微孔中底与防滑、耐磨的橡胶外底复合。橡胶外底的前端与鞋帮帮脚直接粘合，以防止穿着过程中复合底趾端脱胶、弹开。其工艺流程见图1-1-72所示。

这种拖鞋凉鞋帮带一般以聚氨酯合成革作面料，这种合成革以聚酯纤维无纺布作底基，其上涂覆微孔聚氨酯料层，它比天然皮革表面强度高，屈挠次数高达100万次，透汽性达700g/m²·24h；衬里也采用无纺布，透气、柔软，皮革感强，为防止凉鞋后帮带撕裂，衬里和面革间夹一层括胶帆布；垫底采用微孔胶片或拟革底，具有真皮外观、色泽鲜艳、强韧耐磨；通常用氯丁橡胶溶液型胶粘剂作冷粘剂。以下简单介绍各主要生产工序。

a. EVA微孔中底片加工工序



并用时，辊温为90±5℃，先让EVA包复于辊筒，加入已塑炼好的橡胶，细炼均匀；将辊温控制在树脂软化温度，避免交联剂和皮泡剂分解，并保证各组分能够均匀地分散。用开炼机混炼时，需控制容量，混炼时间皮尽可能短，配合剂中稳定性较高的组分如填料等可先加入，交联剂、皮泡剂等稳定性差的助剂应最后加。易吸湿的原料应先行干燥处理。用密炼机混炼时，辊温应保持在140℃左右，橡塑并用料和填料充分混炼后，在辊温90℃左右的开炼机上和皮泡剂、交联剂、颜料等混炼。其后以1mm辊距薄通七次，细炼均匀，按1～2.5mm厚度，切下厚度一致的胶片，把此胶片以100～104%充填量，平铺于模具腔中，放入平板硫化机、加压加热。模压时间依配方及模具厚度而定。一般，模具越厚，模压温度越低，成型时间越长。模压温度、模具厚度和成型时间之间的相关性，可参考下列公式：模具厚度 $h\leqslant15$mm时，温度为160℃，成型时间为$(h+2)$分钟。15mm$\leqslant h\leqslant$30mm时，温度为150℃，成型时间为$1.5h$分钟，通过模压硫化条件的控制，可使胶料交联速度稍快于皮泡速度，当发泡剂开始分解，释放气体形成胶片内压时，因硫化平板的外压高于内压，胶料不致于溢出模胶，而当胶料达到正硫化阶段，胶片内形成网状结构，此时发泡剂完全分解，产生强大的内压，在这一瞬间硫化平板柱塞以40～50mm/s速度下降，外压去除，胶片向三度空间急剧膨胀，直到内外压平衡，形成EVA微孔中底板材。随着停放时间延长、板材体积随温度降低而收缩，在启模后到板材温度降到室温之前，其收缩规律和橡胶微孔底材一致，由微孔中气体体积减小引起底材收缩。微孔板材于室温下停放到成型前，其收缩率小于相皮的橡胶微孔板材。停放过程中，微孔板材不得承受外压。

b. 透明防滑外底的制备　为提高拖鞋凉鞋的防滑性、耐磨性和外观质量，常在EVA微孔中底上复合一层透明的橡胶外底。其参考配方和加工工艺简介见表1-1-77。

先将丁苯橡胶、顺丁橡胶掺合，加入萜烯树脂，细炼均匀后，加入促进剂、填料，最后

表 1-1-77 透明底料配方

组　　分	用量(份)	组　　分	用量(份)
1502丁苯橡胶	60	活性剂二甘醇	2
顺丁橡胶	40	活性氧化锌	4
促进剂M	2.7	萜烯树脂	8
促进剂D	0.4	锭子油	36
促进剂DM	1.0	白炭黑VN_3	62.76
促进剂TMTD	0.6	硫黄	2.5
交联剂DCP	0.3	合计	220.26

加DCP和硫黄。以1mm辊距将胶料薄通5次，辊距放厚到5～6mm，拉刀细练均匀后，出片，停放4小时，再对胶料进行热炼，以3.5mm辊距下片，用0.3923MPa蒸汽压模压硫化7分钟，制得透明防滑外底。

在透明外底和微孔中底的待粘表面上分别涂覆两层胶粘剂，于60℃下干燥、活化，然后让外底和中底相互贴合，再用气压机压合。

c. 帮带、复合底粘合成型　将帮带绷紧于鞋楦后，于105～120℃下，热定型18～20分钟；帮脚打毛，磨去帮带面革的光亮层；分别在垫底、帮带和复合底待粘合表面上涂两次胶粘剂，第一次涂固形物含量较低的胶粘剂，第二次涂覆胶粘剂中固形物含量较高，这样既保证了胶粘剂对被粘物底基的充分渗透，又保证了被粘物表面有足够的胶粘剂，从而确保粘结强度；于60～70℃下让已涂覆胶粘剂的组件干燥25～30分钟；将帮带，垫底和复合底贴合，随即用气压机加压。成品须静置24小时以上方可脱楦。

d. 单层EVA微孔底成型工艺　在EVA微孔中底料交联、发泡工序后增加热定型工序，使EVA微孔中底材形成紧密的踏地面层。采用热定型的依据是：橡塑并用料虽经交联，仍属于热塑型，当然，为便于加工，交联度应控制在70～80%。热定型方法如下：微孔中底板材交联发泡后出模膨胀的瞬间，放入模型内，下面抽真空，上面加压，使热的微孔板材被紧密地吸在带外底踏地面花纹的底模板上，冷却定型，为了提高冷却效果，模具上可附加散热片或通入传热介质，定型的时间以保证制品取出后不变形为准。这一方法不仅能改善EVA微孔底的耐磨性和防滑性，还可节约边角料、降低成本。

③ 拖、凉鞋用仿革底材的制备

a. 工艺流程　仿革底材的生产流程大致如下：

配料→合炼→混炼→热炼→出片→硫化→砂磨→水洗→干燥→喷底色→套色→干燥→喷涂→固化→压花→半成品

b. 操作要点　顺丁橡胶、丁苯橡胶和高苯乙烯树脂在辊温80℃的开炼机上掺合，待合炼均匀后，投入革屑，轧炼至均匀，薄通、放厚、下片。混炼向包辊于开炼机上的并用胶依次加入炭黑、硬脂酸、促进剂等，最后加硫黄，拉刀、薄通、放厚出片，停放24小时。热炼用80℃辊温热炼，出1～1.5mm厚的薄胶片。硫化　以155～160℃的电热或蒸汽平板硫化机模压硫化8分钟。整饰　用0号砂皮纸砂磨硫化胶片表面，水洗并干燥后，将由颜色膏、丙烯酸树脂、甲醛等配成的色浆用丝网过滤后喷涂于胶片表面，再进行套色、干燥，及在已套色的胶板表面喷涂聚氨酯涂层，涂层要求薄而均匀，干燥后再压花便成仿革底材。

（5）拖鞋凉鞋的整饰　为了增加拖鞋凉鞋的美观，常采用以下方法加以整饰。

① 彩绘　用PVC糊状树脂的环己酮塑溶胶、颜料调成色浆，以喷枪、毛笔等按设计要求

在拖、凉鞋表面加上图案或花纹，细致雅观。

② 镶嵌装饰　在拖鞋凉鞋帮面上，按造型要求配装镶嵌件，以改变单调、呆板的设计，增强艺术感。

③ 表面喷饰　拖鞋凉鞋表面用喷枪彩绘后，再行上光。喷涂样板通过雕刻、腐蚀烂板工艺制作后，产品表面呈现立体感很强的几何图案，皮革纹路层次分明，色调和谐，仿真皮感很逼真。

④ 帮带表面贴膜　将彩色薄膜、印花人造革等用粘结剂贴合在帮带适当部位。产品风格独特、美观大方。

⑤ 垫底表面贴膜　将聚氯乙烯薄膜冲切成垫底形状，铺在注塑或模压模具底板上，拖鞋凉鞋成型后，薄膜便牢固地粘于垫底表面，新颖面别具一格。

（6）拖鞋凉鞋常见的质量问题和改进措施

① 微孔橡胶拖鞋凉鞋的外观质量　微孔橡胶拖鞋凉鞋的外观副次主要有：帮带和鞋底的对应部位有色差，模压崩花引起的花纹不清，微孔鞋底边沿部出现大洞、底部有气泡或小洞，喷霜或表面发粘，帮带凸头部凹凸不平，鞋底表面有折皱，鞋底弯曲变形等，这些副次应通过配方、工艺、管理等方面的改进和监督加以解决。

② 橡塑微孔拖鞋凉鞋的副次　橡塑微孔拖鞋凉鞋主要部件——微孔底的副次包括变形、起皱、色泽不均、变色、粘模、内部大孔、表面起泡等，也应当从配方、工艺等方面采取措施予以消除。对冷粘成型的拖、凉鞋，还应通过选择优质胶粘剂和适当的粘合工艺来解决帮带与鞋底脱胶、帮带断裂等副次。

（7）拖鞋凉鞋的发展方向　国外目前盛行以致密外壳包微孔芯层的材料作拖鞋凉鞋鞋底，它硬度适中，内底面和脚底面吻合，其上还开有间断的凹沟与盲孔，以提高穿着中的舒适感和卫生性，此外，帮带材料的选用范围也较宽，甚至有弹性纤维织物作帮带的。近年来，保健拖鞋凉鞋相继出现，如内底表面布满圆柱形凸块或与脚底某些穴位对应处理设永久磁块，及鞋底跟部装配电力振动器等，由于增加了功能，也相应提高了拖鞋凉鞋的档次。

（马慎敏）

2．旅游鞋制造工艺

采用橡塑并用材料及冷粘成型工艺制造冷粘鞋，是我国胶鞋工业中的新兴工艺，旅游鞋是用这种工艺生产的一个中档品种。它的发展历史较短，发展速度较快，很多工艺上的问题还在改进完善之中，其中关键的环节在于粘合，具体反映为开胶。材质选择不当，工艺配合不好，往往是造成开胶的重要因素。旅游鞋制造工艺中的复合底加工及组合成型是整个生产中的一个重要环节，它对整个生产的产量和质量将会产生很大影响。现将旅游鞋复合底加工及组合成型部分概述如下。

（1）旅游鞋生产工艺流程　旅游鞋整个生产流程分制帮、制底、胶浆制备及组合成型四大部分、其中制底、胶浆制备和组合成型是影响开胶的主要关键。

① 复合底加工工艺流程　所谓复合底是由二种或二种以上材料，按照产品不同特性组合而成，如旅游鞋复合底是由密度小、弹性好的橡塑并用海绵发泡体与耐磨性、防滑性好的橡胶外底粘合而成。采用这种复合形式，使成鞋具有质地轻、减震性好的优点、它可以用来缓冲后跟部来自地面的冲击力，避免膝腰部受到损伤并减轻对大脑的震动。其结构示意图见图1-1-73。复合底成型工艺流程见图1-1-74。

② 旅游鞋成型工艺流程　旅游鞋成型是将已加工好的鞋帮经套楦扳帮通过粘合剂与复合底一并粘合而成，其流程见图1-1-75。

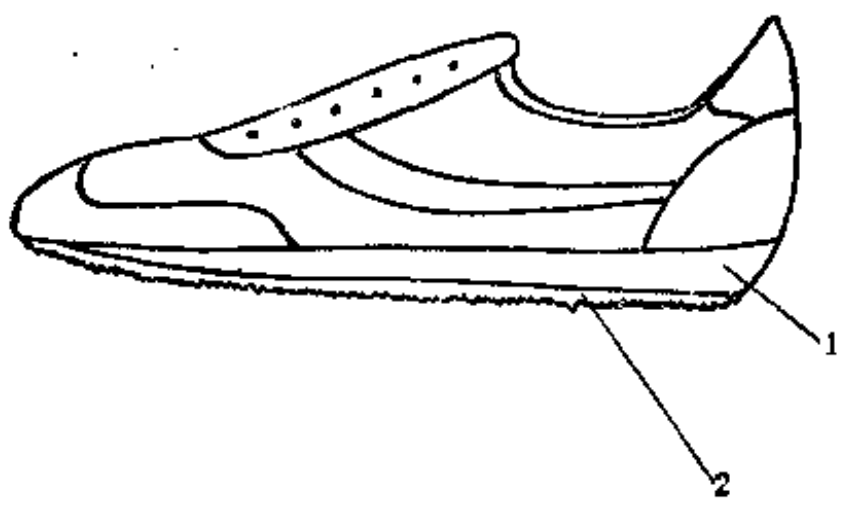


图 1-1-73　由楔型中底与外底组成的复合底结构示意图
1—发泡体楔形中底；2—橡胶外底

（2）复合底制造工艺及注意事项

① 复合底材料的选用　复合底系橡塑并用发泡体为中底，合成或天然橡胶为外底，经冷粘型胶粘剂粘合而成，其层次有二或三层的，粘合效果与材料的极性有关。一种好的粘合剂，要达到好的粘合效果，还取决于被粘材料的性质。目前国内橡塑并用发流体海绵，其主体材料多数为天然橡胶、顺丁橡胶或三元乙丙橡胶，塑料多数为EVA（乙烯聚乙酸乙烯）、LDPE（高压聚乙烯）或高苯乙烯等。其并用比例由于性能要求不同而变化较大，有时从降低成本出发，高压聚乙烯用量高达40～50份，或者掺用较多的边角料。鉴于高压聚乙烯是一种非极性材料，因此采用氯丁橡胶胶粘剂（极性较大）来粘合高压聚乙烯用量较多的并用发泡体，粘合效果往往不理想。据有关试验表明，高压聚乙烯用量从25份增加到45份，粘合强度将下降20%以上。由此看来，在胶粘剂品种确定的前提下，对被粘材料的选择至关重要。同样，选择外底材料时也应考虑这些因素。此外，增塑剂的用量及其迁移性也是影响粘合强度的诸因素，为此被粘材料应尽量少用或不用增塑剂。

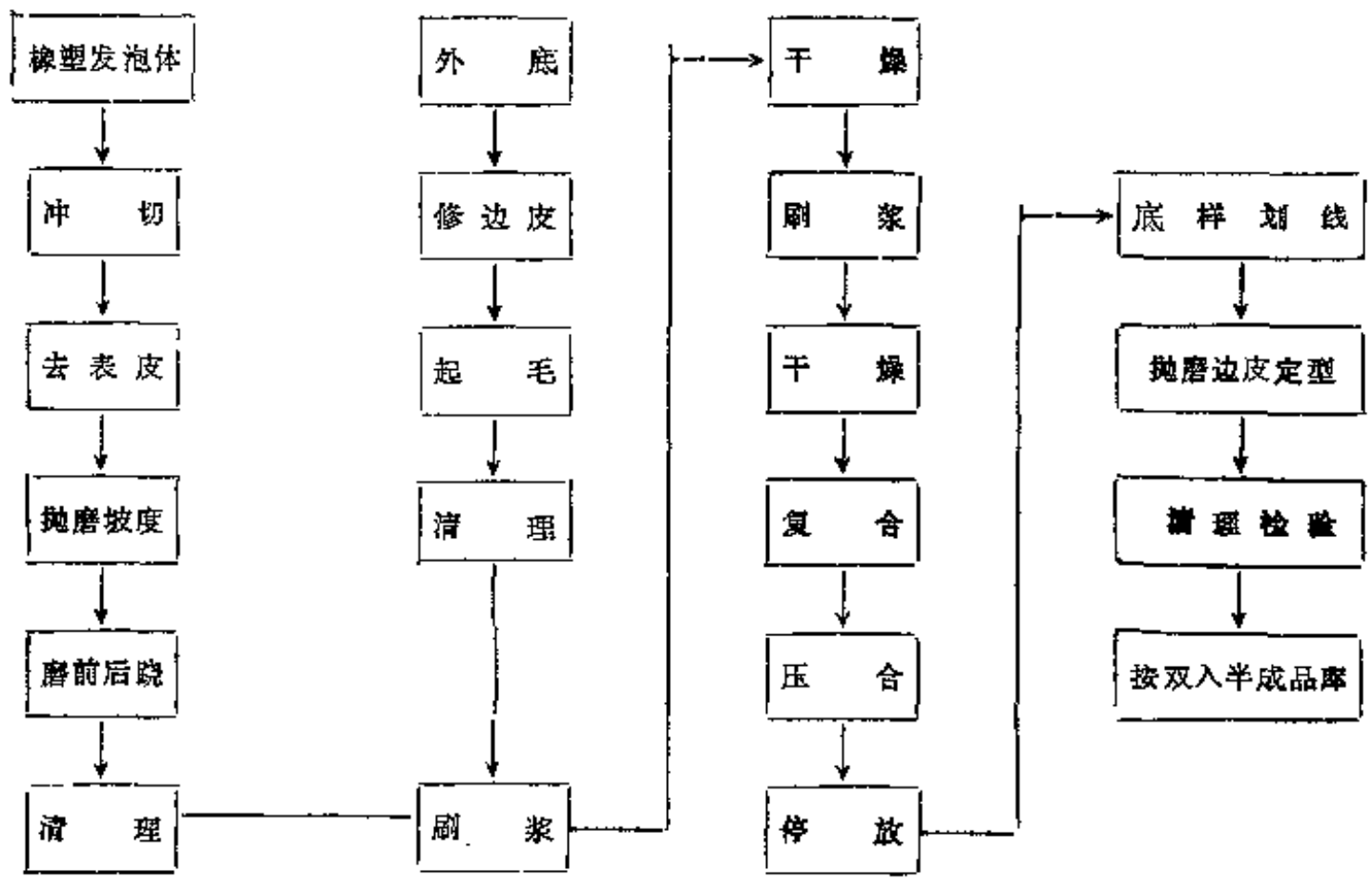


图 1-1-74　复合底成型工艺流程图

② 胶粘剂的选用　目前就国内来说复合底用胶粘剂多数采用粘结型氯丁橡胶来制备，此外，尚有用甲基丙烯酸甲酯改性的接枝型氯丁橡胶胶粘剂，以及线型聚氨酯胶粘剂。后二种主要用于PVC、热塑性弹性体及聚氨酯等材料的粘合。由于氯丁橡胶结晶性强，极性大，有较高的粘合力，因而是一种应用广泛的溶液型橡胶胶粘剂。氯丁橡胶胶粘剂所用溶剂多数为甲苯或

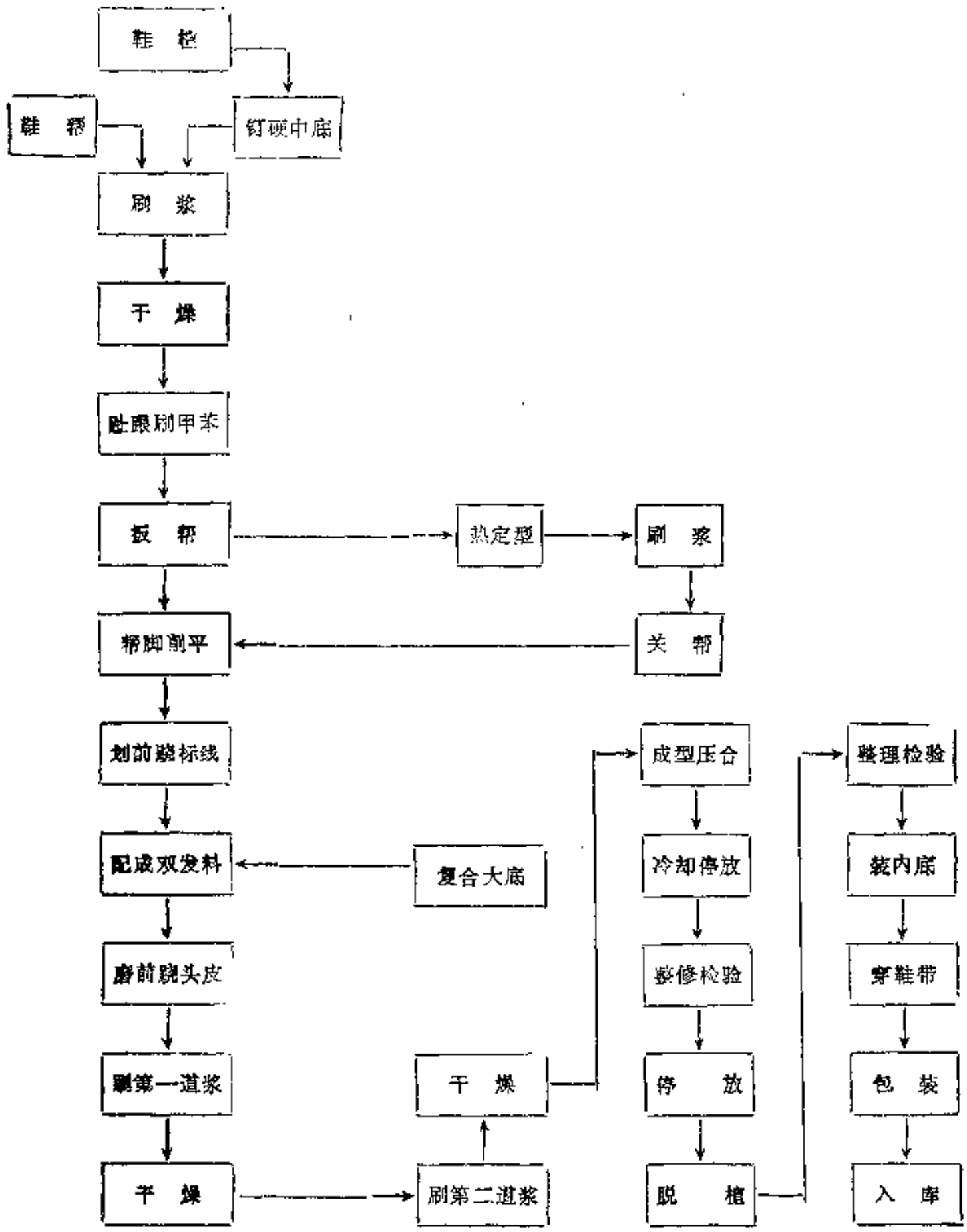


图 1-1-75 旅游鞋成型工艺流程图

甲苯和乙酸乙酯组成的混合溶剂，这种溶剂对橡塑发泡体和合成橡胶鞋底表面均有较好的浸润能力，但也受到溶液粘度大小的影响。根据热力学观点，液体在固体表面上的接触角越小，对固体表面越容易浸润，因此随着溶液粘度减低，其表面张力减小，则易在被粘表面上展开，易于浸润被粘物表面，因此对复合底用胶粘剂的浓度和粘度的控制是一个十分重要的环节。通常为提高复合底材料的粘合效果，应采用二种粘度的胶粘剂，其中第一种的粘度可控制在2500～3500cP；第二种粘度可控制在4500～5500cP。当然胶粘剂的溶液粘度还受胶种牌号、批号、固体含量及塑混炼工艺条件的影响，鞋用氯丁胶粘剂的含固量一般宜在20～25%之间，含固量过高对剥离强度不利。除上述因素外，涂刷胶粘剂的工艺也要注意，涂刷时要将刷子来回拉刷，而不能沿一个方向涂开，以利于胶粘剂渗入固体表面孔隙内，起到"镶合"作用，

有利于粘合强度的提高。

③ 粘合前的表面处理　目前，被粘物表面处理一般采用砂轮起毛或卤化处理。一般地说，被粘物的粗糙表面比光滑表面更易于湿润，因此表面粗糙程度与粘合强度有一定关系，但不能由此肯定愈粗造愈好，因为表面过分粗糙易造成界面粘合的不连续性，有应力集中点，反而使粘合界面早期破坏。目前机械法起毛工具一般为砂轮或带齿铁皮，砂轮粒度一般为50～60粒。起毛既可去除被粘材料表面附着异物，又可使粘合物表面积增大和有利于湿润。卤化法也是对被粘物表面处理的方法之一，它既可以去除被粘物表面的异物，同时对被粘物表面有一定的活化作用，同样可以起到提高粘合性能的效果。一般用甲乙酮、甲苯及甲酸的混合液作处理液，其pH值约1～2左右，涂刷后，经烘干即可涂刷胶粘剂。无论采用机械起毛，还是卤化处理，都要求现处理现用，这样做可以避免各种污物及粉尘的沾污，而且还能防止被粘物中油脂及软化剂在停放过程中迁移表面面影响粘合强度。

④ 复合底发泡体的冲切　复合底发泡体冲切一般采用定型刀模，为了下道工序抛磨定位，一般可在刀模刃口上做有定位标记。硫化好的橡塑发泡体片材冲切前一般要停放一段时间，以防止冲切后收缩过多而造成半成品规格尺寸不一，一般停放时间要求在72小时以上。

⑤ 复合底定型　被粘材料、胶粘剂、表面处理方法确定之后，要对复合底进行定型，其一般要求为：a.橡塑发泡中底与外底在涂刷粘合剂、经规定时间的干燥、活化后，即需立即复合和加压，加压方法可采用辊压，也可采用气压，气压压力一般为0.49～0.59MPa(5～6kgf/cm²)；b.复合底经粘合后，一般要停放24小时才能投入下道工序，以允许有足够时间进行固化，达到最佳的粘合强度；c.在按规定时间停放后，即需按规定底样划线，将底边周围抛磨成一定斜度，同时逐双检查复合底的质量，并清除粉尘，按双堆放，备用。

（3）成型工艺及注意事项

① 鞋帮质量检查　鞋帮质量好坏是关系整鞋质量的前提，首先在鞋帮各部件裁取时就要控制好，同一双鞋的帮面色泽、厚薄及绒毛粗细，在相同部位要尽可能一致，前帮的外观应优于后帮，外侧应优于内侧，缝线和底面线紧密度均匀一致，不露底线，不允许漏针和跳针，次要部位允许补针或重针，但不得多于二次，缝线间距应均匀一致，鞋舌、鞋眼不允许明显歪斜等。

② 扳帮（钳帮）　旅游鞋扳帮目前国内以手工为主，但也有少数工厂采用机械法扳帮。采用机械法扳帮，具有效率高，帮脚整齐平服，鞋帮挺括等优点。一般，一套前后扳帮机的工效为手工扳帮的5倍以上。但机械扳帮对帮面材质质量要求较高，如帮面材质强度低，往往使帮面破裂。国内现有生产的旅游鞋所用帮面材料，多数为猪绒革、牛绒革、尼龙聚氨酯海绵复合体及人造革、合成革等。对于尼龙、聚氨酯海绵复合体帮面，采用机械扳帮的油压一般为2.45～2.94MPa（25～30kgf/cm²），而对于绒革所采用油压可略为提高，但也应视皮革的爆破强度面定。国产扳帮机的压力可在0～4.9MPa（0～50kgf/cm²）范围内任意调节。采用皮革制作旅游鞋，扳帮一般采用二次定型，也就是先将鞋帮扳好用钉子固定后，进入烘箱热处理定型，其处理温度视皮质而定，一般在70～80℃，时间约1～2小时，也可适当提高温度，缩短时间。处理后将钉子起出，然后涂刷粘合剂，待干燥后，再作第二次定型，采用这一方法，易使鞋帮挺括、平服。尼龙帮面旅游鞋虽不采用此法，但也可在扳帮后，再经烘箱热处理，热处理温度在100℃左右，时间约30～40分钟，同样可以使鞋帮达到挺括、平服。

③ 帮脚整修与扳帮质量的检查　根据帮脚整修一般要求，将扳好帮的帮脚打褶部分削平，但也要注意不要单纯追求平整而过多地削去帮脚皮而影响其牢度。扳帮后，首先要检查每只鞋前后帮各部件是否有歪斜、头势，主跟是否圆整平服，同一双鞋相对部位是否有参差不齐之处，后帮是否有高低，以及帮脚扳入的牢度是否一致等。发现帮头不平整、有褶褶时，应该用铆头敲平，如出现"常发性"褶褶，应检查鞋帮帮样与鞋楦的配合是否恰当，往往由于设计不当或裁切、缝纫不妥，也易产生褶褶。

④ 组合成型　旅游鞋成型工艺多数在卧式传动加热流水线设备上进行，它与主跟定型机、扳帮机、起毛机、压合机等设备组成一套成型流水作业线。但也有一些生产单位采用立式烘箱进行干燥，虽有占地小的优点，但箱内上下温差较大，为此一般工厂很少采用。卧式加热流水设备其温度可任意调节，一般在35～55℃，全长为15～30m，具体视设备传动速度快慢、气候条件、气温、湿度等变化而定。但就粘合效果来说，提高温度对氯丁橡胶胶粘剂的活化是有利的，为此可以在流水线设备终点局部适当提高温度，这样既不会造成短时间内复合底材料的收缩，又能提高粘合效果。粘合成型时，胶粘剂的涂刷一定要均匀，并来回拉刷；干燥程度要适当，即要掌握好"粘合有效时间"，一般要干燥到用手触摸感觉干了，但又能够粘合为度。上帮时，一般要求从鞋前掌部位先粘合，对准后，再转向后掌部位粘合，这样可减少帮底歪斜，粘合后，用铆头将头翘部位敲平，并立即送入高速压合机压合，压合机气压一般为0.5～0.6MPa（5～6kgf/cm²），压合时间约12～15秒，压合时要做到气垫周围受力均匀，并紧包粘合部位。压合完毕，要检查每双鞋是否有"弹底""拉丝"等现象，如果干燥不妥，压合时间短，压力不足，胶粘剂初粘性差等，都可能在粘合后出现"弹底"、"拉丝"现象，发现这种情况，应及时返修，如出现大批"弹底"、"拉丝"现象，则应究其原因，加以解决。冷粘组合成型好的旅游鞋，一般须在室温下停放一定时间再脱楦，避免因胶粘剂尚未完全固化，而在脱楦时造成开胶的隐患。如有条件，最好在冷粘成型后立即送入低温下冷却，这样可使氯丁橡胶胶粘剂在低温下快速结晶，从而提高粘合强度。脱楦后应将成鞋逐双检验，检验的主要内容包括：鞋内是否有异物，外观质量是否符合标准。为防止在检验过程中错、漏，一般采用流水线作业法。

（4）半成品及成品检验　为了控制好旅游鞋半成品和成品的质量，一般需要对各部件和有关材料选择性地进行如下试验。

① 复合底部件的物理机械性能试验　其试验分外底、发泡体中底二部分，外底检测项目一般包括拉伸强度、扯断伸长率、硬度、磨耗和屈挠次数。发泡体中底的检测项目一般包括拉伸强度、分裂强度，c型硬度、视密度、压缩永久变形等。检测项目及规定参见表1-1-78。

表 1-1-78　复合底部件物理机械性能

材料名称	序号	检测项目	指标	材料名称	序号	检测项目	指标
外底	1	拉伸强度，MPa ≥	9.8	发泡体中底	1	拉伸强度，MPa ≥	1.5
	2	扯断伸长率，% ≥	500			硬度(ASKER)C型	$55^{\pm5}$
	3	磨耗减量(Akron)≤	0.7			视密度，g/cm³	$0.21^{\pm0.02}$
	4	硬度(邵尔A)	$60^{\pm5}$			压缩永久变形(室温)≤	25
	5	屈挠(万次不裂)	5			分裂强度，kgf/cm≥	2.0

② 粘合性能试验　一般包括粘合剂的粘度以及剥离强度，如外底与发泡体中底粘合、外底与皮革粘合，以及发泡体中底与皮革或泡沫尼龙的粘合。检测项目及规定参见表1-1-79。

表 1-1-79　粘合性能

粘合部件	序号	检测项目	指标
发泡体中底与外底粘合	1	剥离强度，kgf/cm ≥	2.0
发泡体中底与皮革粘合	2	剥离强度，kgf/cm ≥	2.0

③ 帮面材料物理性能试验　一般包括帮面材料的爆破强度、耐磨擦性及色牢度等。

④ 成品外观质量检验　项目及规定参见表1-1-80。

表 1-1-80　旅游鞋外观质量标准

序号	指标名称	规定	
		一级品	二级品
1	鞋面包括附件差差	1m视距内轻微者	1m视距差较明显，轻微影响美观
2	鞋面污迹（包括浆迹）	累计面积不超过100mm²，在鞋头部件不影响美观	累计面积不超过250mm²，不显著影响美观
3	鞋面、鞋口条破损	不准有	鞋面破损不准有，口条破损3mm以下限一处，（经修理）
4	缝线跳针，断线	断线不准有，跳针不明显允许一针	断线不准有，跳针不超过4针
5	鞋帮歪斜，褶子	不超过5mm基本平坦，不影响美观	不超过8mm，不显著影响美观
6	露浆	大底浆在帮上露出不大于3mm	大底浆在帮上露浆不大于5mm
7	粘合	任何部位不准脱胶	任何部位不准脱胶
8	复合海绵底砂粒，气孔、杂物	胶底着力部位不允许有，非着力部位，直径不大于3mm限二处	直径不大于4mm限二处，或经修补，不严重影响美观
9	大底色差	一双鞋在1m视距内差别轻微	一双鞋在1m视距内有差别，但不严重影响美观
10	后帮长短	一双鞋差距20号以上者不超过5mm，$19\frac{1}{2}$号以下者不超过4mm	超过一级品规定
11	胶部件喷霜	不准有	不准有

（二）注塑鞋制造工艺

1. 技术概况

采用注射或螺杆挤出的方法将加热至熔融状态的热塑性高分子材料（热塑性塑料或热塑

（陈志刚）

性弹性体）注射到鞋模内，经冷却定型的加工过程称为注塑，所生产出的产品，带帮的称为注塑鞋，不带帮的称为注塑单元底。

与胶鞋生产中传统的粘贴硫化工艺和模压工艺相比注塑工艺有许多优点。

（1）效率高　注塑法把粘贴硫化法中的返炼、热炼、压片、下料、成型、输送和硫化等工序，把模压法中的回炼、冲切、称量和硫化等工序通过注塑机的注塑成型一次完成。由于使用了热塑性高分子材料，所以在成型后无须硫化，因而生产周期短，产量高，操作人员少。据统计，注塑法的劳动生产率与粘贴硫化法相比约高出5～10倍，与模压法相比约高出2～3倍。

（2）材料损耗小　用模压法生产硫化胶鞋(或底)，废边料较多，有时高达5～15%，而用注塑方法生产时，溢料很少，即使偶而出现废品也可回收重复使用，采用注塑方法可以做到接近无损耗生产。

（3）耗能小　由于热塑性材料在成型后不需硫化即能获得较好的应用性能，因而省去了材料在生产中的多次加工，大幅度地降低了生产过程中热能和电能的消耗。

（4）占地面积小　由于工序减少，避免了生产中不必要的往返劳动，因而省去了粘贴硫化法生产中所使用的体积庞大的重型设备（如炼胶机、出型机、硫化罐和锅炉等）及占地很大的流水线。一个年产30～45万双注塑鞋的生产车间只需占地150～250m²，而生产注塑单元底所需的面积就更小了。

另外，还有一些很明显的优点：采用热塑性高分子材料注塑可以生产出色泽鲜艳的鞋底；鞋底花纹特别清晰；可以使用粘贴硫化法及模压法所不能使用的化纤材料作为帮面。

发展注塑工艺生产胶鞋可以增加品种，提高劳动生产率，减少劳务支出，改变胶鞋生产中手工操作和劳动的密集程度，同时还可达到满足市场需求和降低胶鞋生产成本的目的。

表1-1-81为注塑鞋的分类表（按不同分类要求）。图1-1-76为注塑鞋生产流程图。

2. 原材料

常见的供注塑鞋类使用的热塑性高分子材料如下。

（1）聚氯乙烯　聚氯乙烯属聚卤代烯烃类塑料，是热塑性高分子材料中价格最便宜的一种，由氯乙烯单体聚合而成。用悬浮法生产的聚氯乙烯树脂杂质少，成本低，机械性能好。平均聚合度在980～1300范围的XJ-2、XS-2和XJ-3、XS-3等牌号最适宜制鞋用。聚氯乙烯的化学性能稳定，但热稳定性较差，未加稳定剂的树脂加热到100℃就开始分解，加热到130℃以上时分解速度更快。聚氯乙烯在分解时除放出氯化氢气体外还使材料变色，其变色顺序为白色→粉红色→浅黄色→红色→褐色→黑色。为改善聚氯乙烯的加工和使用性能以及降低产品成本，在使用前必须在聚氯乙烯树脂中添加多种助剂，例如增塑剂、稳定剂、润滑剂、填充剂和着色剂等。

注塑鞋（底）所用聚氯乙烯的基本配合范围为：

聚氯乙烯树脂	100	份
增塑剂	70～90	份
稳定剂	1.5～3	份
润滑剂	0.1～1	份
填充剂	5～15	份
着色剂	适	量

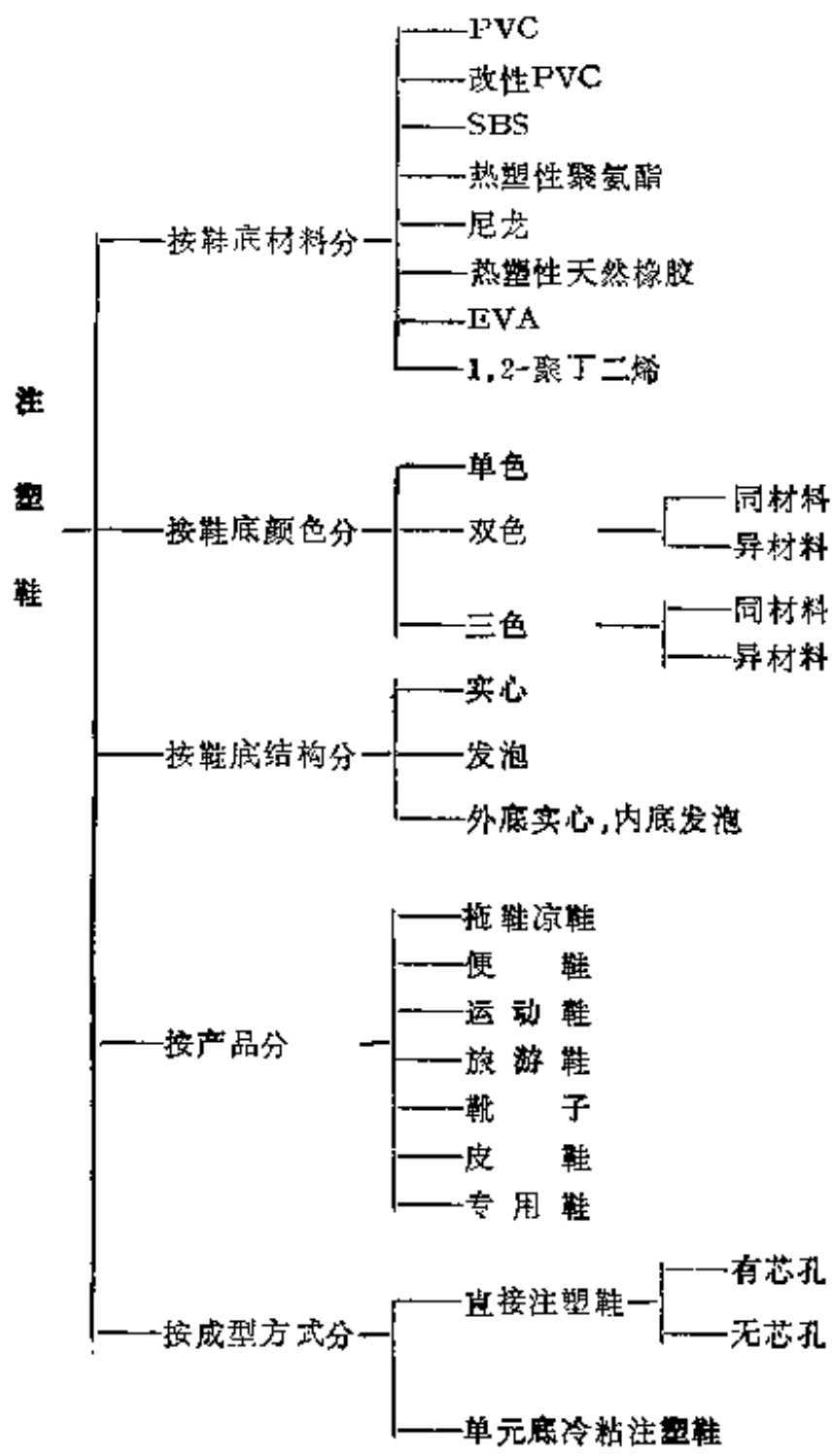
（2）改性聚氯乙烯　改性聚氯乙烯是通过高分子材料与氯乙烯共聚接枝或与聚氯乙烯共混而得到的。其主要目的是改善聚氯乙烯缺乏弹性、不耐寒和手感差等缺点。

改性聚氯乙烯可以通过下列一些共聚或共混的途径来获得：

氯乙烯/乙酸乙烯共聚

氯乙烯/丙烯酸酯共聚

表 1-1-81 注塑鞋分类表



氯乙烯/乙烯-乙酸乙烯共聚物接枝

聚氯乙烯/丁腈橡胶共混

聚氯乙烯/氯化聚乙烯共混

聚氯乙烯/甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物共混

聚氯乙烯/Elvaloy741、742共混

聚氯乙烯/Chemigum-p83共混

聚氯乙烯/热塑性聚氨酯共混。

近年来还出现了一些以氯乙烯为主的三元共聚物和以聚氯乙烯为主的三元共混物构成的改性聚氯乙烯。

采用高分子材料改性聚氯乙烯的主要原理是以大分子的高分子材料来牵制低分子增塑剂的挥发速度，从而改善其使用性能。

（3）热塑性弹性体SBS　热塑性弹性体又称热塑性橡胶，其中以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三段共聚物（简称SBS）使用最为广泛。

SBS的两端为聚苯乙烯链段，在常温下处于玻璃态，中间嵌段为丁二烯链段，在常温下具有弹性。两种链段互不相容，形成两相结构，SBS分子二端有PS链段，常温下形成玻璃

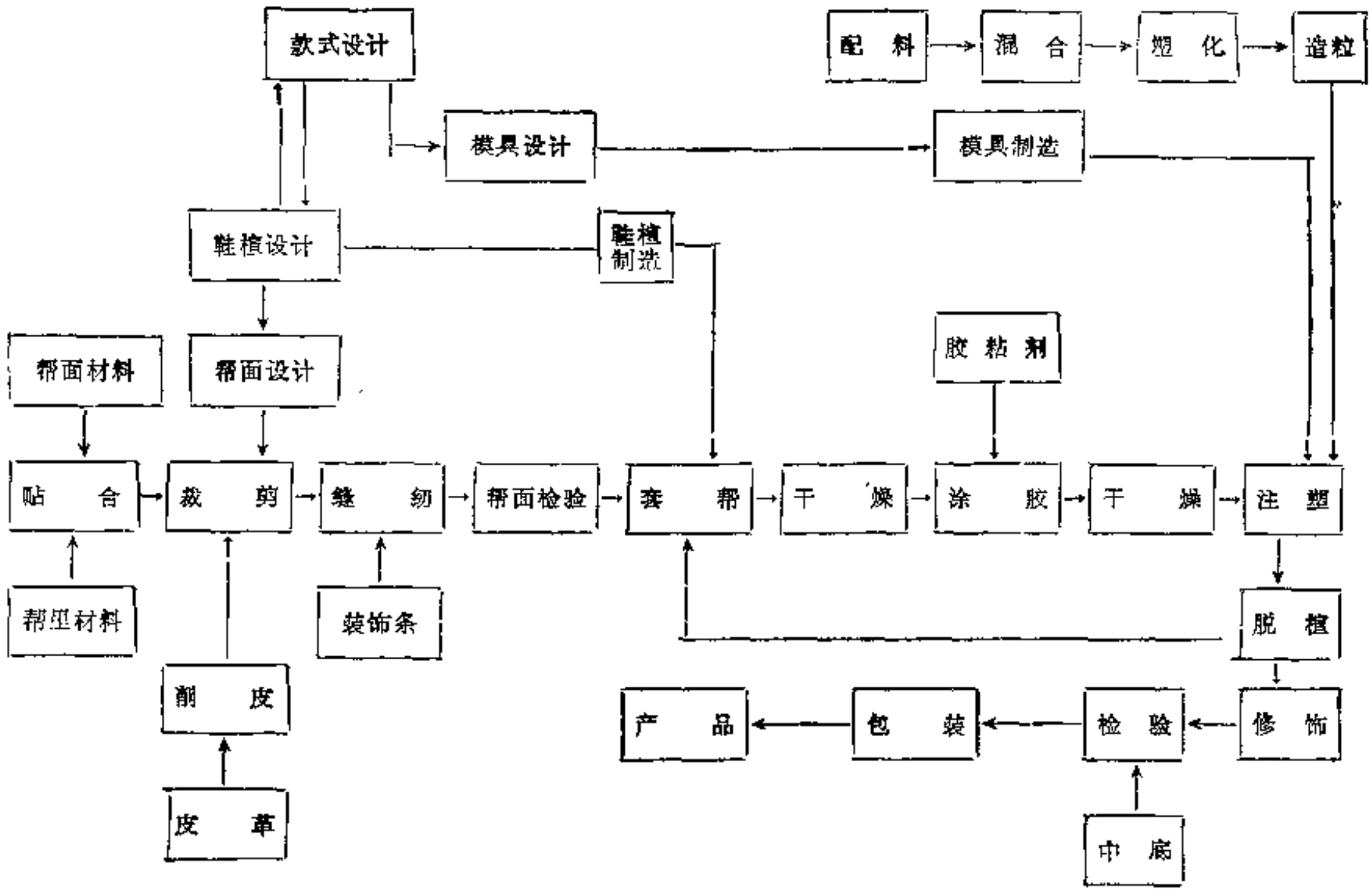


图 1-1-76 注塑鞋生产流程图

态"微区"，它对中间的丁二烯段橡胶起着物理交联和骨架作用，从而使SBS在室温下呈现出良好的刚度和弹性。但当温度升至120～150℃时，PS段形成的"微区"开始软化并呈现出良好的塑性。从SBS的温度特性可以看出这种具有橡胶性能的材料，在一定的温度区间内具有塑料的加工性能，因此它是注塑的理想材料。

SBS在结构上有线型和星型之分，线型结构的SBS加工性能好，星型结构的SBS强度高，耐磨性和抗撕裂性好。

和聚氯乙烯一样，SBS在使用中也须添加各种配合剂以改善其使用性能和降低成本。主要添加剂有改性剂、软化剂、脱模剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、填充剂以及着色剂等。

采用SBS材料生产的注塑鞋不但无味、无臭，弹性好，抓着力好，而且低温性能也非常优越。

（4）热塑性聚氨酯　热塑性聚氨酯是由二异氰酸酯和带有羟端基的聚酯多元醇或聚醚以及低分子量二元醇链增长剂相互反应而制得的。它是一种综合性能优良的高分子材料，其耐磨性、抗溶剂性以及低温屈挠性能都极优，是生产注塑鞋和注塑单元底的理想材料，但因价格较贵目前使用还不广泛。

（5）其它　除上述材料外，丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、聚酰胺（PA）、聚乙烯（PE）以及它们的共混物也用于一些高档鞋和特殊用鞋的注塑。

乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）和1,2-聚丁二烯（1,2-PBD）以及它们的混合物也用于注塑一些轻量的注塑鞋和注塑单元底，但目前国内尚无应用。

表1-1-82比较了几种常用热塑性注塑材料的性能。

表 1-1-82 几种用于注塑成塑的热塑性材料性能比较

品种 / 性能	热塑性聚氨酯	热塑性橡胶	软质聚氯乙烯	改性聚氯乙烯	尼龙
拉伸强度,MPa	20.5～48.2	4.41～19.6	7.35～10.8	6.9～10.8	48.2～82.4
硬度(邵尔)	75A～75D	40～75A	40～75A	40～75A	80R～115R
密度,g/cm³	1.05～1.25	0.83～1.20	1.20～1.4	1.20～1.30	1.0～1.15
伸长率,%	300～700	150～1000	200～400	200～600	40～300
耐磨性	极好	中	好	好	极好
耐撕裂性	极好	中	好	好	极好
低温屈挠性	极好	极好	劣	中～好	
耐脂肪烃性	极好	中～好	好	好	极好
耐芳香烃性	好	劣	中	中	极好
手感	好	好	劣	中	劣
着色性	好	好	好	好	好
压缩永久变形	好	好	劣	好	
加工性能	好	好	劣	中	好
抗老化性	好	差	好	好	好
价格	高	中	低	中	高
对注塑机要求	高	中	低	中	高

（6）配方举例

① 运动鞋底配方

PVC (K=65)	100
CHEMIGUM-P83	20
碳酸钙	20
三盐基硫酸铅	3.2
二盐基硬脂酸铅	0.8
液体有机亚磷酸盐	0.8
DOP	75
发孔剂AC	0.2%～2%

② 直接注塑鞋配方

PVC (K=68)	100
DOP	80
ELVALO1/741	35
碳酸钙	5
硬酯酸	0.1
环氧大豆油	5
Ba/Cd稳定剂	2.5
亚磷酸酯螯合物	0.5

③ 帆布面直接注塑鞋配方

SBS (D4122)	155
环烷油	50
聚苯乙烯	70
矿物填料	60
抗氧剂1010	0.5
抗氧剂DLTP	0.5
钛白粉	5

④ 透明底注塑鞋配方

SBS (TR-A)	100
聚苯乙烯	10～15
白炭黑	20～40

环 烧 油	60～80
抗氧剂1010	1
抗氧剂DLTP	0.5
紫外线吸收剂	0.5
硬 酯 酸 锌	0.5
永 固 桔 黄	微量

3. 注塑鞋生产设备

（1）鞋用注塑机的基本结构和性能

注塑机是生产注塑鞋和注塑单元底的主要设备。鞋用注塑机的结构和常用注塑机的结构基本相同，但在结构上更适应于制鞋生产的需要。

注塑机主要由注塑器、模具台、机座、液压系统和电气控制系统等五个部分组成。

注塑器主要由预塑螺杆、料筒、活塞、注射嘴、加热器和料斗构成。热塑性材料在料筒内经过加热、压缩，最后成熔融状态被挤入（或注射入）模具，形成产品。

模具台是安装模具的部分，有锁模机构和压植装置。

机座是安装注塑器和模具台的底座。

液压系统由液压泵、电机、油箱、管道及多个控制阀门构成，是注塑机的动力供应单元。

电气控制系统由控制柜及各种开关和各种传感器以及各种仪表构成，是注塑机运行的指令部。

为了提高产品的产量和质量，不少型号的注塑机还配置了相应的空气压缩机和供模具用的冷冻机。

近年来发展起来的双组分聚氨酯反应注射成型机，则属于注塑机的一种特殊机型。

各种注塑机的分类列于表1-1-83。部分国内外鞋用注塑机的主要技术性能见表1-1-84。

表 1-1-83 鞋用注塑机的分类

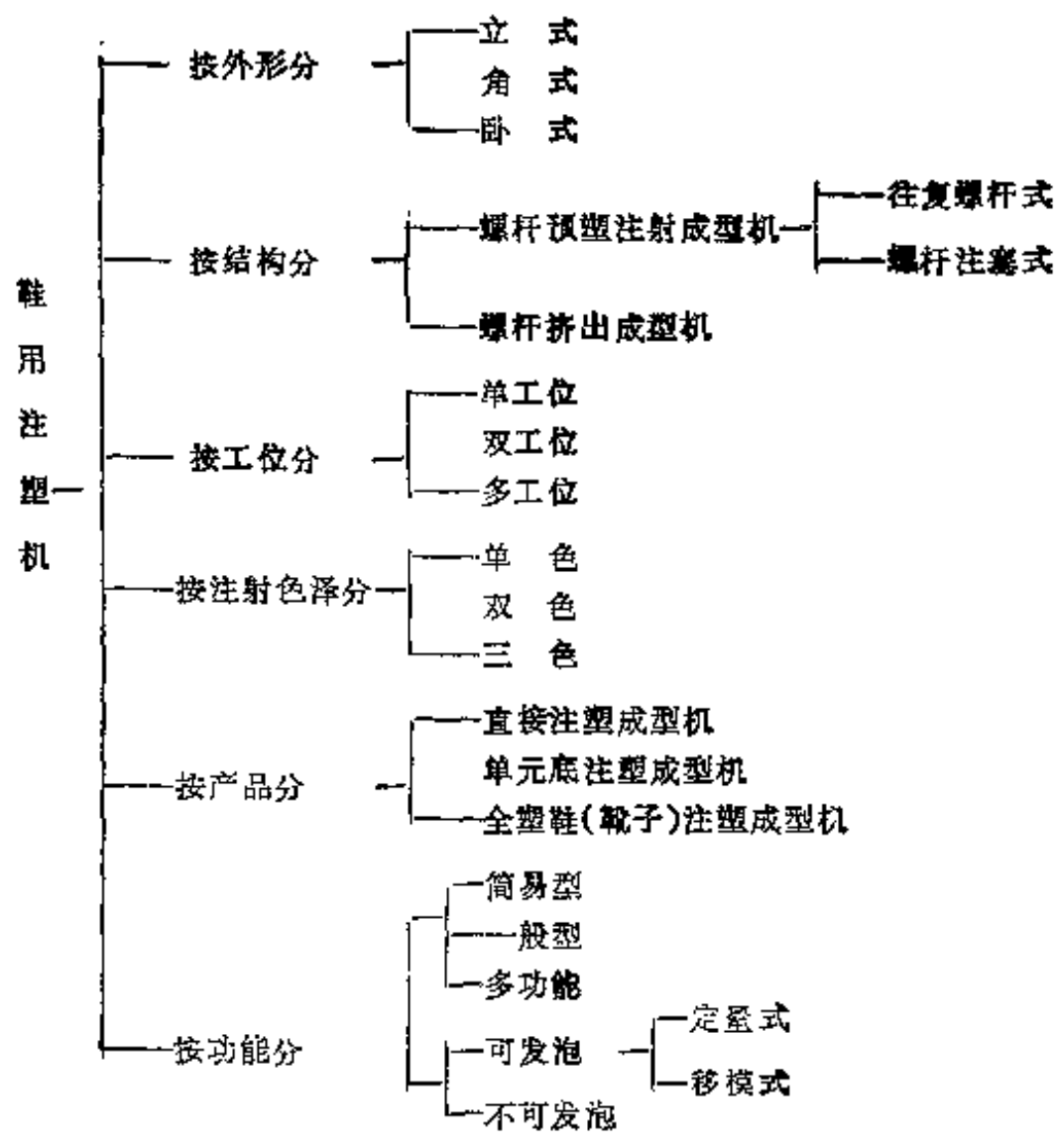


表 1-1-84 部分国内外鞋用注塑机的主要技术性能

性能	中国	中国	西德	意大利	意大利	意大利	意大利	意大利	加拿大	西德
	鄂城通风厂 SZJ1060F	天津六机厂 SJPE-65×12	Desma728s	Uni on U77/2P-8	Zarine B-14	Geast Bc-500HR	Ottogalli B2-S14	LorenZin CRoM/26	Bata CANPAK-B	Desma611s
工位数	10	12	12	8	14	2	14	6	2	10
色种	单	单	双	2	双	双	双	双	单	双
螺杆形式	往复	一般	往复	一般/往复	往复	螺杆/柱塞	往复	往复	一般	往复
螺杆直径,mm	60	65	55/65	80/90	70/70	56		60	60	90/65
螺杆长径比	18:1	19:1	18:1	19:1/15:1	16:1	13:1	19:1	19:1	20:1	18:1
螺杆压缩比	3	3			4		3			
螺杆转速,r/min	0～140	129、161、193		100～170/100～180	0～180			160	210	15～190/20～265
螺杆驱动	液压马达	电机		液压马达	液压马达					
最大注塑压力,MPa	49	29.4	95		45	86.4	43.2	83.3		895/960巴
最大注塑速度,cm^3/s	90	740		55～80/55～100			250			530/400
最大注塑量,cm^3	450		495/490	/1350	900	600	580	800		1900/760
压模力,kN(tf)		49(5)			137(14)	588(60)				1499(152.9)
压模行程,mm	50									
环锁模力,kN(tf)		39(4)	490(50)	108(11)	98(10)		60.0(6.12)			599.8(61.16)
包头压力,kN(tf)				13.7(1.4)	31.4(3.2)					
模框尺寸,mm	340×180×60			383×180×					360×180×	250×800×400
模具冷却	水冷			水冷	水冷	水冷				
料筒加热区,↑		2		4						
加热功率,kW	8.8	6.5	28.5	7.4			29	13.4		
可否发泡	可		可	可	可	可	可	可	可	
适应材料	PVC·SBS	PVC·SBS		PVC·SBS		PVC·SBS			PVC·SBS	PVC
可生产品种	鞋	鞋	鞋底	鞋	鞋	鞋	鞋	底	鞋	靴
总功率,kW	28.5	18	63.5	80	72.4		86	70.8	11	112
生产能力,双/h	60～70	60～70	60～90	60	90～200	40	100		30～40	
外形尺寸,m	4.6×2×1.8		7.7×5.7×1.9		10×9×2.6	2.4×1.8×2		5.5×2.4×2.3	2.1×1.4×2	15.5×7.3×2.35

（2）鞋用注塑机的选择，鞋用注塑机的型号较多，性能也各异，因此有必要在组织生产前对各种注塑机的性能进行全面考虑。

选择注塑机的主要依据为：

① 产品的产量规模（是单品种大批量，还是多品种小批量）；

② 产品的色种（指鞋底）是单色还是双色或三色；

③ 产品是实心还是发泡的；

④ 是直接注塑鞋还是单元底。

对于单品种大批量的生产形式选择多工位（8～14工位）的注塑机较为经济，而对于小批量多品种的产品的生产则选用工位数少的（2～4工位）注塑机较为合理。

单色注塑机结构简单，价格便宜，所使用的模具也较简单，上马投资少。双色及三色注塑机，鞋底可做成二种或三种颜色，生产双料鞋底可充分发挥材料的特性，适应面广，产品有竞争能力，但注塑机及所有模具复杂，价格高，上马投资较大。

鞋底发泡能使生产者和消费者都得到好处，发泡鞋底穿着舒适、轻盈。鞋底发泡可节约材料、降低成本。高注射速度和高定量精度是注塑机生产发泡鞋底的两个重要指标。

直接注塑生产注塑鞋，工序少、速度快，但对帮面材料的厚度和鞋楦与鞋模的配合要求较高，处理不好，产品正品率低。

注塑单元底，冷粘成鞋，周期较直接注塑法长，且工序多，但对帮面材料的厚度要求可降低，帮面结构及款式可灵活多变，产品应变能力强。

由于所使用的热塑性材料不同，加工性能也截然不同。对于非结晶的高分子聚合物（如PVC，SBS），其熔融过程是在一个比较大的温度范围内进行的，因而，采用等距渐变型螺杆较理想，而一些结晶型的高分子聚合物（如尼龙等）在温度升至物料熔点之前没有一个明显的过渡，则采用等距突变型的螺杆效果较好。

长径比比较大的（$L/D>18$）注塑机可以直接使用混合好的粉料注塑。使用经过塑化造粒的混合料，对延长螺杆和料筒的使用寿命更为有利。

往复螺杆注塑机是综合了螺杆挤出机和柱塞式注射机两者的优点而发展起来的，使用性能较全面，因而在鞋类注塑上得到了广泛的应用。对往复螺杆注塑机，实行独立的速度和时间控制，则可使注塑机发挥更大的作用。

在选用注塑机时应根据具体情况，扬长避短，合理选用。

4. 模具和鞋楦

模具和鞋楦是注塑鞋生产的重要组成部分，它直接影响产品的生命力，也直接反映注塑鞋的生产水平，因此要求在模具及鞋楦设计时要特别慎重。

（1）模具　注塑鞋模具在设计时要以整鞋的结构为依据，其主要考虑内容有：

款式及标准尺码；

直接注塑鞋还是单元底冷粘；

单色还是双色；

发孔底还是实心底；

所用的热塑性材料种类；

帮与底之间结合的有效尺寸和帮底之间的结合方法；

采用芯型结构或放置填充块。

其次要考虑模具的结构：

浇口的位置（包括高低尺寸）；

主流道及分流道的截面形状和尺寸；

微动开关位置（如采用定量注塑可不考虑此项）；

模具内循环冷却水道位置；

模具外形尺寸；模具与注塑机配合方式；

模具材质。

注塑中所用的原材料不同对模具的要求亦不同。聚氯乙烯在注塑过程中有良好的熔融流动性，但产产的收缩率较大（约2～4%）。SBS材料在注塑过程中粘度较大，产品收缩率很小（约0.4～1%），因此在模具设计时就应该注意。

半圆环形的流道在注塑鞋（或注塑单元底）的模具中被广泛采用，这种环绕在模腔周围的流道有3～7个与模腔连通的浇口，在设计时要注意熔体的平衡分配，离主流道近的浇口要小些；离主流道远的直径要大些。同理在一副模具中设有两个以上模腔时应优先考虑充模的均匀性。

在注塑过程中模具的温度会显著升高，据测定随熔体带入的热量有80%留在模具中，这些热量如不及时排除会使模具温度迅速升高到无法继续生产的程度，造成注塑鞋（或注塑单元底）的产量和质量下降，因此对模具进行冷却是很必要的，模具在设计时应考虑设置冷却水道。

注塑模具上设置排气通道，对消除因排气不良而产生的缺胶作用很大。

模具加工后进行喷砂处理，可改善注塑鞋的外观和手感。模具进行镀铬处理，可以提高产品的光洁度。铝合金鞋模采用阳极化处理，可以延长模具的使用寿命。

制造注塑鞋模具的材料有好几种，表1-1-85为不同材料的模具性能比较。

表 1-1-85 不同材料的模具性能比较

性能	钢	铝合金	锌基合金	铜铍合金	电解镍
密度，g/cm³	7.8	2.7	6.7	8.1～8.6	8.9
导热性，W/℃·m×10³	335～503	1300～2180	1060	880～2300	628
抗张强度，MPa	686～1128	107～328	177～226	324～1128	392～1471
(kgf/mm²)	(70～115)	(11.9～33.4)	(18～23)	(33～115)	(40～150)
加工难度	难	一般	易		专用设备
价格	高	一般	低	高	高
使用寿命(万次)	100以上	100以上			

用不同材料制成的模具有不同的性能：锌基合金模具制作方便，价廉，但使用寿命短；钢模加工难度大，加工费用高，使用寿命长，但易腐蚀；镍模的材料贵加工费用高，采用电铸方法加工的镍模，产品花纹仿真性强；铝合金模具质轻，导热性优良，加工费用中等，使用寿命虽不及钢模及镍模，但完全可以满足生产要求。

双色鞋底的模具设计基本和单色差不多，但要求有较好的配合精度，在设计时还要求结合注塑机的功能和内外底的注塑顺序，如双色/发泡鞋一般先注不发泡的外底，后注发泡的内底。而双色/不发泡鞋则根据外底的前后部是否与帮面接触来决定。

（2）鞋楦　鞋楦在注塑鞋生产中的作用比模具更为重要，它不但涉及到整鞋的造型，而且还涉及到穿着的舒适性。

确定注塑鞋鞋楦的结构有下列几点：

① 是机带楦（供带有翻楦功能的注塑机用）还是周转楦（供简易式插楦注塑机用）；

② 是整体楦还是分段楦；

③ 是否带电加热或冷却水循环装置；

目前常使用的有整体楦和分段楦两种。分段楦的加工难度比整体鞋楦大得多，但使用分段楦有许多优点：

① 可以减轻上帮和脱楦时的劳动强度；

② 可以减小注塑鞋在脱楦时的弯曲程度，从而避免胶粘剂的界面层在脱楦时被破坏。

在翻楦注塑机上使用的鞋楦还必须带有电加热装置，使帮面在一定的温度下定型。专用于制造注塑单元底的假楦，还必须设置冷却装置以保证温度恒定而获得稳定的产量。

鞋楦采用铝合金制造，对于分段楦则要求采用质地好、强度高的铝合金制造。

不论是模具还是鞋楦加工都要求精确，楦与模具之间的配合要良好。用于直接注塑的上帮后鞋与鞋模的配合间隙一般控制在0.05～0.15mm之间较为理想，这样既利于排气又不会轧坏帮面。间隙过大，会发生溢胶，既影响质量又浪费材料。

在鞋底上设置芯型可减轻鞋底的重量，提高鞋底的缓冲性能。设置芯型时应注意下列几点。

① 加强筋应有一定的刚度，以保证足够的支撑力，尤其是鞋底后跟部分的加强筋行走时要承受较大的力，因此在设计时要特别加强，否则会影响穿着性能和穿着寿命。

② 在鞋底与帮面的接触部分要留有较宽的接触面，这个面的宽度应不小于12mm（童鞋可根据具体情况而定），以保证帮底粘合强度。

③ 芯型与鞋底之间的交接角度应设计为圆角，防止穿着时应力集中。

注塑鞋鞋楦及模具设计加工顺序见图1-1-77。

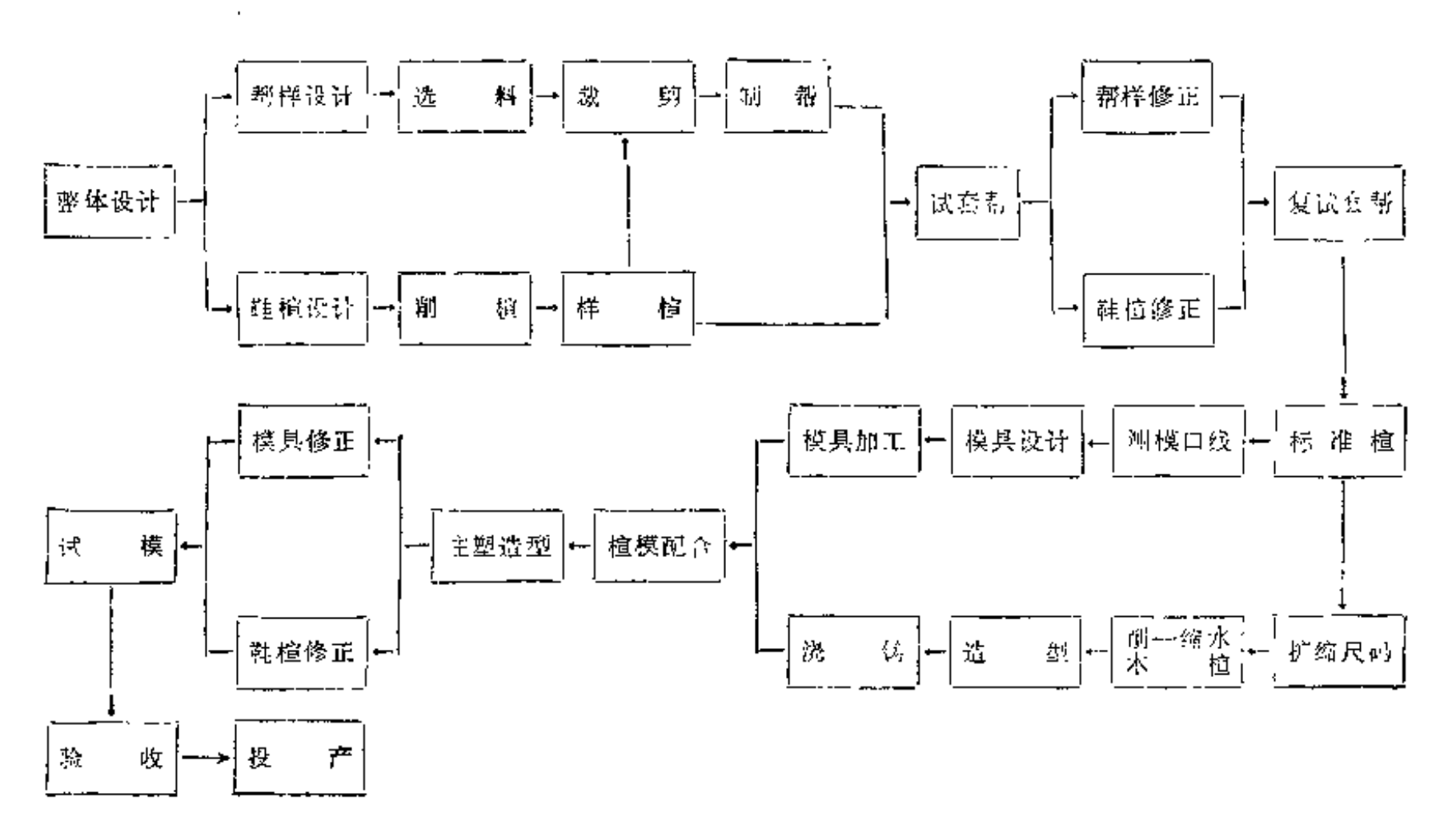


图 1-1-77 注塑鞋鞋楦及模具设计加工顺序图

5. 帮面材料的选择及帮底粘合

（1）帮面材料的选择　棉纤维织物、化学纤维织物、天然皮革、PVC人造革和聚氨酯合成革都可以用来制作注塑鞋的帮面。

对于用作帮面的纤维织物除要求有挺、牢和耐折等性能之外，还希望织物有不影响美观的粗糙表面。交织纤维之间有较大的孔隙，用来制作注塑鞋帮面不但透气性好，而且帮底之间的粘合也较好。经过柔软、轧光或浸渍高分子材料处理过的织物，尽管外观良好，但在成鞋后常常会出现粘合不好。其主要原因是：这些经过处理织物的表面含有不利于粘合的酯类化合物以及一些与热塑性材料不相容的高分子聚合物。

天然皮革是理想的帮面材料，但因鞣制方法不同，表面处理方法不同，其质量和工艺性能也有较大的差异。用作直接注塑帮面的天然皮革，除其厚度要求严格外，还要严格控制含油量，一般要求不要超过2～3%，否则也会给粘合带来困难。

一些耐折和耐寒性能好的PVC人造革，也可以用来制作帮面，但透气性不好。人造革中增塑剂含量过高，会给帮底粘合造成困难，一些经过聚乙烯材料作光亮处理的PVC人造革，则不能用作注塑鞋的帮面。

帮面的选择是注塑鞋生产的一个重要环节，因此在选择时要作全面的考虑。

（2）帮底粘合　采用热塑性材料PVC、改性PVC、SBS等生产注塑鞋时，帮与底的粘合通常有下列几种方法。

① 帮面材料为网眼织物或交织孔隙较大的织物（如棉纤维织物、化学纤维织物），这类材料不涂胶粘剂就可获得良好的帮底粘合力，其原理主要是：在注塑过程中熔融的热塑性材料在外力的作用下，被挤压到纤维结构中、产生了投锚效应。这种不涂胶粘剂的生产方法除对帮面材料有一定的局限性外，还要求：

a. 所使用的热塑性材料在注塑过程中有良好的流动性；

b. 注塑机有较大的注塑压力（一般要求大于50MPa）；

c. 帮面和模具有适当的温度；

d. 注塑过程完成后有一定的压力保持时间（一般大于5秒）。

② 帮面与鞋底采用同一类型且都属于热塑性的材料，在注塑前不需涂复胶粘剂，只要在帮面与鞋底结合的部位揩拭环己酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、甲乙酮等溶剂，清除帮面上的油污以及析出的增塑剂后进行注塑即可获得较好的帮底粘合力。例如：PVC人造革与PVC和改性PVC材料之间的粘合就属于这一类。

③ 对羊绒皮、猪绒皮或结构较紧密的棉纤维织物制成的帮面，在注塑前可涂复一些溶剂型的热熔性胶粘剂。胶粘剂的主体材料与注塑材料基本上属于同一类型，另外还可适当地添加一些增粘剂和抗氧剂。这种方法的主要粘合原理是：通过涂复，使胶粘剂渗透到帮面内部面产生投锚效应。溶剂挥发后进行注塑，在注塑中注塑材料与帮面外层的胶膜产生熔融结合。对这种胶粘剂的要求是有适当的粘度和浓度，以便在涂刷过程中迅速渗透到帮面纤维内部，并在帮面形成一定厚度的胶膜。针织尼龙、白帆布、交织帆布、羊绒皮、猪绒皮等材料的帮面与SBS、PVC和改性PVC的粘合就可采用这种方法。

④ 对于那些帮底粘合难度较大，粘合要求较高的注塑鞋，可采用涂刷双组分交联型胶粘剂的方法进行粘合。其方法是在注塑前先把胶粘剂的A、B组分按规定比例相混合，然后进行涂刷，待溶剂挥发后进行注塑。这种方法的主要原理是：涂刷在帮面上的胶粘剂能在注塑后数小时或数天内与底材化学键结合，从而使帮底产生较好的粘合力。例如：天然皮革、

聚氨酯合成革、尼龙织物等帮面与PVC、改性PVC和SBS等材料之间的粘合就常采用双组分的聚氨酯胶粘剂和一些接枝型的胶粘剂。

对这类胶粘剂的要求是：

a. 对帮面有较好的浸润性；

b. 初粘力较好；

c. 涂刷方便；

d. 无毒，无刺激性；

e. 成本低；

f. 对帮面和鞋底材料都能产生化学结合。

⑤ 对于粘合难度较大的材料也可先在与鞋底接触的帮面部位预先缝制棉纤维带，然后进行注塑的过渡方法，不过这种方法对缝帮的要求较高。

⑥ 结合款式设计，采用粘缝结构。在鞋底上与帮面的结合部位设置缝线槽，在注塑成型后缝制化纤线，这样不但使帮底间的结合有良好的牢度而且还可获得较好的装饰效果，并可改善注塑鞋的透气性能。

要使帮底之间具有良好的粘合牢度，可供选用的方案很多，除合理选用帮面材料、胶粘剂外，操作的工艺也很重要。

另外，还要特别强调的是在注塑材料中过量地添加不利于粘合的高分子聚合物（例如：PP，PE等），增塑剂和填充剂会使帮底的粘合难度增大。有时即使初粘力较好，但入库存放一段时间后，由于增塑剂的析出而使帮底粘合力急骤下降。

6. 注塑工艺

（1）上帮 直接注塑的注塑鞋在注塑前必须先做好上帮工作。上帮的方法和上帮操作的好坏直接影响注塑鞋的外观质量，因此必须认真做好这项工作。

直接注塑成型所采用的上帮方法有两种，即捆帮抽线法和套帮法。

① 捆帮抽线法 在已做好的鞋帮边缘，采用包缝机进行包缝，在包缝的同时喂入化纤细绳、棉麻细绳或细铅丝。上帮后收紧细绳或铅丝并给予固定，然后板动手柄使两段楦对位，并把处于绷紧状态的细绳（或细铅丝）撬入鞋楦上定位针的内侧。该方法简便，特别适用于有芯型鞋楦的上帮。

② 套帮法 用于套帮法上帮的帮面是缝有帮底的，上帮时鞋楦处于收缩状态，套入鞋帮底，板动手柄使鞋楦对位，帮面张紧，然后用小锤锤平帮的四周。套帮法最大的优点是上帮特别方便。

用于套帮法上帮的帮面，在缝制时要特别注意缝制的尺寸，帮面过大、过小都会直接影响注塑鞋的产量和质量。

（2）帮面的加热和干燥 上帮工作完成后，还要对帮面进行加热和干燥处理，其作用有下列几点。

① 可以驱除帮面中的水分。纤维织物、天然皮革的帮面在缝制和存放过程中，会吸收空气中的水分，通过加热烘干的处理，可以驱除。

② PVC人造革、聚氨酯合成革、纤维织物和天然皮革制成的帮面，在上帮过程中各部分受到不同方向力的作用，通过加热烘干的热定型处理，可以消除帮面在上帮时产生的内应力，从面使帮面更服楦，提高成鞋的外观质量。

③ 帮面经过加热烘干处理，缩小了与熔融注塑材料的温差，这样有助于熔体对帮面产

生投锚效应，有助于促进涂刷在帮面上胶粘剂的活化，提高交联效果。

帮面加热烘干的温度和时间视注塑机的功能、胶粘剂的工艺特征而异，对于机带楦的楦温可控制在50～80℃左右。用于机外加热的烘箱温度一般控制在60～110℃，时间约为5～15分钟。温度太高，时间太长，可能会造成胶粘剂失效，冷却脱楦时间延长等弊病。

（3）涂刷胶粘剂　涂刷胶粘剂，首先要控制胶粘剂的粘度。粘度太小，含固量大低，不能形成应有厚度的胶膜；粘度太高，涂刷操作困难，且不易渗透到帮面内部（指织物帮面）。合适的粘度在500～1000cP，一般以600～700cP最佳。

在涂刷过程中涂层要均匀，不要漏涂。涂刷线要平直整齐，最好高出模口线1mm左右。使用套模板涂刷，操作方便，可获得较好的效果。

（4）注塑

① 注塑温度　注塑温度是注塑成型中最关键的条件。注塑温度控制的基本原则是：在注塑过程中应使材料充分塑化。

注塑温度由加料口开始至均化段应逐步递增。加料段是物料进入供料段的“咽喉”，温度应该低一点，约比压缩段低10～15℃，温度过高会使物料在这个部分软化熔融，相互粘结成块，堵塞进料口，温度过低会使设备负荷增大，造成后阶段塑化不均。

压缩段的温度介于供料段和均化段之间约比供料段高10～15℃，比均化段低，10～20℃。

均化段的温度控制在既能使物料充分塑化，又不会使物料分解的范围。

注塑嘴的温度则应比均化段低5～10℃。螺杆预塑的柱塞式注射成型机，其柱塞部分的温度也应控制在物料的塑化温度范围内。

用于生产注塑鞋及注塑单元底的材料虽然都属于热塑性，但类型不同，因此在注塑温度控制上有较大的差别。和SBS、尼龙、聚氨酯（热塑性）、PVC、改性PVC适应温度范围小，温度稍高即分解变色。

同一类型的材料中也由于要求不同，配比不同，注塑温度的控制也有所不同。

此外，下列一些情况，也应结合生产予以注意。

注塑机和挤出机的工作状态不同，注塑机是间歇工作的而挤出机是处于连续运转状态，不能用挤出机的工艺条件，照搬用于注塑生产。

高速率与低速率的注塑热学历程不同，采用高速率注塑时，物料经过注塑嘴由于摩擦而使料温明显地升高，有时可达30℃。

不同注塑机所配用的温控仪表不同，且温度传感器的安装位置也不完全一致，因此，造成仪表的显示值与实际料温有差距，有时误差会达到5～20℃，在控制温度时应找出其规律。

② 操作周期　操作周期是指上帮→涂胶→干燥→注塑→保压→冷却→脱楦所需要的时间。

操作周期短，产量高，注塑鞋的操作周期一般在1～3分钟（1只鞋）。

操作周期的长短取决于鞋的重量和结构、注塑速度、冷却定型时间以及操作辅助时间。

操作周期还与鞋底的形式有关。双色底和单色底相比，双色/不发泡的生产效率约为单色的75%，而双色/发泡的生产效率则为单色的50%。

注塑速度与螺杆的直径，螺旋角和螺杆转速有关，与物料在料筒内的反流量也有关。在螺杆直径和螺旋角已定的情况下，螺杆转速直接影响操作周期，转速太快，设备负荷大，物料摩擦生热大，物料易过热分解。注塑鞋生产用的螺杆线速度以12～20m/min为宜。

螺杆和料筒在使用中由于磨损会使物料的反流量增大，使操作周期延长，这一点对于挤

出型的注塑机影响特别明显。一般认为螺杆与料筒的间隙达1mm或注塑速度降低到原来的50%时应停止使用，进行更换。

冷却定型速度与鞋底的最大厚度、模具使用材料和模具冷却方式有关。鞋底厚度大，模具导热性差，模具冷却方式不合理等都会导致操作周期延长。

很显然，注塑材料本身的导热性也是影响冷却定型速度的重要因素。

操作周期还与操作人员的操作熟练程度、工序之间的配合程度等因素有关。操作人员技术熟练，工序间配合良好可以最大限度地发挥注塑机的作用。

表1-1-86为直接注塑成型的工艺条件。

表 1-1-86 直接注塑工艺条件

工艺条件 \ 注塑材料	PVC	改性PVC	SBS	热塑性聚氨酯
注塑压力，MPa	30～50	30～50	30～70	30～70
背压力，MPa	0～1	0～1	0～1	
加料口温度，℃	130～140	140～150	160～170	170～180
压缩段温度，℃	140～150	150～160	170～180	180～190
均化段温度，℃	150～170	160～180	200	190～230
注塑嘴温度，℃	170	170	190	220
模具温度，℃	30±5	30±5	30±5	30±10
注塑时间，s	3	3～5	3～5	3～5
保压时间，s	>3	>5	>5	>5
操作周期，min	1～3	1～3	1～3	1～3

单元底的注塑条件与直接注塑鞋相同，只是省去了上帮、涂胶、干燥等工序。

7．整修与包装

直接注塑鞋或注塑单元底从模具中取出后应进行整修，以修去注塑流道的胶条和因模具配合不好等原因而造成的少量溢胶。在整修过程中要小心谨慎，不要过分用力以免影响未完全固化的帮底粘合部分。

产品整修后应及时包装，严禁无盒重叠堆放。

注塑鞋的物理机械性能和外观质量的检验应根据注塑鞋的标准进行。

8．常见质量问题及解决方法

常见质量问题及解决方法见表1-1-87。

（三）浇注鞋制造工艺

1．技术概况

以液体聚氨酯为原料，采用浇注（或注射）成型的方法所制成的整体鞋，或用该方法制成单元底的过程称为浇注。

聚氨酯又称聚氨酯橡胶，是浇注工艺所用的原料，是一类在分子主链上含有较多氨基甲酸酯基团（$\sim\sim\sim NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}=O\sim\sim\sim$）的弹性聚合物。它是一种既有橡胶高弹性，又有塑料高强度性能，介于橡胶与塑料之间的高分子合成材料，它具有多方面的优异性能，因而特别适于制作鞋底。

聚氨酯按其加工性能可分为热塑型、混炼型和浇注型三种，在制鞋中主要使用浇注型聚

表 1-1-87 注塑鞋及单元底常见质量问题

缺陷	发生原因	解决办法
缺料	(1) 料斗断料	(1) 加料
	(2) 料口堵塞	(2) 降低加料口温度
	(3) 材料流动性太差	(3) 调整配方
	(4) 加料量不够	(4) 调整定量装置
	(5) 注塑压力太低	(5) 增大注塑压力
	(6) 模温太低	(6) 提高模具温度
	(7) 模具排气不好	(7) 增大排气间隙
	(8) 模具花纹设计不合理	(8) 改进模具设计
溢料	(1) 帮面厚度不够	(1) 选用适当厚度材料
	(2) 物料温度太高	(2) 调正温度
	(3) 楦模配合不良	(3) 调正配合
	(4) 注塑压力大于锁模力	(4) 选用合适机型
	(5) 模具排气不好	(5) 增大排气间隙
	(6) 加料量控制太大	(6) 调正加料量
	(7) 微动开关失灵	(7) 调换微动开关
收缩变形	(1) 加料量不够	(1) 增大注塑量
	(2) 材料内挥发物含量太高	(2) 选用挥发物小的材料
	(3) 注塑后未保压或保压时间不够	(3) 增加保压时间
	(4) 物料温度太高	(4) 降低料温
	(5) 注塑后未完全冷却	(5) 增加冷却时间
	(6) 鞋底结构设计不合理	(6) 改进设计

缺陷	发生原因	解决方法
表面粗糙	(1) 物料内含有水份	(1) 物料烘干
	(2) 模温太低	(2) 调正模具温度
	(3) 物料已分解	(3) 降低料温
	(4) 模具加工粗糙	(4) 改进加工
	(5) 材料共混不好	(5) 提高共混质量
帮底粘合不良	(1) 胶粘剂型号不对	(1) 启用合适的胶粘剂
	(2) 胶粘剂失效	(2) 选用合格的胶粘剂
	(3) 胶粘剂涂刷不好	(3) 改进涂刷操作
	(4) 帮面油污未清除干净	(4) 加强管理
	(5) 胶粘剂涂刷后溶剂未完全挥发	(5) 延长干燥时间
	(6) 注塑压力不够	(6) 改用合适机型
	(7) 保压时间不够	(7) 增加保压时间
	(8) 注塑材料分解	(8) 降低料温
双色底层间粘合不良	(1) 注塑时两色间温度配合不当	(1) 调正温度配合
	(2) 注塑时时间配合不当	(2) 调正时间配合
	(3) 两色间材料组分配合不良	(3) 调正配方
脱模脱楦困难	(1) 注塑后未完全冷却	(1) 增加冷却时间
	(2) 楦模设计不合理	(2) 改进设计

（周建策）

氨酯。采用聚氨酯制作鞋底具有下列优点：

① 相对密度小，仅0.6左右，较普通橡胶和聚氯乙烯低30%～40%；

② 耐磨性能优异，是一般胶底材料的3～4倍；

③ 绝热性能好，即使在炎热的高温下穿着，也感觉凉爽，而在低温寒冷条件下保暖性能又较好；

④ 防滑性好，摩擦系数高，对地面抓着力强；

⑤ 具有良好的耐油性和耐化学性能；

⑥ 仿真性强，在模具和涂料的配合下，可制得具有皮革、木材和陶瓷等材料的外观；

⑦ 具有良好的弹性和柔软性，穿着行走后不易产生疲劳感。

采用浇注型聚氨酯生产浇注鞋有两种途径：

（1）先浇注成聚氨酯单元底，然后再通过冷粘与帮面装配成鞋；

（2）带帮面直接浇注（或注射）制成整体鞋。

液体聚氨酯浇注成型有三种技术路线，即"常压浇注"、"离心浇注"和"注射模压"。胶鞋工业中多采用"常压浇注"和"注射模压"二种。

与其它工艺相比，采用浇注工艺生产聚氨酯微孔鞋底和整体鞋有许多优点：

① 耗能低，因采用液态成型和低温"固化"，省去了耗能较高的炼胶机和热设备；

② 更换产品款式方便，在生产线上更换一副模具仅需几分钟时间；

③ 对模具强度要求低，浇注模具在工作时所承受的压力仅为注塑模具的几十分之一；

④ 生产速度快，安装18副模具的生产线，每小时可生产鞋底90～100双，安装60副模具的生产线每小时可生产鞋底360～450双，18工位的聚氨酯专用注射模压成型机每小时可生产整体鞋90～140双。

由于上述种种原因，聚氨酯在制鞋业中的应用进展较快，目前以聚氨酯为原料所生产的中、高档浇注鞋产品已经进入人们的日常生活中。

表1-1-88和1-1-89分别比较了聚氨酯浇注底和其它底材的性能。

表 1-1-88 不同材料鞋底的特征比较

特征 \ 鞋底材料		橡胶微孔底	EVA微孔底	聚氨酯微孔底	聚氯乙烯型底	热塑性橡胶鞋底
穿着感觉	轻	○	◎	◎	△	○
	防滑性	○	×	○	×	◎
	橡胶弹性	◎	△	○	×	◎
总评		○	△	○	×	◎
坚实性	耐磨性	○	△	◎	○	○
	低温屈挠	◎	○	○	×	◎
	耐变形性	◎	×	◎	△	○～◎
总评		◎	△	◎	△	○～◎
外观	着色性	△	○	○	○	◎
	涂装性	○	△	◎	○	○
	雕刻性	△	△	○	○	○
总评		△	○	○	○	○

注：◎最好 ○好 △较好 ×差

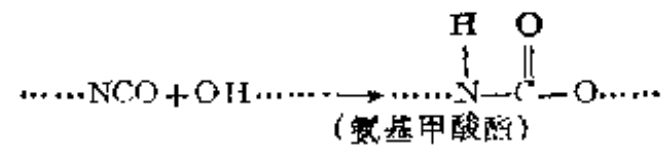
表 1-1-89 鞋底用材料物理机械性能比较表

性能 \ 鞋底材料	聚氨酯微孔底			橡胶鞋底	橡胶微孔底	聚氯乙烯底
	聚酯系	聚醚系	聚酯系			
相对密度	0.4～0.5	0.4～0.5	0.6～0.70	1.30	0.8	1.25
硬度	65～70	65～70	>5～80	90	80	70
100%定伸应力，MPa	0.98～1.47	1.47～1.96	2.45～2.94		3.43	
抗伸强度，MPa	2.94～4.41	3.92～5.88	7.84～9.8	14.9	5.4	17.7
伸长率，%	300～350	350～400	400～450	350	250	400
抗撕裂强度，N/cm	147～245	196～294	343～441	568	274	441
耐磨性	0.3～0.4	0.15～0.25	0.05～0.10	0.2	0.5	0.05
用途	凉鞋	女鞋	男鞋 运动鞋			

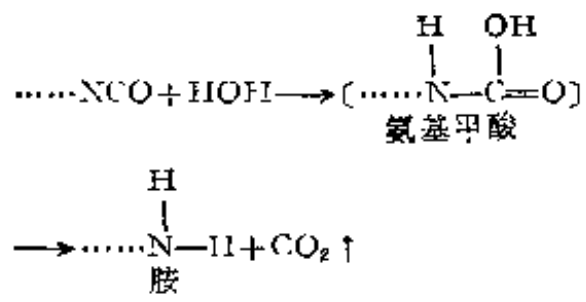
2. 聚氨酯的反应机理

聚氨酯鞋底及整体鞋成型可分为三个阶段：凝胶——膨胀——固化。在整个过程中始终伴随着一系列复杂的化学反应，归纳起来有下列六个方面：

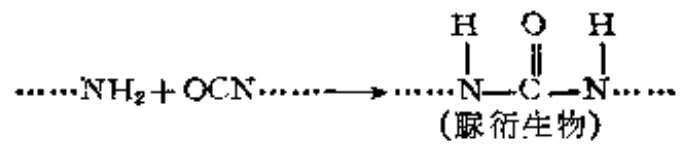
（1）链增长反应 这是异氰酸酯与分子两端带有羟基的聚酯或聚醚二元醇的作用过程，即异氰酸酯与羟基的反应：



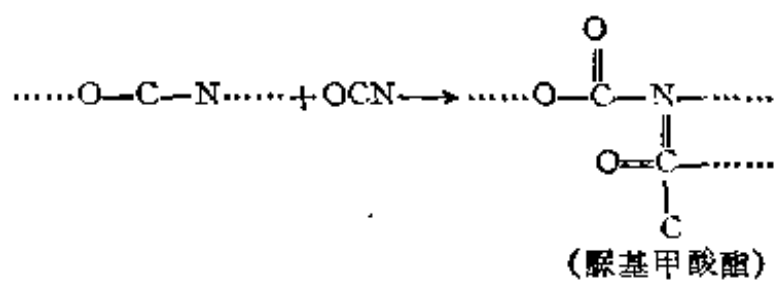
（2）放气反应　异氰酸酯与水作用放出二氧化碳的反应：



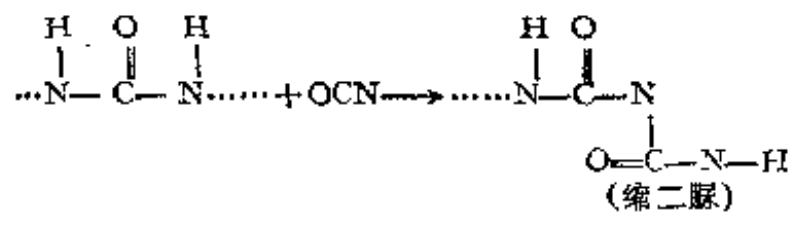
（3）胺基与异氰酸酯的反应　这是生成的胺又与异氰酸酯作用形成脲的衍生物的反应：



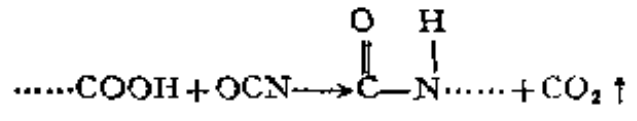
（4）交联和支化反应　氨基甲酸酯中氮原子上的氢与异氰酸酯反应，使线型聚合物形成支化和交联结构：



（5）缩二脲的形成反应　缩二脲是由脲衍生物与异氰酸酯反应而生成的，通过这一反应，也能使线型分子转变为支链化和交链结构：



（6）羧基与异氰酸酯的反应　如参加反应的聚酯中带有羧基，则它将会与异氰酸酯反应生成二氧化碳：



在实际生产中上述反应是同时或交叉进行的，而其中交链反应和放气发泡反应对成品的性能影响很大，如果反应中的聚合速度过快会使发泡时聚合物的粘度太大，造成泡孔结构不均匀，聚合作用缓慢。如发孔速度太快则气泡会大量逸出，因此要特别注意催化剂的品种和浓度，在整个过程中必须严格控制两项反应速度的平衡。

聚氨酯微孔鞋底反应体系的平衡问题很重要，即气体释放和发孔接近完成时，聚合物需具备足够的强度；在此以前，它又必须保持流态，以保证膨胀和容纳气体。如不能达到平衡，就不能得到最佳的物理性能，以致出现各种工艺及质量问题。在反应中采用适当的催化剂进行调节，不但可以使反应得到良好的平衡，而且可使鞋底获得最佳的物理性能和最快的脱模速度。

3．主要配合剂及其作用

浇注型聚氨酯的主要配合剂有聚酯、异氰酸酯、扩链剂、催化剂、发泡剂和表面活化剂等。

（1）聚酯　浇注成型中一般使用分子两端带有羟基的聚酯或聚醚二元醇，采用聚酯类二元醇的聚氨酯称为聚酯类聚氨酯，采用聚醚类二元醇的聚氨酯称为聚醚类聚氨酯。采用聚酯类二元醇生产的聚氨酯物理性能（尤其是磨耗性能）优于聚醚类聚氨酯。聚醚类二元醇因其结构中有侧链甲基存在，用于生产鞋底性能不够全面。

聚氨酯实际上可看作为由柔性的聚酯链段和刚性的氨基甲酸酯链构成的嵌段共聚物。其中聚酯的结构对聚氨酯鞋底的性能影响很大。在选用和配方设计时除要考虑聚酯的羟值、酸度、密度、pH值、含水量和粘度等指标外，还要考虑聚酯的官能基团数和分子量。官能基团数和分子量这两个参数直接影响聚合物的交联度，聚合物的交联度越高，鞋底的硬度也越高。

生产鞋底的聚酯一般以线型或略带支链结构、官能度为2、分子量在2000左右的较为适宜。聚酯通常由二元醇（己二醇、丙二醇等）与二元羧酸（己二酸、癸二酸、苯二甲酸等）反应制得。

用聚酯生产的聚氨酯鞋底，尺寸稳定，性能全面，但成本较高。

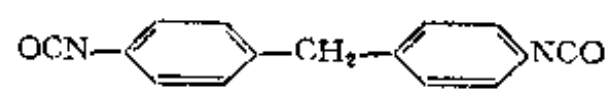
表1-1-90综合比较了两类聚氨酯的物理机械性能。

表 1-1-90　聚酯类与聚醚类聚氨酯物理性能对比

物理性能	聚酯类	聚醚类	物理性能	聚酯类	聚醚类
相对密度	0.6	0.6	抗撕强度，N/cm	372	274
硬度（邵尔A）	71	71	伸长率，%	430	330
拉伸强度，MPa	8.13	5	磨耗，cm^3/1.61km	70	170

（2）异氰酸酯　制作鞋底通常采用线型芳香族二异氰酸酯，与脂肪族的二异氰酸酯相比，它有活性大、毒性小的优点。另外，有芳香核存在的二异氰酸酯可以使鞋底的牢度提高。

二异氰酸酯的主要品种有MDI（4,4-二苯甲烷二异氰酸酯）、TDI（甲苯二异氰酸酯）和HMDI（对苯二异氰酸酯）等。目前制鞋生产中主要使用MDI，因它比其它二异氰酸酯的毒性低。MDI的分子式为：



常温下为片状或块状，50℃时相对密度为1.19，熔融温度为37～38℃，—N=C=O基团含量为33.2%。使用MDI制造的微孔鞋底具有较好的强度和屈挠性能，其缺点是易使浅色鞋底泛黄，影响外观质量，因此采用MDI制造的微孔鞋底和整体鞋表面最好进行涂饰处理。

HMDI在要求不变色的产品中使用效果较好，但价格较贵。

（3）催化剂　催化剂可以加速聚氨酯的形成和发泡。

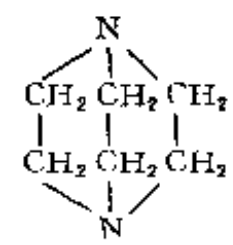
用于聚氨酯鞋底生产的催化剂，其催化作用表现在两个方面：一是催化二异氰酸酯与水的反应；另一个是催化二异氰酸酯与羟基化合物的反应。

三（1,2亚乙基）二胺、二甲替苄胺、甲基吗啡啉、乙基吗啡啉和二乙基环己胺等催化剂能催化二异氰酸酯与水的反应。催化剂在二异氰酸酯与水反应时，能促使生成的二氧化碳以最大的速度离析。

有机锡化合物如油酸锡酯、二辛酯和二丁基月桂酸锡能催化二异氰酸酯与羟基化合物的反应。有机锡化合物还在提高活泼氢原子的反应活性、增长分子链和聚合物相邻分子链之间的快速交联方面起很大的作用。二丁基月桂酸锡还是一个良好的稳定剂，加入A组分内可以混合物的贮存期得到延长。

按活性大小，这些催化剂可排列为：二丁基月桂酸锡＞锡辛酯＞三（1,2亚乙基)二胺。

三（1,2亚乙基）二胺（DABCO）化学名称为1,4-偶氮-(2,2,2）双环辛烷，其结构式为：



三（1,2亚乙基）二胺属碱性催化剂，熔融温度为157℃，纯度99.8%。因在其结构中没有空间障碍，所以它在催化异氰酸酯与水及羟基的反应中效果特别好。

（4）扩链剂　扩链剂也称链增长剂，是聚氨酯鞋底生产中的重要配合剂。

在扩链剂的作用下，低分子聚酯与二异氰酸酯反应产物的分子链得到增长，分子量由原来的2000～2500增长到5000左右，从而提高了鞋底的物理机械性能。

扩链剂大多是一些含有多官能团的活性氢化物，如分子量较小的多元醇和多元胺化合物。

扩链剂的品种和使用量对鞋底的性能影响很大，试验证明，扩链剂当量数与二元醇当量数比率保持恒定时，增加聚酯二元醇分子量可提高耐屈挠性能、降低硬度和强度，罗斯屈挠的对数值为聚酯分子量的线性函数。硬度保持恒定时，拉伸强度和抗撕裂强度接近于恒定，而屈挠则为聚酯分子量的函数。

增加扩链剂的用量会导致鞋底的硬度、定伸应力、拉伸强力、撕裂强度和耐热性的提高及回弹性、柔软性和低温屈挠性能的下降。

聚氨酯制品中使用的扩链剂有：1,4-丁二醇（1,4-丁二烯），乙二醇，一缩乙二醇，一缩丙二醇和4,4'-亚甲基双邻氯苯胺（MOCA）等。鞋底生产中主要使用1,4-丁二醇。

（5）发泡剂　使聚氨酯在形成过程中具有均匀微孔结构的发泡剂有氟碳化合物和水。

①　氟碳化合物　采用氟碳化合物作发泡剂，可以很方便地改变聚氨酯微孔制品的密度，使用足够量的氟碳化合物可制造相对密度为1.1～1.2、富有弹性的表皮和内芯密度为0.3～0.4的微孔鞋底。使用氟碳化合物作发泡剂的另一个优点是：可使鞋底的屈挠性能大幅度地提高。

②　水（H_2O）　水与二异氰酸酯反应生成二氧化碳使鞋底形成微孔结构。用水作发泡剂很理想，除了便宜之外还可防止聚氨酯鞋底在形成过程中收缩（不象氟碳化合物那样容易从预混物中蒸发）。但使用水作发泡剂会额外地消耗异氰酸酯，工艺上操作不当还会造成鞋底微孔的破裂。预混物中，在水和胺同时存在时，会使二丁基月桂酸锡发生水解，生成二丁基月桂酸锡氧化物使预混物的贮存期缩短。

由于聚酯系统的操作温度在45～50℃间(该值远高于氟碳化合物氟利昂-11三氯氟甲烷的沸点25℃),所以在实际应用中,聚酯系几乎全是以水为发泡剂的。

（6）表面活性剂　也称乳化剂，在聚氨酸组分内加入表面活化剂后可降低液体的表面张力，促进液体内水与其它成分的混合，为均匀发泡提供一个良好的条件。

某些对产品外观起改良作用的表面活化剂还兼有固定剂的作用，表面活化剂的种类及用量对于产品的表面状态及尺寸的稳定性有重要的影响。

常用的表面活性剂有磺化聚丙烯二醇、羟乙基化油性醇、磺化蓖麻油及水溶性硅油。

（7）防老剂　跟其它高分子材料一样，聚氨酯的老化亦是由氧和紫外线作用所造成的。在聚氨酯组分内加入防老剂，可提高鞋底的抗氧性和抗紫外线等性能。

（8）着色剂　聚氨酯微孔鞋底可以做成任何颜色，但所用颜料要具有耐酸性、耐碱性、抗氧性、耐水性、耐溶剂性和耐光性等，另外，还应不影响聚氨酯的生成和成品的性能。

有机染料具有粒径小、易分散等优点，故特别适用于微孔鞋底的生产。

4. 浇注型聚氨酯的生产方法

浇注型聚氨酯的生产可分为一步法和二步法（二步法中包括预聚体法和半预聚体法）。

（1）一步法　一步法是把所有的原料（聚酯和聚醚、异氰酸酯、水和催化剂等）混合在一起浇注到模具中去而形成产品。这个方法中的制品密度取决于游高异氰酸根的含量和水的用量。

（2）二步法　二步法分为预聚体法和半预聚体法。

预聚体法是把异氰酸酯与聚酯（或聚醚）反应生成预聚体，然后再加入其它组分，浇注到模具中去形成产品。

半预聚体法是使部分聚酯（或聚醚）先与所有的异氰酸酯作用，然后加入剩余的聚酯（或聚醚）与其它组分的混合物，浇入模具中形成产品。

一步法的优点是原料粘度小，输送处理方便，反应放热比较集中，生产周期较短，所需生产设备少而且简单；其缺点是；生产不易控制，在生产过程中有有毒气体（异氰酸酯气体）逸出。

预聚体法的优点与一步法相反，而半预聚体法则是兼具两种方法的优点，即毒性小，物料粘度适中，反应易于控制。其流程图见图1-1-78。

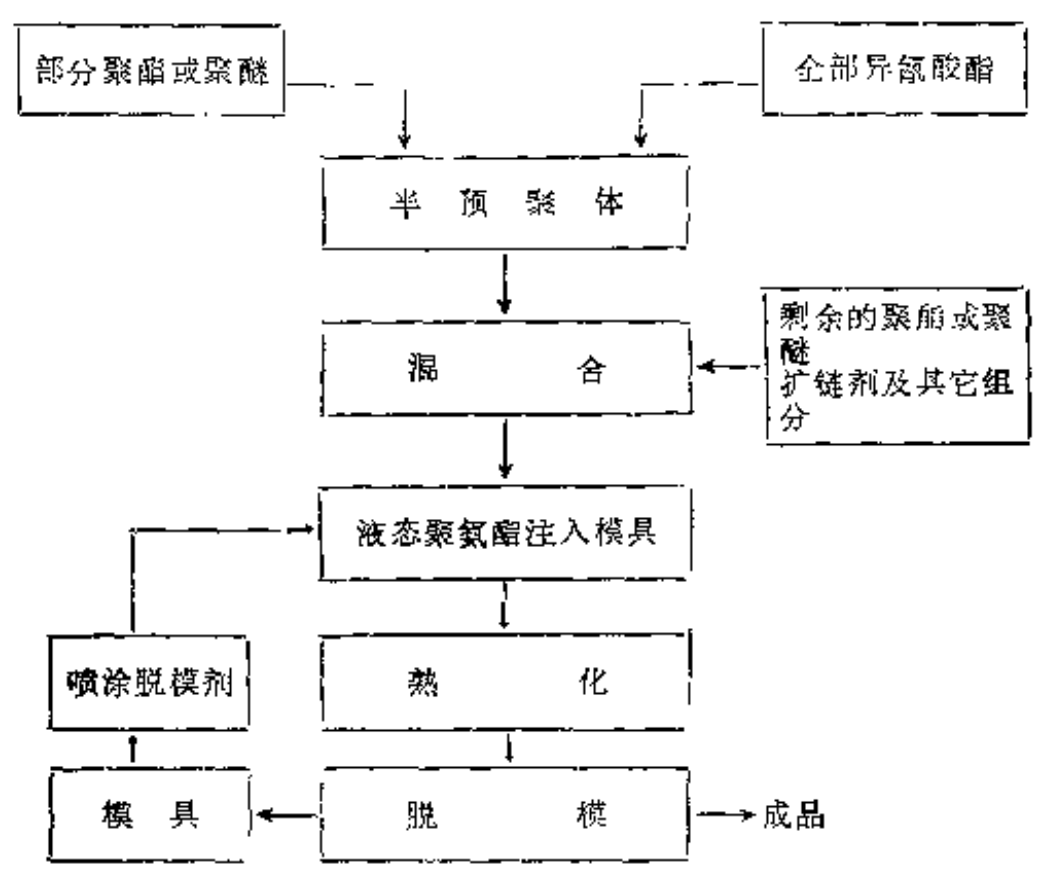


图 1-1-78　预聚体法聚氨酯浇注流程

在半预聚体法生产中，通常把由聚酯、催化剂、链增长剂和颜料等原料的预混合物称为A组分，将由聚酯与异氰酸酯反应生成的半预聚体称为B组分。两个组分的制备方法如下。

① A组分的制备　将聚酯二元醇加热并保持60℃右左，然后倒入混合槽内，再将另一槽内除异氰酸酯以外的已充分混合好的其它配合剂（链增长剂、发泡剂和催化剂等）也倒进混合槽内，槽内温度保持在50℃左右，搅拌混合，混合均匀后输至贮槽，并保持在40℃左右继续低速搅拌。静置片刻，待混入空气逸出后，继续搅拌后备用。

② B组分的制备　B组分是异氰酸酯与聚酯二醇的半预聚体，它不是单纯的物理混合，而是二者的反应物。所以反应必须在隔绝空气（一般采用充氮）的条件下进行，温度控制在70～80℃，同时必须连续不断地搅拌。聚酯二元醇和异氰酸酯在混合前必须加热除去水分（一般聚酯加热到130℃左右，MDI加热到45～50℃/5mmHg），然后进入螺旋混合器。由于是放热反应，故混合反应后，物料应进入冷却装置，使温度保持在70℃，然后进贮槽贮存，贮存期间应保持低速搅拌。

实际生产中A组分和B组分是在化工厂中预先制得的，制鞋时只须按规定的程序（加热熔化→过滤→加料）将两个组分的液体混合后进行浇注和注射即可。

目前，浇注鞋的生产绝大多数采用半预聚体法。

在半预聚体法中，A、B两组分的配方设计除要首先考虑产品的性能外，还要兼顾工艺要求：

① A、B两组分的粘度基本接近；

② 浇注或注射时A、B两组分的液流量配合基本相当。

一步法和二步法的工艺性能比较见表1-1-91。

表 1-1-91　一步法与二步法工艺比较

工　艺	一步法	二步法	工　艺	一步法	二步法
反应控制	困难	容易	原料要求	严格	降低
工艺过程	短	长	性　能	差	好
毒　性	大	小	配方选择性	自由	有限
贮　存	易	难	成　本	低	高
粘　度	小	大	反应机理	复杂	简单

5. 聚氨酯原料的防湿和预加工

聚氨酯原材料在贮存和生产中易吸收空气中的水分，原材料内的水分超过规定后，会造成预聚体沿着粘度增长——→胶化——→白浊——→固化的顺序而发生变质。

鞋底在生产中也会由于聚氨酯原料吸收空气中的水分而造成发泡倍率增大，鞋底发生异常膨胀，出现产品尺寸难以控制的情况，这样不仅影响了鞋底的外观而且也影响内在质量。

为了避免聚氨酯原料吸收水分后变质，在原料贮存和使用中要注意下列几点：

① 原材料应密封保存，避免直接与空气接触；

② 原材料开罐后要立即注入浇注机的原料槽内，并用脱湿空气（露点在－30℃以下）或氮气加压密封；

③ 对原材料进行真空吸湿处理；

④ 对供浇注机启模、喷涂脱模剂等用的压缩空气进行脱湿处理（用于气压机、气枪、喷雾器等气动工具的脱湿空气露点最好在－15～－20℃）。

（1）聚氨酯原材料的预加工

① 预混和物与预聚体的熔化和保温　多元醇预混和物和异氰酸盐预聚体在15℃以下时会逐渐沉淀（晶化）后固化，因此在生产前必须进行预热，使其熔化成为具有一定粘度的液体。常用的浇注设备所要求的原材料粘度在0.1～2Pa·s范围内。

多元醇预混和物和异氰酸盐的预聚体的熔化和保温条件应根据地区、季节和原材料的品种不同而异。多元醇预混和物在70℃条件下预热几个小时就能完全熔化，而异氰酸盐预聚体在70℃下则需要预热12小时左右才能完全熔化。过高的温度（>70℃）和过长的时间（>15小时）会使原材料在加热过程中变质，失去使用价值。

熔化后的原材料加入浇注机的原料槽后，要进行保温，保温温度为35～45℃。

② 预混和物和预聚体的过滤　由于制造、包装和贮存等原因，聚氨酯原材料中有时会带进一些固体杂质，这些杂质不但影响浇注鞋的外观和内在质量，而且会影响浇注机的正常工作，例如堵塞阀门、管道，最后导致整条生产线停产，因此对这些含有杂质的原料在使用前必须进行过滤。

过滤工作是在原料预热熔化后投入浇注机原料槽前进行的，滤网的规格应根据具体情况而定。

6．浇注鞋生产设备

液体聚氨酯的浇注成型设备有"常压浇注"和"注射模压"两种。常压浇注设备由浇注发泡机、生产线和控制台组成。注射模压的设备是由多工位转盘式注射成型机、控制台和液压系统组成。

日本丸加机械公司的MEC-Z-1型、东邦机械公司的A-204型、PEC公司的Mu-203H型、美国Martin Sweets公司的F00010型和F00020型以及意大利坎农·阿弗罗斯-佩罗斯公司的C7ES/4型和Lorengin公司的DI·POL型等设备都是属常压浇注的聚氨酯发泡成型机。

联邦德国Desma公司的500系列、加拿大Bata公司的Bipo/212等设备都是属于注射模压类型的浇注鞋生产设备，这些设备中的大部分型号适应面都很广，既可生产单元底又可生产整体鞋。

聚氨酯A、B两组分在浇注发泡成型机里的工艺程序（参见图1-1-79）如下。

贮存于各自原料贮槽的A、B组分经A、B齿轮泵计量后输送到混合头，在搅拌器高速旋转下均匀混合，然后定量地浇入模具内，使其发生反应。

为保证浇注时二组分的比例和定量性，A、B原料液进入混合头的搅拌器之前有部分经三通阀循环返回各自的原料罐，以保证浇注压力等于循环压力。

浇注结束后，混合头要先用溶剂洗涤，然后再通入压缩空气吹扫。

浇注发泡成型机主要组成部分如下。

（1）原料贮槽　供贮存A、B组分原料液用，材质为不锈钢，容量根据生产能力确定，一般为40～120L。贮槽带有夹套，采用热水循环加热以保证原料液温度在40℃左右。

（2）溶剂贮槽　贮存洗涤溶剂用，用不锈钢材料制成，一般容量为20～40L。

（3）齿轮计量泵　A、B两组分各备有一台高精度的齿轮泵作为输送动力，以保证两组分的定量及混合比例。这种泵的特征是具有精确的同步性，即A、B两泵能准确地同时变速及调节。此外，为保证组分粘度恒定，齿轮泵应保温并能进行温度自控调节。

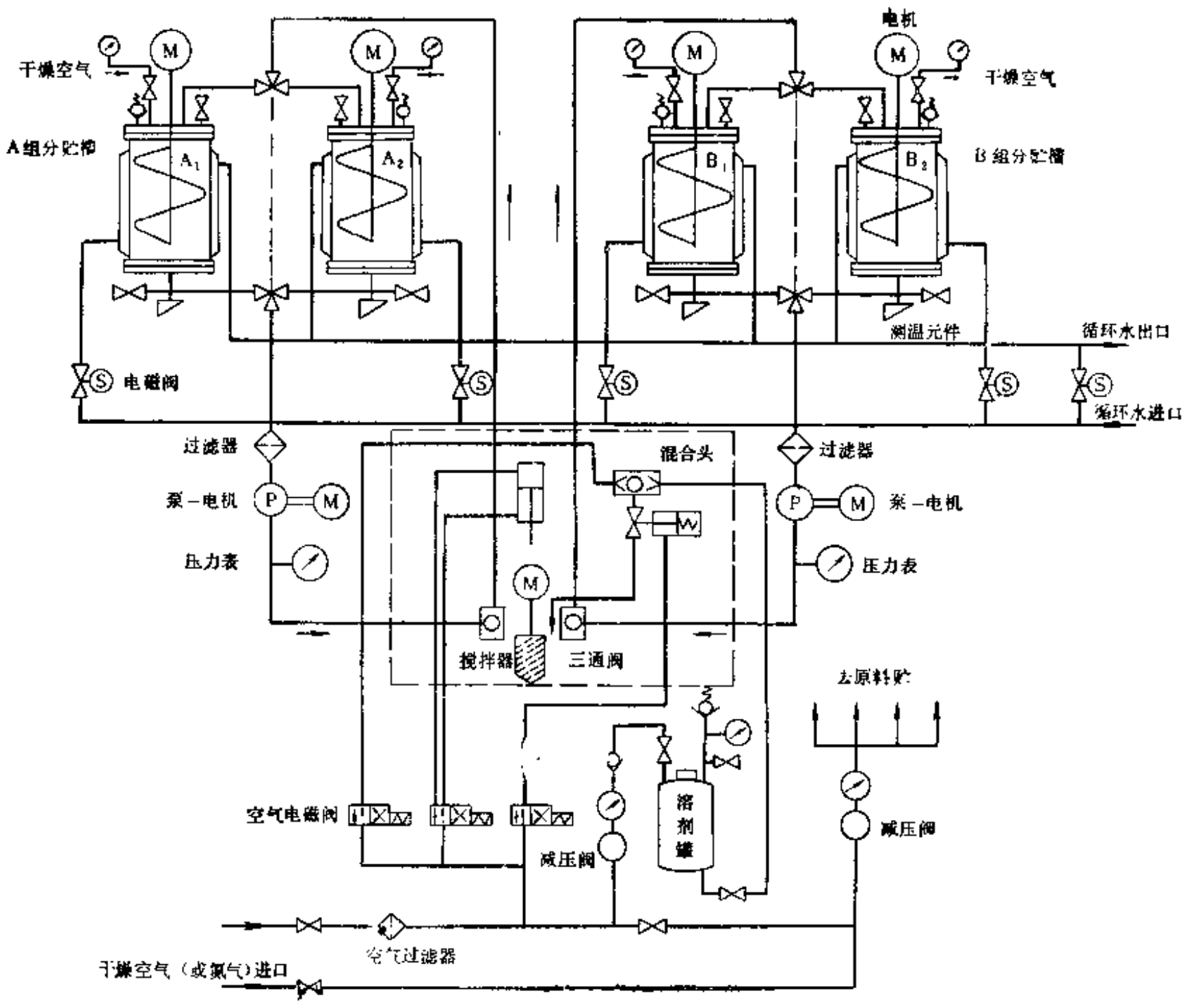


图 1-1-79 浇注发泡成型机工艺流程

（4）混合头 A、B两组分在此搅拌混合、中间有一搅拌器，转数极高，搅拌室有水冷夹套。混合头结构见图1-1-80。图中Ⅰ、Ⅱ为A、B组分的进料阀，型式为双向三通阀。在不浇注时，Ⅰ、Ⅱ阀会自动转向循环位置，使物料返回各自的原料槽。Ⅳ、Ⅴ为调节返回量的喷嘴装置，可调节其位置来改变喷嘴与通道壁的截面积，达到节流作用。图中，Ⅵ、Ⅶ为进料喷嘴，它有各种口径，根据不同组分比和粘度进行选用。使用时要求返回液料的压力与进料喷嘴处压力相等。

（5）控制柜 控制柜是浇注发泡成型机自控及指示仪表的集合处，仪表屏显示A、B计量泵的转速和原料液温度，并有输液管温度调节、保温循环水温度调节及空气压力指示和浇注量控制器等。

浇注发泡成型机有单色和双色之分，双色浇注发泡成型机实际上是两套浇注机的组合，使用两种不同的颜色浇注后使鞋底成为双色，浇注机的浇注头也有单头和双头之分、双头一次可同时浇注两副模具。

大多数浇注发泡成型机的浇注头位置基本不动，模具在输送带上循环，但有些浇注发泡成型机的浇注头随悬臂转动，而模具单独为一操作台，并呈圆形排列，这类设备一般工位比

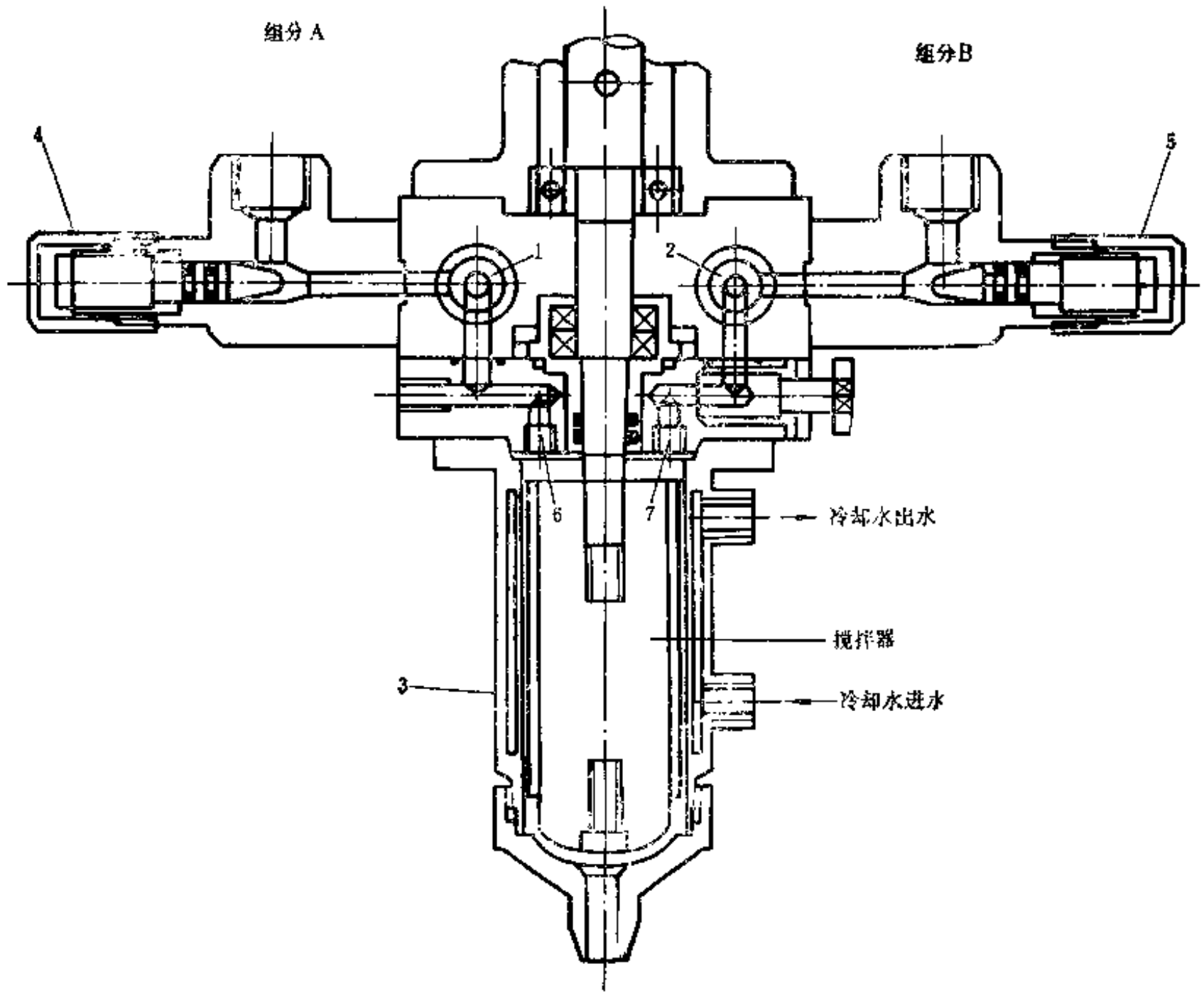


图 1-1-80 发泡机混合头结构图

1—组分A进料三通阀；2—组分B进料三通阀；3—搅拌室外壳；4—组分A循环量调节喷嘴；5—组分B循环量调节喷嘴；6—组分A进料喷嘴；7—组分B进料喷嘴

较多，大多数在20个工位以上，且工位的增减都较方便。

聚氨酯液体注射成型机结构上较浇注发泡成型机复杂。注射成型机有低压和高压两种，低压法注入压力为0.2～1MPa，采用螺杆混合。高压法注入压力为10～20MPa，采用高压逆流冲击混合，

聚氨酯液体注射成型机的混合器在结构上有自洁功能，不象浇注发泡成型机那样要使用溶剂洗涤。

采用注射成型机成型周期短、工作效率高，但设备投资较大。

7. 模具

浇注鞋的模具设计是以整鞋结构为依据的。具体包括下列三个内容：

① 鞋底花纹及鞋底结构设计；

② 模具结构设计；

③ 模具材料选用。

浇注鞋底花纹的结构设计的要求是：美观，合理，省料。尤其是对花纹的设计还要求适应于浇注工艺，否则，鞋底会在成型中产生花纹缺料、针孔等弊病，从而影响外观质量。应避免采用直线花纹（如非用不可，应设计为30°斜度）、深槽花纹和连续花纹以及与液体原料流动方向相垂直的花纹。

在设计鞋底时要求鞋底各部分截面的过渡梯度不要太大，对于较厚的鞋底，为节约原料、减轻重量，可设置型芯。鞋底厚度超过12mm时型芯高度不要超过鞋底厚度的2/3，型芯的最低点与踏地面的距离不要小于5mm。在鞋底不足12mm时，鞋底前部不需设置型芯。

型芯有圆柱形、方形和菱形几种，设计时可根据具体情况选用。为使脱模方便，型芯应略带斜度。

对鞋底的特厚部分（如后跟），在不影响整鞋的舒适性和牢度的前提下，可采用预制的填充块填充其空间，以改善操作和节约原料。

浇注鞋模具的结构是依浇注鞋的成鞋工艺（一次成型整体鞋还是先做单元底，分装配成整鞋）、鞋底颜色种数（单色还是双色）以及所用的成型设备（浇注成型机还是注射成型机）等条件而确定的。

生产单元底的模具，基本由上模、下模以及锁紧机构组成，而生产整鞋的模具则以上好帮的鞋楦代替生产单元底的上模，使模腔形成一个密闭的空间。生产双色鞋底和生产单色鞋底的模具结构不一样，生产双色鞋底的要采用过渡膜。用于注射成型机和浇注机上的自动开启的模具与置于链板生产线上手工开启的模具，除对外形尺寸有较高的要求外，还须考虑模具与机上各动作机构的连接。

为有利于充模，在模具中还须设置排气孔或排气间隙。

浇注鞋的模具大部分取材于金属材料。常用的金属材料有钢、镍、铝合金和锌基合金。其中铝合金导热性好、加工方便、价格适中，应用最多。对于仿真性要求较高的产品可采用电铸方法制造镍模。锌基合金价格低廉，用于生产浇注鞋效果也不错。

非金属材料也可制作模具。硅橡胶模具具有优异的脱模性，在使用时不须涂脱模剂，较受欢迎。用环氧树脂制作的模具导热差，易磨损，仅适用于新产品的试制。

8．浇注鞋生产

浇注型聚氨酯用于制鞋生产有浇注成型和注射成型两种方法。

浇注成型又称注模法，是由计量泵将A、B二组液态物料按配比通过混合头进行混合，然后定量地浇入鞋模内，使二组物料在模具内进行反应定型成产品。

注射成型是将A、B两组液态物料进行充分混合后，快速地注射到鞋模内经反应后成为产品。注射成型有低压和高压之分，高压注射压力较高，采用高压逆流冲击混合的注射成型机。低压注射压力较低，一般使用螺杆注射成型机。

浇注鞋的生产工艺路线是先浇注成单元底，然后再与帮面结合成鞋；另一种是带帮面直接注射成型。

（1）一般单元底的生产　生产流程安排见图1-1-81，生产线布局见图1-1-82。

生产步骤（以浇注成型为例）如下：

① 加热熔化原材料；

② 对准备加入浇注机的原材料进行过滤；

③ 把各组分原料分别加入指定的贮罐中，进行保温，并开动罐内搅拌器；

④ 拆出混合头的搅拌器，按配方要求测定和调整A、B组分的吐出量、总吐出量及A/B比率中心值；

⑤ 做小样测定，检查乳化时间、发泡时间和自由泡沫密度是否合乎要求；

⑥ 根据生产尺码调节所需浇注量；

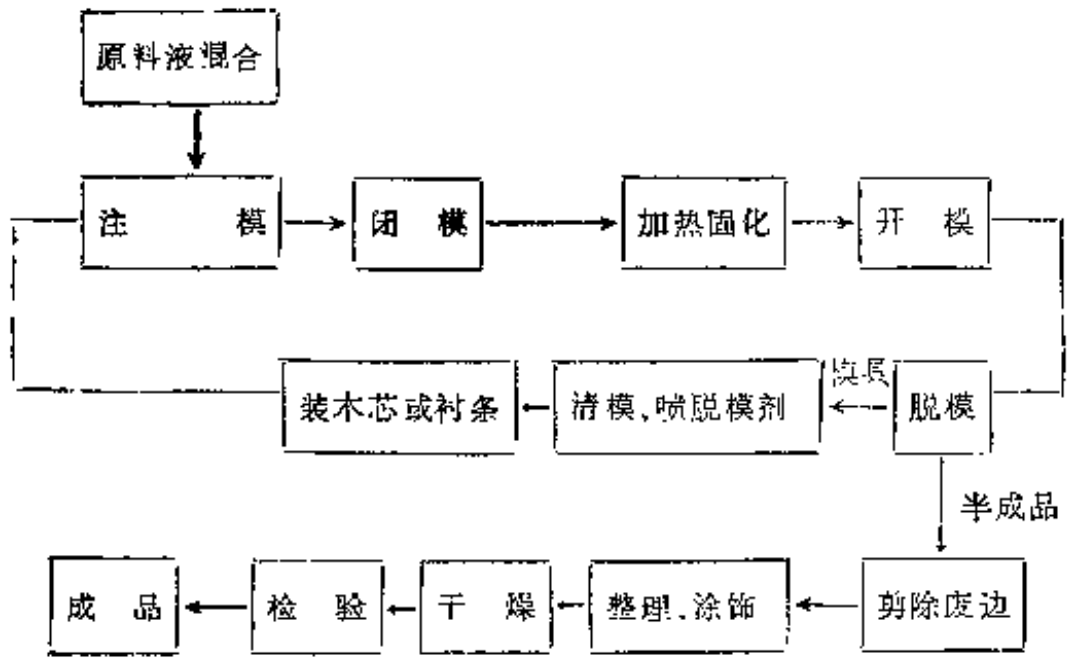


图 1-1-81　单元底生产流程图

⑦　装上混合头的搅拌器；用压缩空气及溶剂清洗一次；

⑧　开动生产线；并做好模具的预热和脱模剂喷涂工作；

⑨　进行浇注；

⑩　关闭上模盖板；

⑪　送入熟化烘道熟化；

⑫　脱模，取出鞋底。

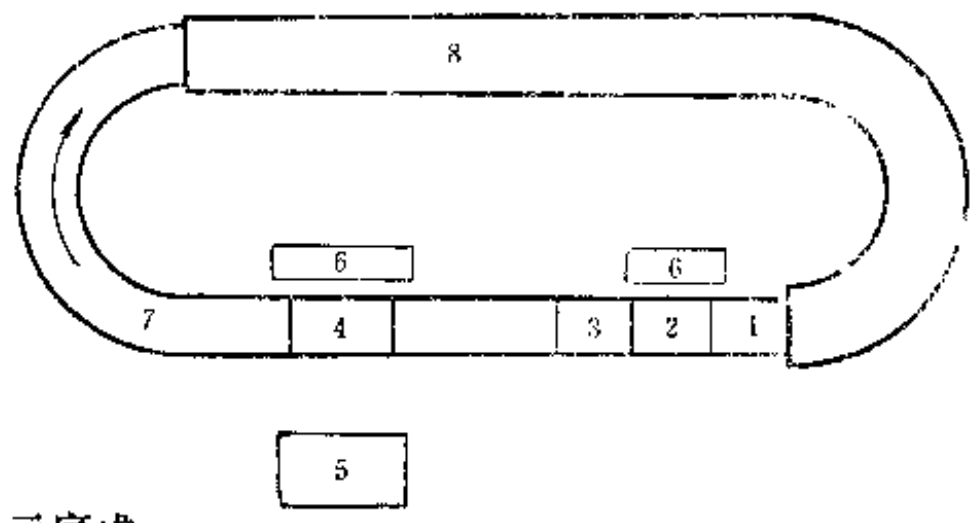


图 1-1-82　单元底生产线示意图
1—脱模处；2—模具清洁；3—喷涂脱模剂；4—浇注段；5—浇注机；6—通风装置；7—缝式模具台；8—熟化烘道

（2）双色单元底的成型　双色单元底成型的工艺流程与单色底基本相同，主要区别是要预先在二个A组分原料槽内配出所需要的颜色，然后用二台浇注机分别进行A、B组分混合，并分二次将不同颜色的原料液浇入模具，在整个生产过程中要进行二次熟化。双色浇注成型所生产的鞋底不必进行表面涂饰。

双色单元底生产的工艺流程示于图1-1-83。

双色鞋底的生产中，颜料一般掺入到聚酯二元醇组分（A组分）内。大致配比是聚酯二醇：颜料＝100:(0.2～0.5)%。掺入方法是将聚酯二元醇与颜料先配成母液，并搅拌均匀，然后加到聚酯二元醇组分内。由于颜料母液的加入，故实际生产中预聚体组分（B组分）的异氰酸酯用量可适当增加一些。

聚氨酯在反应生成过程中对大多数材料（包括金属在内）有较强的结合力，为了合理使用模具和确保鞋底具有良好的外观，在生产中需要对模具进行吹扫擦拭和喷涂脱模剂。常用的脱模剂有金属皂系、硅油系（如二甲基硅油）和石蜡系（如巴西棕榈蜡和石蜡的混合物）。脱模剂一般用二氯甲烷稀释数倍（一般稀释10倍）后使用，使用时用喷枪喷涂到模具上。

聚氨酯鞋底的处理包括鞋底表面脱模剂的清除和鞋底表面涂饰处理。

由于聚氨酯鞋底在生产过程中使用了脱模剂，为了使鞋底获得良好的涂饰和粘合组装效果，必须对鞋底表面的脱模剂进行清洗。清洗一般采用溶剂蒸汽脱脂工艺，使用的溶剂大多是二氯乙烷。脱脂时溶剂槽的底部加热温度为80℃左右，鞋底通过溶剂蒸汽的时间为3～4分钟。蒸汽脱脂工艺示意图见图1-1-84。

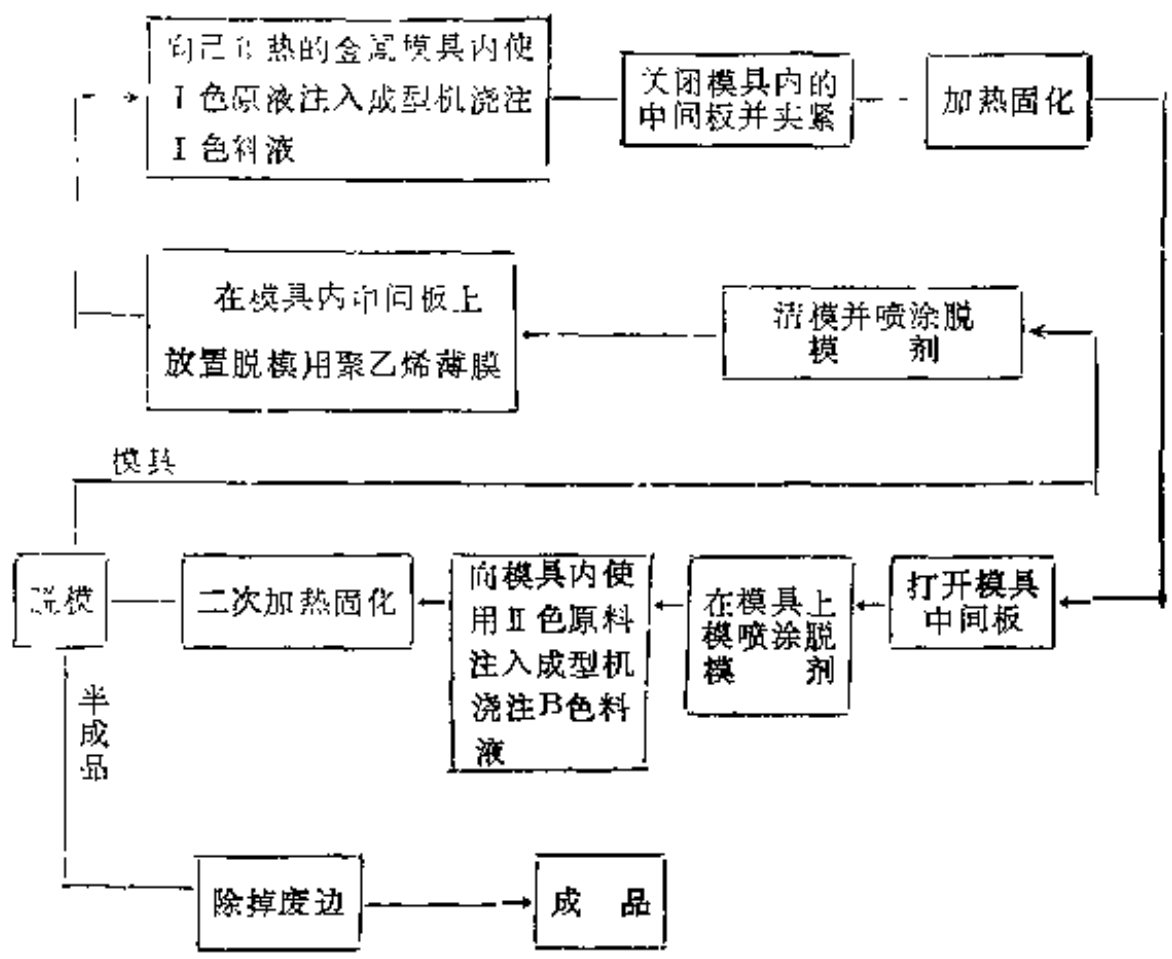


图 1-1-83　双色单元底生产工艺流程图

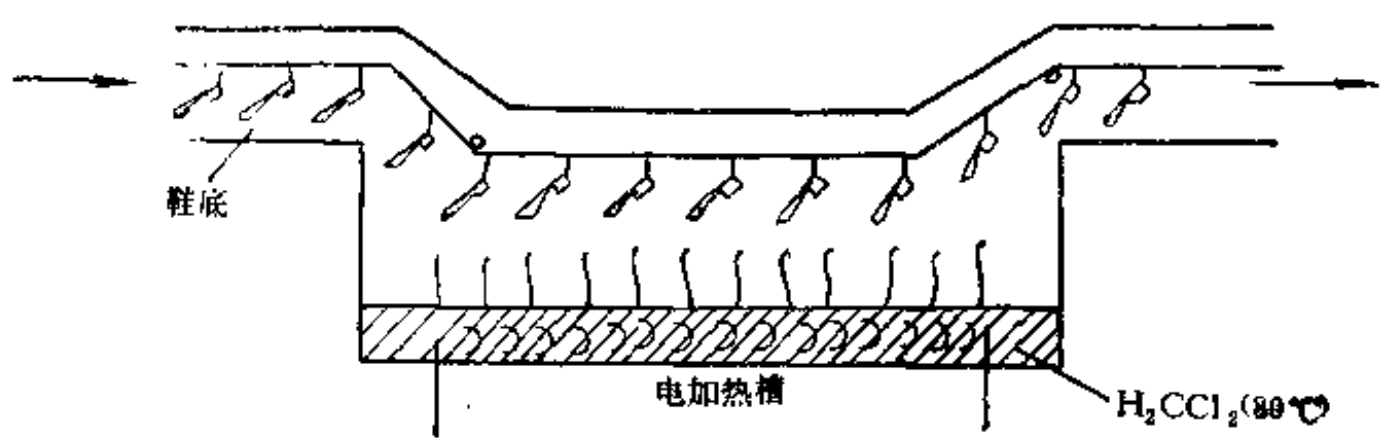


图 1-1-84　蒸气脱脂工艺示意图

另外，也可采用无残余油脂的溶剂和洗涤剂水溶液浸渍处理，浸渍的温度和时间以及水溶液的浓度应根据实验决定。

（3）整体鞋生产　整体鞋（又称带帮鞋）的生产是将缝好的帮面套在鞋楦上置于鞋模中，然后，向鞋模内注入聚氨酯料液使其在鞋具内反应定型与帮面成为一体。其工艺流程见图1-1-85。

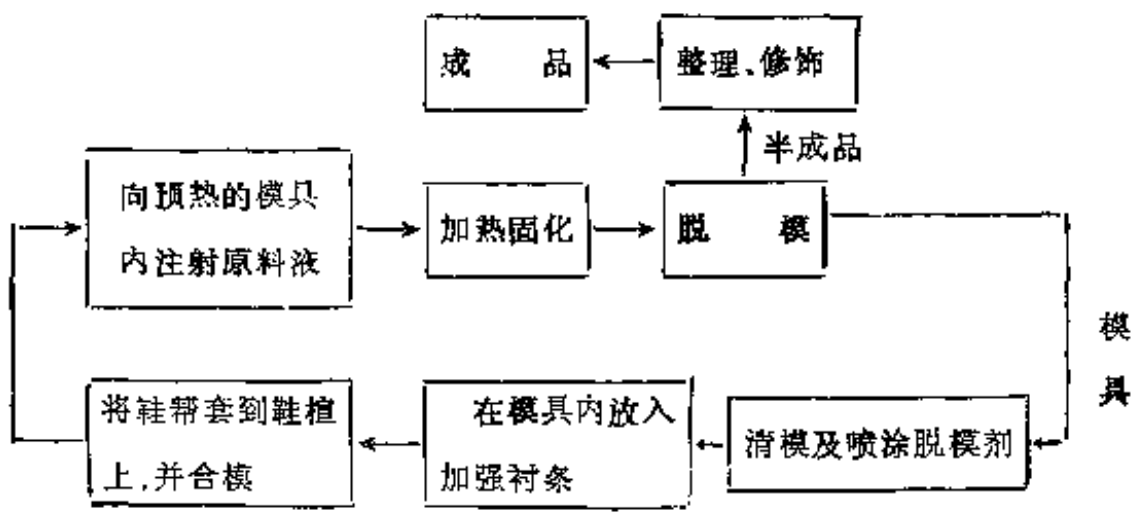


图 1-1-85　整体鞋生产示意图

整体鞋生产一般由专用的聚氨酯注射成型机完成。聚氨酯注射成型机由原料贮罐、计量泵、混合器、注射器、模具转台及控制器等几个部分组成。

现以18工位注射成型机（图1-1-86为18工位示意图）为例，其操作步骤如下：

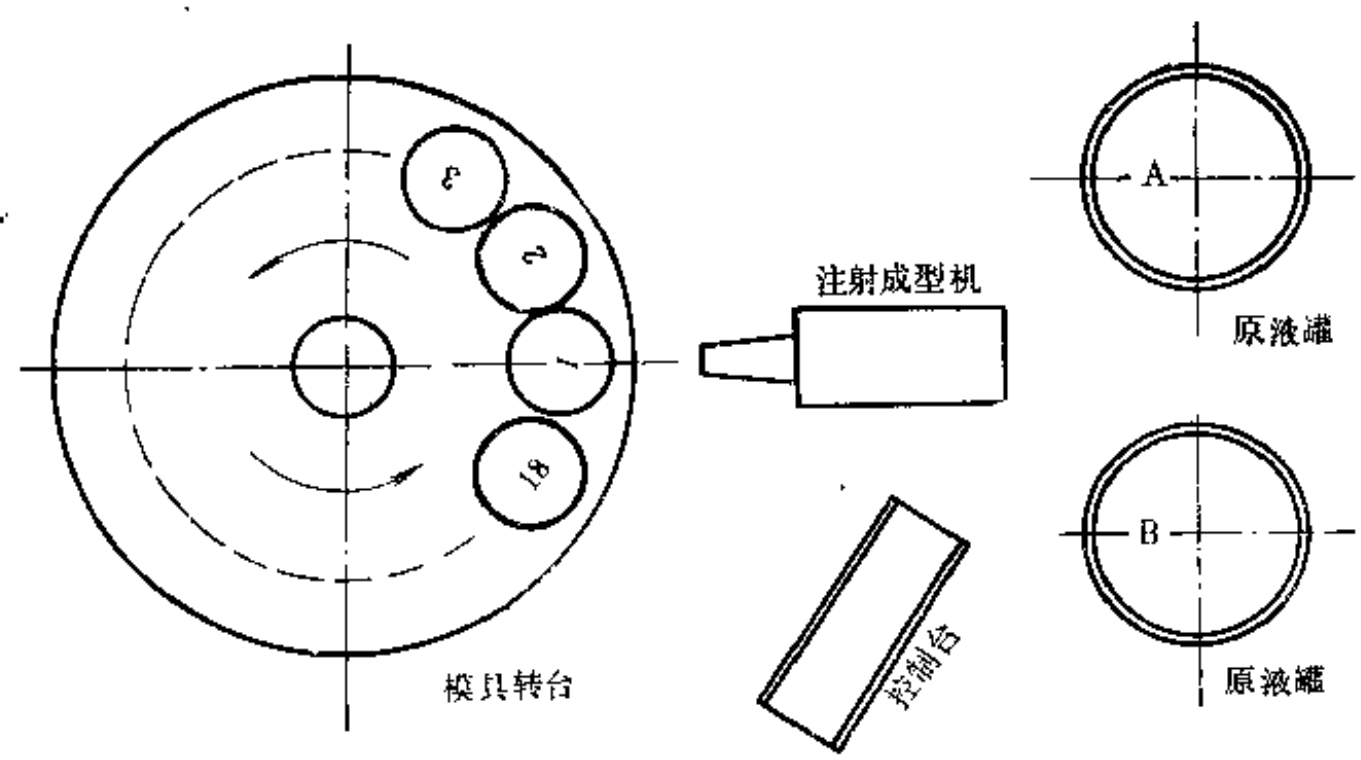


图 1-1-86 18工位注射成型机生产工艺示意图

① #13 鞋帮套上鞋楦；

② #14～#17 清扫模具并喷涂脱模剂；

③ #18 （已套好帮面的）鞋楦下降，底模上升，边环关闭；

④ #1 注射器向前移动，其喷嘴与鞋模注射孔紧密相连，然后向鞋模内注射料液，待鞋模注满后注射器回至原位；

⑤ #2～#10 模内料液进行发孔和固化反应，并定型；

⑥ #11 鞋模边环张开；

⑦ #12 鞋楦上升，模具底板下降；

⑧ #13 取出成鞋，重新套入鞋帮，进行下一个成型周期。

转台在每个工位的停留时间约为12～20秒。

整体鞋生产的最突出的优点是：在成型过程中帮面不涂任何胶粘剂就可获得与鞋底的良好结合牢度，因而大大地简化了制鞋工艺。

根据产品要求和设备功能、整体鞋的鞋底也可生产成双色。

9. 工艺条件及操作对产品质量的影响

聚氨酯鞋底在成型过程中，工艺条件及操作对产品的质量影响特别大，现分述如下。

（1）温度 聚氨酯在生成过程中，所有反应都与温度有关。

① 环境温度 季节的变化可引起环境温度的波动，环境温度的高低不但影响各个环节的操作，而且还会影响聚氨酯反应的起步速度，环境温度一般以20～30℃为宜。

② 原液温度 原液温度会直接影响原液的粘度、二组分的配合比、浇注量和化学反应的速度。温度低，原液粘度大，A、B二组分配比失调，浇注量减少，化学反应进行缓慢，因此在生产中要严格控制温度。原液温度一般恒定在40～50℃范围内。

③ 模具温度 羟基与异氰酸根的反应是一个放热反应，模具温度的高低直接影响反应热的移走速度。模具温度低，发泡倍率小，发泡不均匀，鞋底弹性差，同时也不能保证熟化

过程的正常进行。模具温度高，则发泡过早以致操作跟不上材料的反应，使鞋底成型不良。为获得高质量的鞋底，应把模具温度确定在一个范围内，一般以40～50℃为宜。

④ 熟化温度　熟化温度又称固化温度。浇注后的鞋底必须在模具内进行熟化，以加速其交联过程，使化学反应尽早地完成。一般要求在浇注后1分钟之内迅速对模具加热，以补充模具表面的热损失。熟化时的温度和时间很关键，熟化温度太高，易使鞋底发生塌泡，加入过多的热量会使脱模剂液化，并为聚氨酯所吸收，造成鞋底表面发粘。熟化温度太低，则影响熟化过程，使鞋底脱模困难，鞋底的性能也达不到要求。熟化温度一般为50～80℃。

（2）混合　A、B两组分的混合效果与混合头内搅拌器的型式、搅拌器转速和搅拌时间有关。

搅拌器有引导式、销子式和松球式等几种型式（见图1-1-87）。在浇注鞋底或整体鞋时

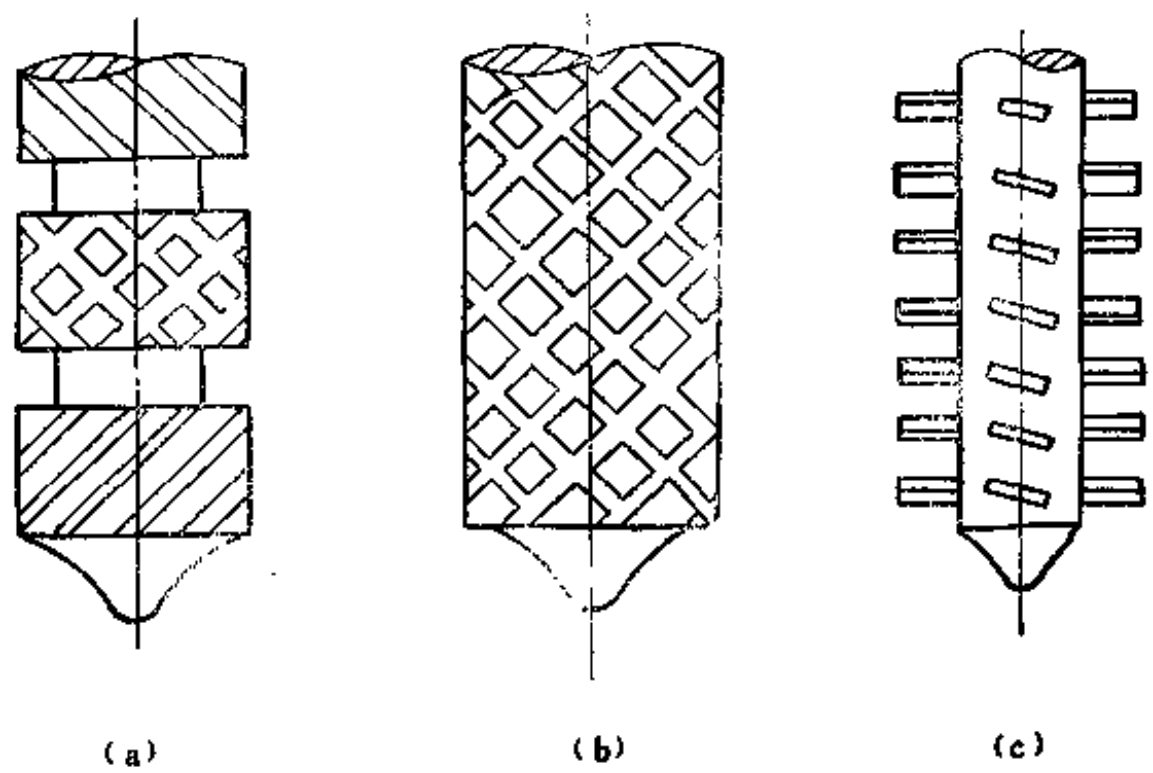


图 1-1-87　几种搅拌器
(a) 引导式；(b) 松球式；(c) 销子式

一般都采用松球式，这种型式的搅拌器在工作时液体在搅拌室中返混少，物料分散程度好，所形成的泡孔截面呈圆形，弹性好。

搅拌速度和搅拌时间则反映在混合过程中外部加入能量的多少（这里还包括液体物料进入搅拌室的线速度和搅拌器剪切力两个因素），如果搅拌速度和搅拌时间不够，则物料不能很好地混合，鞋底就会出现泡孔粗而不均匀，甚至在局部范围内出现组成不符配方要求的现象，严重影响产品质量。如搅拌过度则在浇注时就会出现大量气泡，使鞋底出现开裂等缺陷。

控制加入能量多少的最简便方法是调节搅拌器的转速，一般浇注机可以提供3000～13000r/min的选用范围。

（3）浇注量和浇注操作　浇注或注射到模具内的物料量，必须根据要求准确控制。浇注量过多，造成鞋底密度增大，原料浪费，产品质量不符要求；浇注量过少，则会使鞋底出现收缩、开裂或崩塌，每只鞋底的浇注量误差一般控制在±1g范围内，并以+1g为好。

聚氨酯鞋底在浇注前，应先检查尺码与所控制的浇注量是否一致。在浇注中要注意浇注头与模具之间的距离，距离愈近愈好，以免物料飞溅而让空气混入造成鞋底表面出现针孔。

（4）离模时间　又称脱模时间，是指从原液浇注（或注射）到模具内到开模鞋底取出为止的时间总和（即鞋注浇到完全熟化的时间），一般单元底的离模时间为4～5分钟，如

离模时间过短，则鞋底会发生收缩变形，且由于固化时间不够，使聚氨酯材料不能充分发挥应有的性能。

鞋底的离模时间，与聚氨酯的反应条件和鞋底的厚薄有关。

10. 浇注鞋生产中的质量控制

制鞋生产中的质量控制是多方面的，而在以聚氨酯为原料的浇注鞋生产中除对原材料、工艺条件要进行严格控制外，过程的控制也特别重要，主要原因是浇注鞋成型整个生产过程的进行都是以化学反应的形式出现的。

浇注鞋在成型过程中主要控制的内容有测定：

① A，B组分的吐出量及总吐出量；

② A/B比率中心值；

③ 自由泡沫比重。

A、B组分的吐出量，即在规定时间（如0.5秒，3秒）内，浇注机A组分与B组分向外所提供原液的重量（g）数。A组分和B组分吐出量的总和即为总吐出量。

A/B比率中心值，即在聚氨酯生产中，为获得一定性能的制品而确定的参加反应的A组分和B组分之间配合的标准数值。

自由泡沫比重，即一定量的A、B组分混合液在常压下反应所产生的自由发泡体的比重。

通过对这三个方面数值的测定可以直接获得原材料质量、设备运转和A、B组分配合等情况的第一性资料，为及时进行调整提供了可靠的依据。

（周建策）

第七节　鞋底鞋跟

橡胶鞋底鞋跟是胶鞋和皮鞋的重要部件，可与各种材料的鞋帮组合制成各式鞋子，起到在行走中保护脚掌、趾、踵等免受外物侵伤和防温防湿等作用。随着人民生活水平的日益提高，对于橡胶底、跟的要求也有了相应提高，如：质挺、外观新颖的仿牛革底；轻质、舒适的微孔轻胶底，造型美观的连跟底等。下面介绍各种类型的橡胶鞋底鞋跟。

一、橡液鞋底鞋跟

（一）结构设计

人们在劳动、行走和运动时，鞋底各个部位都承受着不同的弯曲、磨损及变形。故各种橡胶鞋底、跟的结构设计要根据穿着时受力情况而定，同时还要考虑外观造型、耐磨、耐屈挠、穿着舒适、节约用料和生产操作方便等因素。

1. 橡胶鞋底、跟的分类

目前橡胶鞋底鞋跟一般可分为配跟底和连跟底二类。

（1）配跟底　由橡胶底和跟二部分组成。其中底又可分为厚型底和薄型底二种。如图1-1-88和图1-1-89所示。

平跟的厚度一般为前掌厚度的一倍左右。中、高跟的厚度一般随式样而改变，后跟部位采用硬质塑料或木质做后跟，为了增加耐磨与缓冲性，在塑料或木跟与地面接触部位使用一层橡胶跟，其厚度一般为前掌的100%～150%。

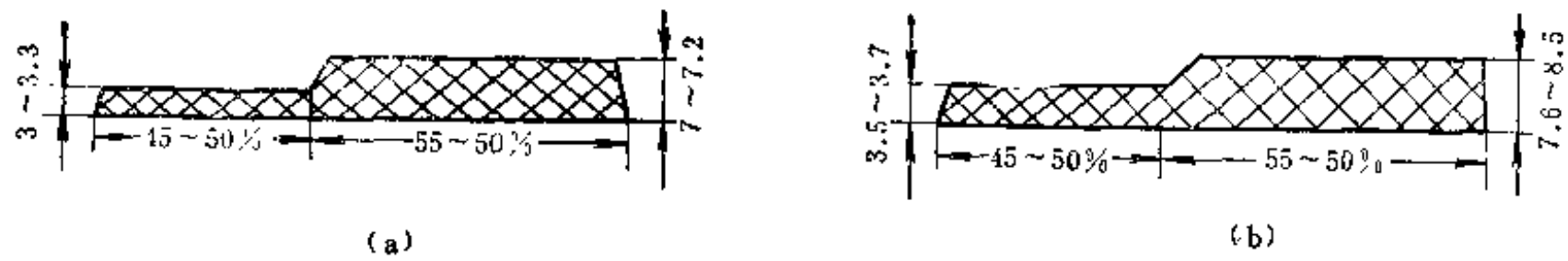


图 1-1-88 厚型底
(a) 女式厚型底，(b) 男式厚型底

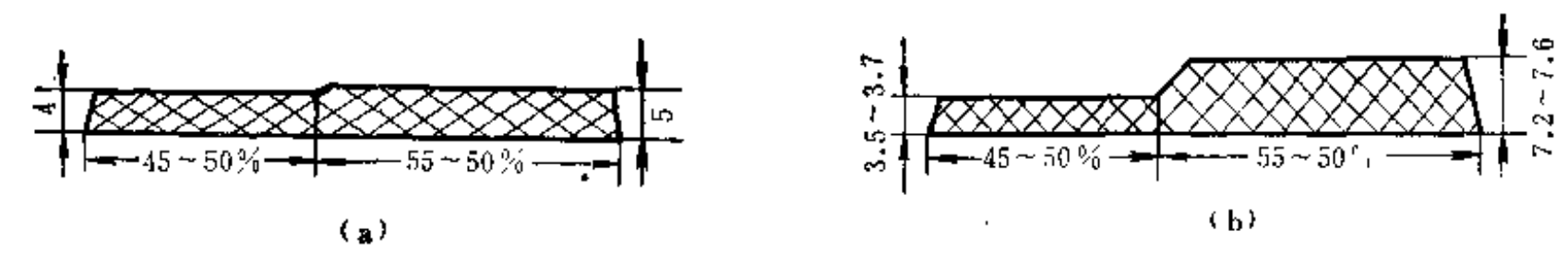


图 1-1-89 薄型底
(a) 女式薄型底，(b) 男式薄型底

配跟底的前掌约占整个鞋底面积的60%，由于各类尺码、楦型底样众多，故橡胶底、跟的外形尺寸应根据不同的尺码和楦型底样而定。但这样会给橡胶鞋底生产带来一定困难，为了尽量简化橡胶鞋底的外形尺寸，满足相同尺码不同楦型底样的使用要求，以及改善包装、分类上的复杂现象，通常可将各种相同尺码的楦样相叠，制订出通用的外形尺寸，在此基础上加一定的冲切余量。冲切余量一般应不少于3mm，过少则在冲切成型时要翻边起毛，影响外观质量；反之则造成浪费。

此外，配跟底中还有适用于各种不同类型鞋子使用的橡胶片，使用时可任意冲切成不同规格，方便生产，但冲切余量大，一般在女鞋、童鞋中使用较多。

（2）连跟底　底和跟一次模压而成。由于一次定型，所以只能跟一种楦型的底样配套，使用面窄。但不需要经过冲切成型就可直接与鞋帮匹配使用，简化制鞋工艺，因此可节约用料，提高制鞋劳动生产率。连跟底大多用于冷粘鞋。

2．花纹设计

橡胶鞋底鞋跟的花纹，主要是指前掌接地面（即与地面接触一面的前掌）具有凹凸深度不同的粗花纹和细花纹，其作用是防止打滑及增加外形美观和节约用胶。

（1）鞋底花纹设计　一般橡胶鞋底的花纹设计要注意以下几点。

① 鞋底前掌的凹凸花纹的深度一般不超过前掌厚度的40%。

② 接地外凸花纹部分，要求具有相应的接地面积，该面积约占前掌总面积的50～70%，同时还应该注意线缝制鞋工艺的缝线与外凸花纹的距离，不使其影响穿着寿命、舒适感与美观。

③ 橡胶鞋底的花纹不宜设计成横向凹花纹，因为在频繁屈挠时，横向凹花纹与屈挠方向一致，易产生断裂。

④ 在凹凸花纹连接处不宜采用角向连接，这样在受拉伸和屈挠时易产生应力集中，使鞋底容易断裂。

⑤ 花纹不宜采用环形的凹凸粗花纹，因为这种花纹在压模时易窝气，造成剔次品。

⑥ 花纹的凹凸处宜采用弧形连接，这样可在屈挠时分散应力，提高鞋底的耐屈挠性。

⑦ 设计模具时，要考虑橡胶的收缩率，一般为1.5～2.2%。

（2）鞋跟花纹设计　通常有二种设计方法。

① 接触地面部分为浅花纹，深度为1～1.5mm。而另一面则有二种情况：一是用作平跟，有深度为后跟的40～50%的花纹，以便在满足支撑作用的同时，节约用胶；二是用作中、高跟的橡胶片跟，呈平面。

② 接触地面部分为较深的粗花纹，约占后跟厚度的40%，另一面则有凹花纹，其深度为后跟厚度的20%，起到减轻重量、节约用胶的作用。如图1-1-90所示。

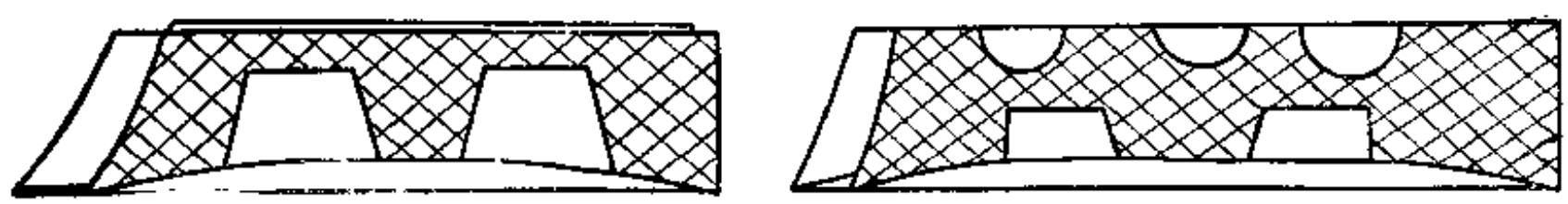


图 1-1-90　鞋跟花纹设计

（二）原材料选择及配方举例

1．主体材料的选择

（1）生胶　在黑色橡胶鞋底、跟中，一般使用天然橡胶、丁苯橡胶和顺丁橡胶等，天然橡胶具有较好的综合物理机械性能及良好的加工性能；丁苯橡胶具有良好的耐磨性和耐热性；顺丁橡胶则具有优异的弹性及耐磨性。当单独使用合成橡胶时，加工性能较差，故常与天然橡胶并用，其中以三胶并用体系为最佳。通常采用的天然橡胶与丁苯橡胶并用比为4:6；天然橡胶与顺丁橡胶并用比为6:4；三胶并用比为天然橡胶:丁苯橡胶:顺丁橡胶3:4:3。

对于某些特殊工作场合使用的耐油橡胶鞋底、跟，采用低丙烯腈含量的丁腈橡胶和通用氯丁橡胶，或者用聚氯乙烯和丁腈橡胶并用。

（2）树脂　对于某些浅色橡胶鞋底、跟，如护士鞋底、浅色皮鞋底和透明底等，其使用的补强剂和填充剂虽有一定的补强和增硬作用，但考虑到成本较高，挺性和耐磨性差，故通常加入一定量的树脂。常用的有高苯乙烯树脂（HS）、乙烯乙酸乙烯树脂(EVA)、高压聚乙烯(PE)和热塑性弹性体等。同时也用这些树脂来改善橡胶的某些不足，降低产品成本，提高经济效益。

在掺用塑料时，要充分考虑其与橡胶的相容性和加工工艺性及并用体系与帮面材料的粘结性能，对于象高压聚乙烯一类的塑性材料，其使用量一般不宜超过20份，否则会影响粘结性能。由于配方中采用了塑料，故在配合剂的选择和加工条件上都有一定要求。

（3）再生胶　橡胶鞋底鞋跟中配用再生胶，主要可用来改善工艺性能，降低成本。使用的再生胶品种主要有：胎面再生胶和套球鞋再生胶，其橡胶烃含量分别按45%、35%计算。同时根据橡胶烃的多少，适当调整配方中的硫黄用量，再生胶的用量以50～200份为宜。

2．硫化促进体系的选择

（1）硫化剂　通常使用经100目筛过滤的硫黄，用量为2.5～4.5份，在橡塑并用体系中使用过氧化物作交联剂。

（2）促进剂　应选择能赋予胶料良好物理机械性能，硫化平坦线长，防焦烧性能好、不污染，不喷霜的品种。常用的有：M、D、DM、CZ、TMTD等。一般都采用二种或三种

促进剂并用，使胶料在硫化时，既具有较长的硫化诱导期，又有利于胶料充满模腔，保证胶料硫化后有良好的物理机械性能。常用的并用体系有：M+D、DM+D、M+DM+D、CZ+DM+D，比例分别为：6:4、6:4、4:4:2、4:4:2。在大量使用再生胶情况下，可以采用M+DM+TMTD并用体系。若在配方中采用大量高耐磨炉黑作补强剂时，则由于在混炼过程中生热量大，胶料易产生焦烧，故应考虑使用CZ、NOBS等次磺酰胺类后效应促进剂，以确保生产加工过程中的安全性。如果使用高压聚乙烯、EVA等塑性高分子弹性体，促进剂用量可适量调整，同时使用硫黄和DCP作交联剂时，要注意某种促进剂对DCP要产生抑制分解作用，影响交联度和硫化速度。

3．补强剂和填料

（1）补强剂　应选择能赋予胶料良好的拉伸性能、耐磨性、耐疲劳性及良好的弹性和加工工艺性的品种。

黑色橡胶鞋底鞋跟一般使用高耐磨、半补强、喷雾等品种的炭黑作补强剂，用量一般为橡胶的40～60%。并用丁苯橡胶、顺丁橡胶时，可按并用比适量增加炭黑用量。此外，由于炭黑某些性能的变化对于橡胶性能影响很大，如炭黑吸油值高，丙酮抽出物小，则造成胶料流动性差、伸长与屈挠性能下降和成品硬度增高。炭黑pH值在4以下时，有显著迟延硫化作用，宜考虑采用碱性促进剂，并适当增加硬脂酸和氧化锌用量或采用碱性调节剂进行调整。

（2）填料　为了降低成本和改善橡胶的加工性能，有利于炭黑在胶料中的分散，在满足橡胶鞋底、跟物理性能同时，可以加入一定量的无机填料。如陶土、碳酸钙、碳酸镁、硅酸钙等，用量一般为5～30份，在浅色鞋底中用量为20～60份。

4．其它配合剂

（1）软化剂　应选择能赋予胶料良好的物理机械性能（特别是耐老化和抗撕性能），并可改善加工性能的品种，要求不影响胶料光泽，污染性、挥发性小，不喷霜。可选择一种或数种软化剂并用，用量一般按可塑度及所用补强剂和填充剂的品种与用量而定。常用的软化剂有液体和固体二类。

液体软化剂主要有：机油、松焦油、变压器油、锭子油、菜油磷酯、液体古马隆、工业脂、凡士林、邻苯二甲酸二丁酯等。

固体软化剂主要有：固体古马隆、石油树脂、沥青等。

当橡胶与塑性材料并用时，以邻苯二甲酸二丁酯与石油系软化剂并用所得的效果为好。软化剂对胶料的硫化速度一般均有影响。

固体古马隆树脂是橡胶鞋底鞋跟中一个重要的软化剂品种，兼有补强作用，与液体软化剂相比，除使胶料硬度略高外，其它性能均较优越，其软化效果相当于液体软化剂的70%左右。在掺用丁苯橡胶的体系中，固体古马隆用量一般为5～20份，此外还可以采取并用，如固体古马隆和机油（比例为1:3），或与菜油磷脂，邻苯二甲酸二丁酯等并用，均能获得较好的软化效果和良好的性能。同时，也可采用石油树脂来取代固体古马隆，因石油树脂的特性和固体古马隆相似，加上来源充足，因而得到广泛应用，不过在耐油鞋底鞋跟中，一般不宜采用石油树脂。

（2）防老剂　常用的品种有防老剂A、RD、4010NA、MB、SP等。在黑色鞋底鞋跟中，一般用防老剂A和RD并用效果好，用量为1～2份。在浅色鞋底中，要选用非污染性防老剂，如SP、MB、RD等，用量为1～2份。

此外，还需用活性剂氧化锌4～6份，硬脂酸2～4份。

5. 配方举例

橡胶鞋底鞋跟的配方举例见表1-1-92。

表 1-1-92 各种橡胶底跟配方及性能

(a) 配方

原材料	黑色鞋底		后跟	橡胶和PE并用	中跟片	童鞋片	护士鞋	耐油鞋底
	40%含胶率	30%含胶率						
天然橡胶	30	25	30	25	20	40	30	
丁苯橡胶1500	40	40	30	35	30	30		
丁苯橡胶1502							50	
顺丁橡胶	30	35	40	30	40	30		
高压聚乙烯				10				
高苯乙烯HS-860					10		20	
改性PVC								30
丁腈橡胶-26								70
再生胶	70	120	200	110	50	80		
氧化锌	4	5	8	5	5	4.5	5	5
硬脂酸	2.2	2.8	3	2.5	2	2.5	2	1
硬脂酸镉								1
硫黄	2.7	3.2	4	3.0	2.5	2.8	2.0	1.4
促进剂M	0.8		1.2		1.0		1.0	1.5
促进剂DM	1.0	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0
促进剂CZ		1.0		1.0		1.2		
促进剂D	0.4	0.6	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.4
促进剂TMTD			0.5					
防老剂A	0.75	0.75	1	0.75	0.7	0.75		1.5
防老剂RD	0.75	0.75	1	0.75	0.7	0.75		0.5
防老剂SP							2.5	
高耐磨炉黑	52	56	80	54	70	60		40
沉淀法白炭黑							20	
轻质碳酸镁							15	
碳酸钙						20	20	40
陶土	7	10	10	10			40	20
钛白粉							12	
工业脂				5	5	10	10	
固体古马隆	5			8	8	5	5	5
石油树脂		8	10					
沥青			5					
20号机油	10	12	12	12	10	10	5	
邻苯二甲酸二丁酯				2				25
乙二醇							2	
群青							0.1	
合计	256.6	321.3	426.4	315.8	256.3	298	243	238.5

(b) 性能

项目 \ 种类	40%含胶率	30%含胶率	后　跟	橡胶和PE并用	中跟片	童鞋片	护士鞋	耐油底
拉伸强度,MPa	15.49	13.82	12.94	13.92	17.55	14.31	12.75	12.54
(kgf/cm²)	(158)	(141)	(132)	(142)	(179)	(146)	(130)	(128)
扯断伸长率，%	500	430	320	400	350	460	470	380
硬度(邵尔A)	62	62	70	64	76	65	69	63
扯断永久变形，%	21	20	18	18	24	24	32	12
磨耗减量 cm³/(1.81km)	0.22	0.41	0.43	0.45	0.17	0.50	0.67	0.26
抗撕强度，kN/m	28.4	27.4		31.4		25.5	24.5	23.5
(kgf/cm)	(29)	(28)		(32)		(26)	(25)	(24)
屈挠，万次不裂	5	5		5		5	5	4
老化系数(70℃×72h)	0.85	0.80	0.79	0.79	0.80	0.84	0.86	0.87
耐20号机油(70℃×24h)吸油率，%								2.8

（三）加工工艺

生产工艺流程见图1-1-91。

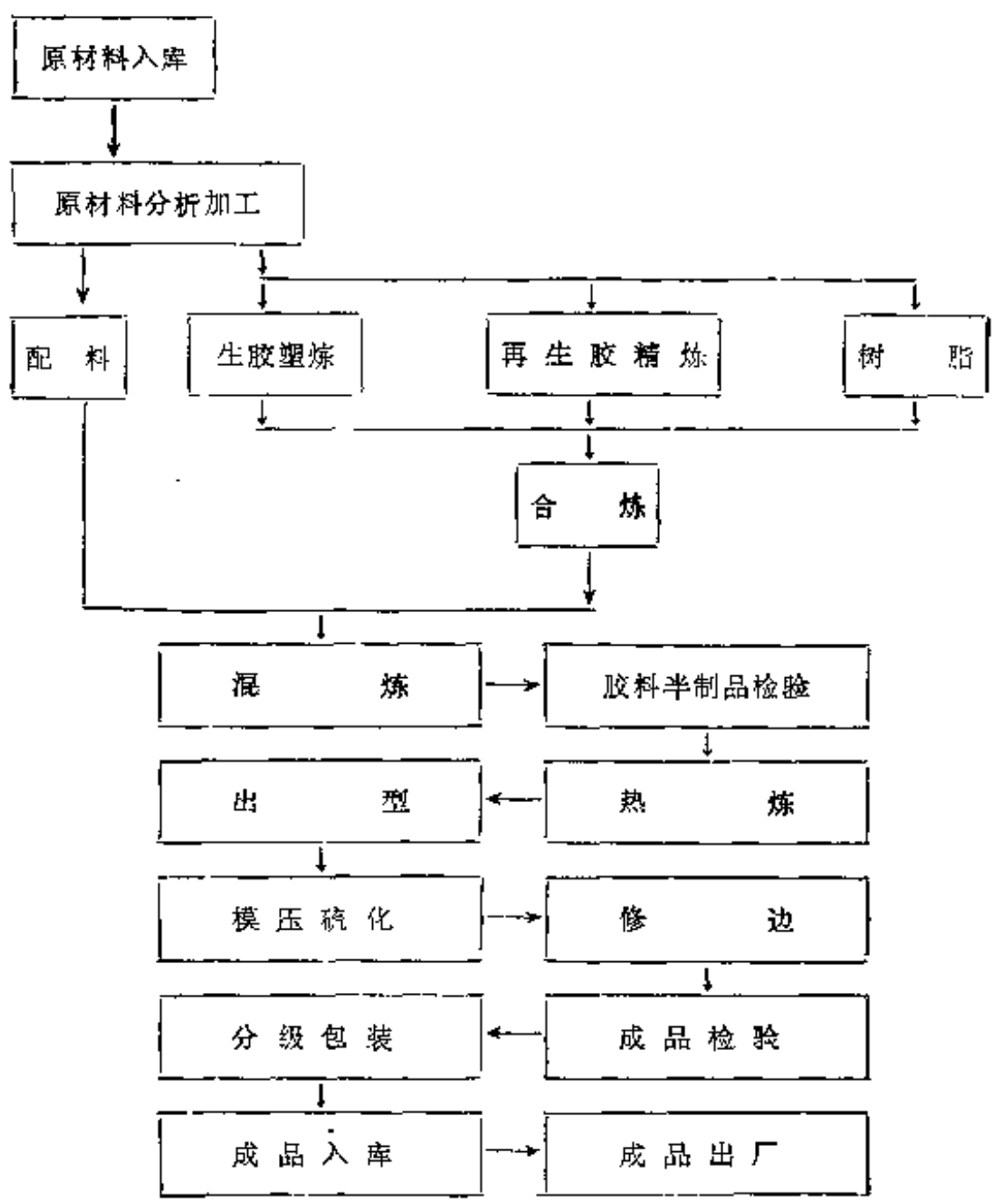


图 1-1-91　橡胶底跟工艺流程

1. 塑炼合炼

（1）塑炼　天然橡胶一般要经过塑炼，可塑度指标为0.4～0.5。

软丁苯橡胶和顺丁橡胶，因其门尼粘度都在60以下，故一般不需要塑炼，破胶称量就可。

（2）合炼　由于采用多种橡胶并用，故需要进行合炼。在开放式炼胶机上合炼时，通常将塑炼的天然橡胶在开炼机上包辊，加入丁苯橡胶和顺丁橡胶，翻均匀称量就可。若并用部分塑性弹性体时，由于塑性材料的软化点较高，在常温下与橡胶不能很好共混，一般需要在塑性材料软化点以上的温度下进行合炼，才能取得较好的共混体系。以并用高压聚乙烯为例，合炼温度以110～130℃为宜。温度过高则导致高压聚乙烯的降解，过低则不能很好地分散在橡胶体系中，使胶料易分层，硫化胶起泡，各项物理性能也有所下降，最好的合炼条件是在其软化点以上10℃左右。其合炼方法为，在110～130℃的辊温下，先将生胶包辊，逐步加入高压聚乙烯树脂，可防塑料到处散落，影响胶料质量，待其与生胶基本翻和后，薄通至半透明即可。如用密炼机进行合炼，则工艺方便，只要温度控制在110～130℃即可，先将橡胶投入，然后加入高压聚乙烯，密炼3～4分钟，排胶翻匀即可。

（3）再生胶精炼　由于再生胶在加工、贮存过程中，可塑度会逐步下降，故使用前须经过精炼方可与生胶合炼。其方法是：先将一定量的再生胶在辊温为30～40℃的开放式炼胶机上进行精炼，直至柔软、表面光洁，可塑度达到0.35以上。一般在精炼时，辊温不宜过高，时间不宜过长，否则会造成粘辊。

2. 混炼

通常的混炼方法有二种：开炼机混炼和密炼机混炼。

（1）开炼机混炼方法　先将合炼胶在开炼机上薄通2～3次，放厚辊距，然后加入促进剂、防老剂→氧化锌、硬脂酸、填料→部分炭黑→软化剂→炭黑→软化剂，待粉料基本吃完后加入硫黄，薄通三次，厚通二次，下片冷却停放8小时后，便可使用。

（2）密炼机混炼　具有容量大、粉尘飞扬少、生产效益高等优点。混炼顺序为：合炼胶→压炼1～1.5分钟（如果采用橡塑并用时，压炼时间应适当延长）→促进剂、防老剂→氧化锌、硬脂酸、填料→炭黑→软化剂，压炼3～4分钟后，排胶到压片机上翻匀下片，冷却，加硫冷却停放8小时以上，就可使用。如采用橡塑并用体系则混炼胶的停放时间不宜过长。在密炼机混炼时要注意以下几点。

① 温度控制　密炼温度一般要根据排胶温度的要求通过冷却水流量来控制，如胶料生热量大，要考虑用冷冻水冷却，密炼温度通常控制在100～120℃，温度过高会造成凝胶和粉料分散不均匀，使硫化胶的性能降低。

② 密炼时间　通常以密炼时安培表中电流波动为标准，确定在安培表起负至稳定后的1～2分钟作为密炼时间。

③ 密炼机风压　要求不低于0.44MPa(4.5kgf/cm²)。

通常密炼机排胶温度控制在100℃左右，在此温度下加硫很不安全，故需采用冷却加硫的方法，一般可将翻匀好的混炼胶送至传送带，经传送冷却至40～50℃时，在开炼机上进行加硫。

（3）热炼出型　先将加硫停放后的胶料在开炼机上热炼，由传送装置送至出型车出型。

橡胶鞋底鞋跟出型方法有冲切、滚切、挤出等三种，按生产规模进行选用，最常用的是滚切，它具有效率高、返回胶少等优点。滚切时将热炼胶料先在出型车上包辊，推上出型滚刀，滚切下的胶坯由传送带送出。在滚切出型时须注意以下事项。

① 滚刀与辊筒要良好地吻合，过紧易损坏滚刀和辊筒，过松则胶料不能滚切成胶坯。

② 要准确掌握辊温，过高胶料则易脱辊，造成出型规格误差增大，过低使胶料柔软性不够，不易滚切下来。

③ 出型时应随时测定半制品重量，如发现重量波动，可根据辊距来调节胶坯的重量。

④ 后跟半制品的出型。由于后跟半制品的胶坯一般较厚，胶料较难包辊，故对于滚切带来一定困难，目前一般采用压出法成型，即采用挤出机，利用挤出速度和切割速度来控制胶坯重量。

3. 模压硫化

模压硫化的设备是多层平板压机，主要控制平板硫化压机的温度、压力和硫化时间，通常采用的硫化温度为145～165℃，压力为10～12MPa（102～122.4kgf/cm²），时间则根据硫化温度、压力和胶料的硫化速度及产品厚度而定，通常以6～12分钟为宜。

（四）常见的质量问题与改进措施

常见的质量问题与改进措施见表1-1-93所示。

表 1-1-93 橡胶底跟常见质量问题及改进措施

质量问题	产生原因	改进意见
缺胶	1. 装胶量不足 2. 胶坯流动性差 3. 平板压机压力不均匀 4. 胶坯放置不妥	1. 胶坯应达到重量规定 2. 控制胶料半制品的可塑度 3. 设备进行维修 4. 提高操作责任心
窝气	1. 模具设计不合理 2. 升压合模过快	1. 改进模具结构 2. 升后压，适当作数次松压
花纹不明	1. 模具长期使用后磨损 2. 上下模定位移动 3. 模具积垢 4. 硫化不足	1. 模具进行整修 2. 纠正模具定位 3. 经常定期清洗模具 4. 延长硫化时间
气泡	1. 配合料受潮 2. 掺用的塑料没有充分塑化混合均匀 3. 胶料停放时间不足 4. 可塑度过大	1. 加强配合料的控制 2. 改善加工工艺，提高塑化合炼的温度、延长合炼时间 3. 保证胶料有一定的停放期 4. 可塑度控制在规定范围内
杂质	1. 生产时没有做好清洁工作、混入杂质 2. 产品表面有硬粒	1. 加强生产场地的清洁管理 2. 加强半制品检查，防止自硫胶混入

二、透明橡胶底

透明橡胶底由于色相好，深受消费者欢迎。近年由于合成橡胶的发展及白炭黑的应用，给透明底开辟了广阔前景。

透明橡胶底的生产应符合下列要求：

① 具有透明和半透明感；

② 色相美观；

③ 物理性能符合求。

橡胶底透明度的好坏主要取决于橡胶原料、补强剂和配合剂之间的折光率是否相近，它

们之间有无污染。一般地说原材料折光率相近、无污染则制成的胶底透明度就高，否则相反，其次还要考虑色相，对透明底来说以采用浅色相材料为宜。

（一）原材料

1. 橡胶

橡胶是生产透明底的主要原料，橡胶选择的好坏对生产好透明底是至关重要的。

天然烟片胶因含杂质多、色相深和有污染性，一般不适于透明底制造，目前生产透明橡胶底多以合成橡胶为主，通常使用的有丁苯橡胶、顺丁橡胶、合成异戊二烯、白绉片三元乙丙橡胶等。除此以外也有用塑料与合成橡胶并用，如高压聚乙烯、乙烯乙酸乙烯共聚体等。为了达到某种性能要求，通常要进行两种以上橡胶并用，如为提高耐磨性，可用顺丁橡胶与丁苯橡胶并用；为提高出型光滑性和减少出型后收缩，可用溶聚丁苯橡胶与白绉片橡胶并用，或者溶聚丁苯橡胶与合成聚异戊二烯并用。乳液聚合丁苯橡胶比溶液聚合丁苯橡胶强力好，两者并用可以提高拉伸强力。

2. 补强剂

对透明橡胶制品来说，补强是个重要问题。目前白炭黑是浅色和透明制品最佳的补强剂，其次是碳酸镁、白艳华等。

碱式碳酸镁也有较好的透明度，碱式碳酸镁作浅色和透明橡胶制品的补强剂也较多，其历史比白炭黑悠久，结构式为$5MgCO_3 2Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$或$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$。

碱式碳酸镁对天然橡胶有较好的补强效果，而对合成橡胶补强性较差，见表1-1-94。

白炭黑之所以有很好的补强效果，一是粒径细（平均为15～30μm），二是粒子表面具有较多的羟基，在混炼和硫化过程中与橡胶产生界面作用和化学反应（见图1-1-92）。

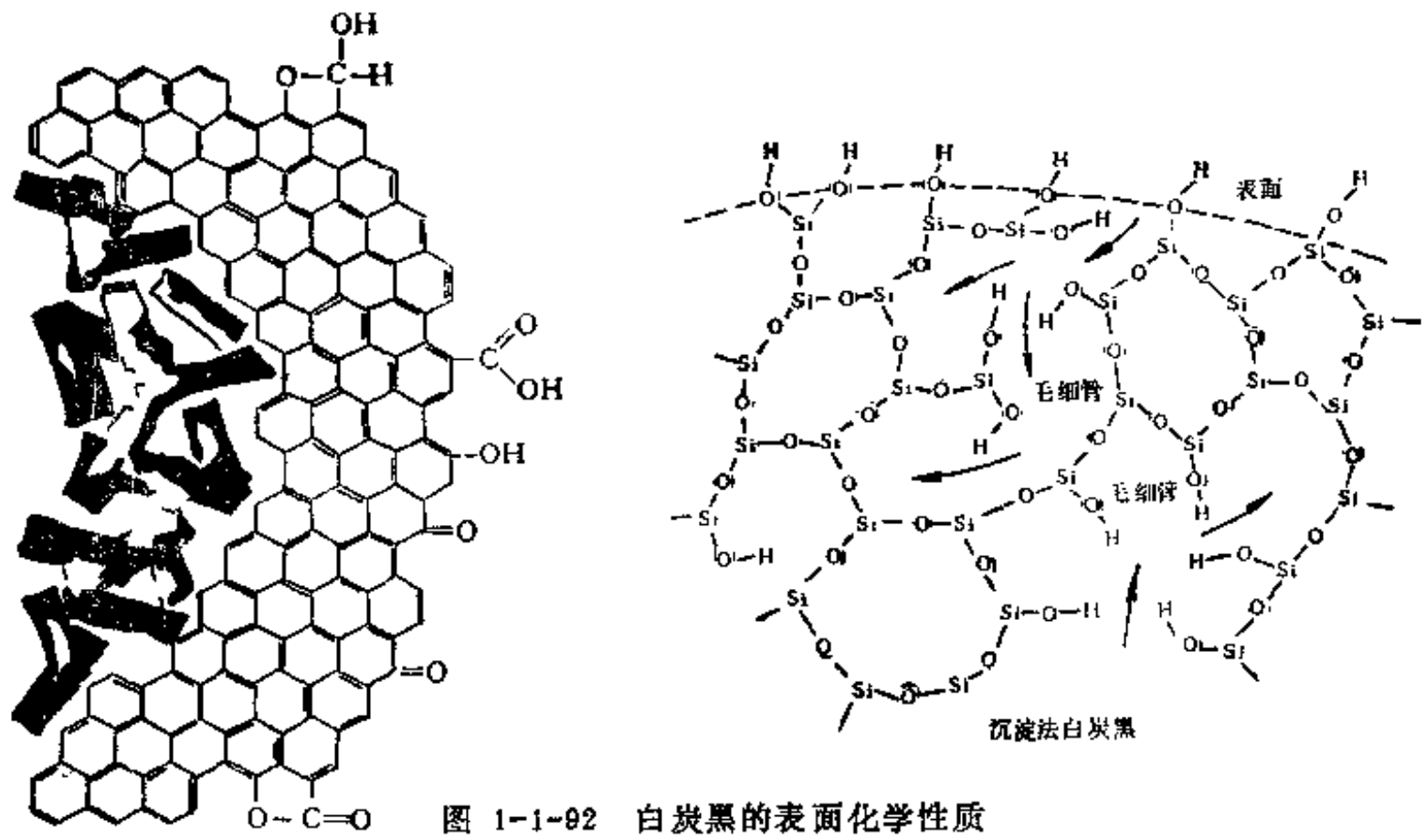


图 1-1-92 白炭黑的表面化学性质

白炭黑表面除了有很多OH基外，还有很多通向内部的毛细管，因而白炭黑在湿度高的地方存放，会因吸收而导致水分增加。白炭黑与炭黑的性能对比见表1-1-95。

随着白炭黑在橡胶中用量的增加，门尼粘度也相应增加，见表1-1-96。透明橡胶底中白炭黑用量一般以30～60份为宜。

白炭黑表面的羟基对硫化剂有很大的吸附性，橡胶在硫化过程中会产生延迟硫化或欠硫现象，因此需要适当添加活化剂，如乙缩乙二醇、丙三醇或三乙醇胺之类的物质。

表 1-1-94 碳酸镁在透明底中的补强效果

原料 \ 配方号	1	2
天然橡胶	100	
丁苯橡胶-1502		100
硬脂酸	1	1
硫　磺	2.5	2
透明氧化锌	5	3
促进剂DM	0.4	
促进剂D	0.4	
促进剂TS		0.5
促进剂MX-1		1.2
碳酸镁	128	130
物理机械性能		
拉伸强度,MPa	14.59	9.11
300%定伸应力,MPa	10.80	3.78
伸长率,%	405	530
硬　度	70	68

表 1-1-95 白炭黑与炭黑的比较

性　能	白炭黑 NipsilVN_3	炭　黑 HAF
色	纯白色	黑
相对密度	1.95	1.80
平均粒径,μm	16	26
比表面积,m^2/g	235	75
pH值	5.8～6.8	8.0
灰　分	86～88	0.2
吸油量,ml/100g	210～230	120
水　分	7～8	1.0
对水的亲和性	亲水性	疏水性

表 1-1-96 白炭黑在丁苯橡胶中对门尼粘度影响

白炭黑添加量,份	门尼粘度MS_{1+4},100℃	白炭黑添加量,份	门尼粘度MS_{1+4},100℃
30	49.0	60	143.5
40	63.5	70	滑　动
50	88.7		

注：配方

SBR1502	100	促进剂DM	1.5
透明氧化锌	5	促进剂D	0.5
硬脂酸	1	DEG	3
硫黄	2	白炭黑	变量

现将国产与进口白炭黑的主要性能综合比较于表1-1-97。

表 1-1-97 白炭黑指标

指标 \ 国别	国产苏州 TS3	日　本 Nipsil VN3	联邦德国 Degussa VN_3	指标 \ 国别	国产苏州 TS3	日　本 Nipsil VN_3	联邦德国 Degussa VN_3
密度,Mg/m^3	1.95～2.00	1.9～2.0		pH值	6.7±0.2	5.8～6.8	5.7～6.7
水	8	7～8	4～7	吸油值,ml/100g	350	210～230	225
SiO_2	88%	86～88%	86～87%	折射率	1.46	1.45	1.45
比表面积	255	235	210	平均粒径,μm	15～30	16	16

3. 硫化体系

透明橡胶底要求硫化系统不产生污染，现在仍广泛采用硫黄＋促进剂＋活性剂的传统体系。促进剂一般为噻唑类、秋兰姆及氨类等，如DM、TT、H、CZ、TS或者混合促进剂，如M＋H、M＋DM＋H，硫磺用量2份左右，促进剂2.6～3份，透明底常用促进剂见表1-1-98。

表 1-1-98 透明底常用促进剂

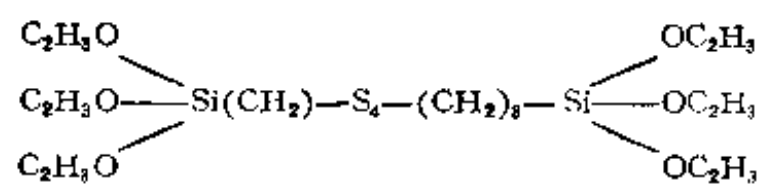
类　别	促　进　剂　名　称
噻唑类	M、DM、MZ、CZ
氨　类	H
秋兰姆类	TT、TS
二硫代酸盐	PZ、PX
混合促进剂	F (DM、H、DPG)、MIX# 1 (M、H)、MIX# 2 (M、DM、H) MIX# 3 (DM、H)

4. 着色剂

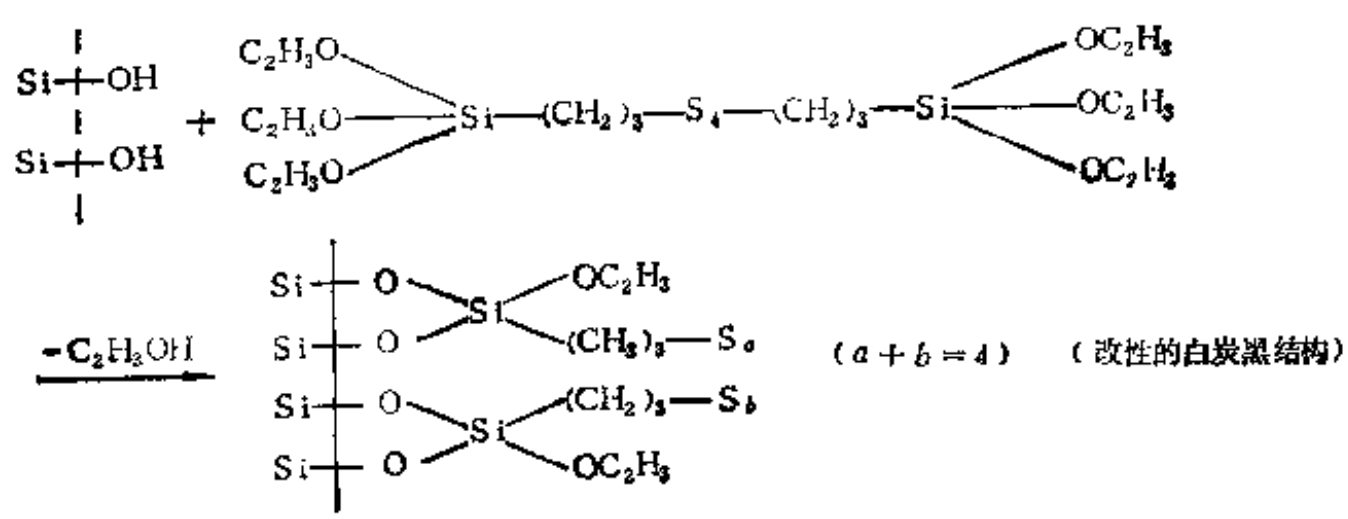
透明橡胶底着色剂要求没有遮盖力，常用的有染料和较透明的颜料。如橙黄、桔黄及透明黄、透明棕等。

5. 偶联剂

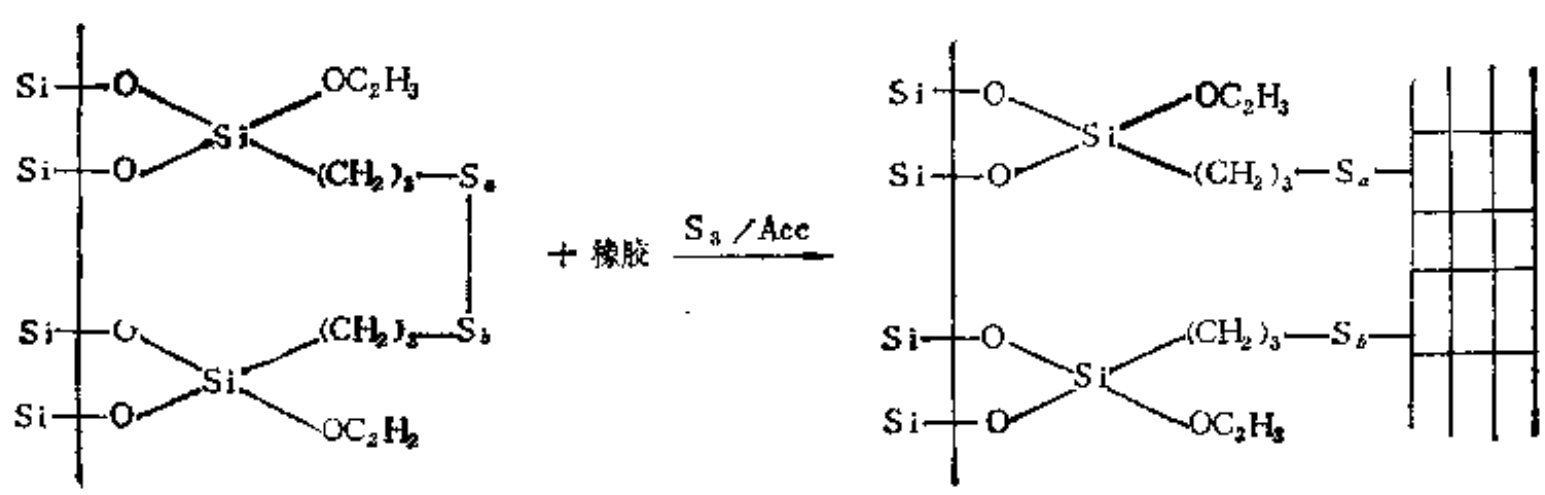
偶联剂的作用是加强白炭黑和橡胶基质之间的偶合，提高补强效果。联邦德国迪高沙公司生产的白炭黑偶联剂Si-69（四硫化3-三乙氧基甲硅烷基丙烷是一种效果很好的偶联剂，其结构为：



偶联剂Si-69能提高橡胶与白炭黑颗粒界面的相互作用力，它一面通过硅烷基与白炭黑OH基结合，另一面又通过它本身多硫键与橡胶交联，Si-69在白炭黑与橡胶之间起着一种键桥作用，其反应如下：



改性的白炭黑与橡胶发生交联：



白炭黑中加入少量 Si-69，不仅使制品性能有所提高，而且还能防止胶料硫化返原，对比情况见表1-1-99。

表 1-1-99 偶联剂Si-69对透明底性能的影响

性能	拉伸强度 MPa	伸长率 %	磨耗 $cm^3/1.61km$	300%定伸应力 MPa	硬度	回弹率 %	变形 %
加Si-69	13.77	635	0.330	510	56	21	31
未加Si-69	11.38	720	0.412	250	52	21	36

（二）加工工艺

工艺流程为：配料→塑炼→混炼→出片→冲切→硫化→检验。

加工注意事项如下：

① 橡胶与白炭黑混炼时会产生大量热，如不注意冷却，将会导致胶料焦烧。

② 橡胶在塑混炼时首先检查炼胶机是否清洁，特别是辊筒和拦板之间要无污染。

③ 混炼时薄通次数应比黑色胶料多几次，以达到均匀目的。

④ 硫化时要求温度相对稳定，不允许忽高忽低，同时要求在规定的时间内硫化，以免产生色差。

配方例一（模压底）

丁苯橡胶1500	70	DEG	6
溶聚丁苯100	30	硫化条件	145℃×7min
白炭黑	57	物理机械性能	
透明氧化锌	4	拉伸强度，MPa	12.49
硬脂酸	1.0	300%定伸应力，MPa	7.15
促进剂DM	1.6	伸长率，%	510
促进剂M	1	磨耗，$cm^3/1.61km$	0.458
促进剂TT	0.4		
操作油	25		
硫磺	2		

配方例二（压延透明底）

JSR 1778N	70	三乙醇胺	1.5
JSR BR01	30	硫黄	1.5
透明氧化锌	3		
硬脂酸	2	硫化条件	130℃×15min
		物理机械性能	
促进剂MIX*₂	2.7	拉伸强度，MPa	12.45
促进剂TS	0.3	300%定伸应力，MPa	3.67
白炭黑VN₃	50	伸长率，%	680
碳酸镁	40	硬度	65
操作油	25		

三、仿革底

仿革底是橡胶鞋底的一种，因其外观酷似天然牛皮底而得名。在穿着时其耐磨性与防水性优于天然皮革，具有穿着轻便、外观新颖等优点，是近年来发展较快的一种新型鞋底材料。仿革底品种多样，就其外观来说，可分为以下几类。

（1）光板型 单种色泽的胶料在硫化后制得光板胶片。

（2）复合型 上下层二种不同色泽的胶料复合经硫化后制得的胶片。

（3）花纹型　单种色泽或胶料复合经在带有花纹的模型中模压硫化的胶片。

（4）喷涂型　胶片硫化后经表面喷涂，干燥后制得的胶片。

（5）印花喷涂型　胶片硫化后经表面印花，再作喷涂的胶片。

（一）配方设计

根据使用要求，仿革底的硬度较高，并具有良好的耐磨、耐屈挠、防水和挺性等特性。若要印花和喷涂，还应该注意与喷涂材料的粘合性。

1．胶种选择

仿革底的材料一般可选用天然橡胶、丁苯橡胶、高苯乙烯树脂、EVA、高压聚乙烯、改性聚氯乙烯等弹性体。其中以使用天然橡胶、丁苯橡胶和高苯乙烯树脂并用最为理想和普遍，与其它并用体系相比，具有更好的耐磨性和皮感性等。

天然橡胶、丁苯橡胶和高苯乙烯树脂通常采用2:4:4的并用比，其中以高苯乙烯树脂为并用主体，以利用高苯乙烯树脂特有的皮感性和挺性，并使并用体系具有相当高的硬度和屈挠性。在配方中如以补强剂和填料来取代一部分高苯乙烯树脂，虽能达到相同的硬度，但并用体系的拉伸强度、扯断伸长率和屈挠等性能均随之下降，且加工工艺也变劣。为了能达到较好的产品特性，一般高苯乙烯树脂用量为30～50份。高苯乙烯树脂的品种很多，一般都是苯乙烯含量为50～90%，软化点为70～100℃左右。随着苯乙烯含量的增减，其用量也应该作适当的调整，加工温度要求也有所不同。除此之外，EVA树脂（含乙酸乙烯为10～20%）和高压聚乙烯也可部分或全部代替高苯乙烯树脂。除挺性稍有逊色外，其它如硬度、耐磨性、耐屈挠性等性能都能与高苯乙烯树脂媲美，并使产品具有一定的真皮感性。

但是，EVA和高压聚乙烯都属高分子饱和结构，其硫化体系与通常硫化体系不同，故要得到理想的共硫化和物理机械性能，就必须选用适合饱和型高分子材料交联的硫化系统。以及考虑其它助剂，如软化剂、填充剂、防老剂等。与此同时，还可用改性的聚氯乙烯与低丙烯含量的丁腈橡胶并用来制得仿革底，其外观光泽好、滑爽、质硬、耐磨性特优等特点、但耐屈挠性较差，加工工艺也较为复杂。

2．补强剂与填充剂

（1）补强剂　补强剂主要是用来提高硫化胶的拉伸强度、硬度、磨耗及改善加工工艺性能，从而达到综合物理性能指标。

通常在黑色仿革底中使用的补强剂以高耐磨炉黑、半补强炉黑为主，用量为50～70份。随着炭黑用量的增加，在混炼时生热量也相应增大，应考虑采用后效性促进剂，以保证加工过程中的安全性。

在浅色仿革底中，可选用白炭黑作补强剂，用量为20～60份。在使用白炭黑时要考虑其对硫化速度的影响，通常要添加乙二醇、三乙醇胺等助剂，以克服延迟硫化的问题。

（2）填充剂　在满足使用特性指标的前提下，主要用来改善加工工艺性能，降低成本。常使用的填充剂有碳酸钙、陶土、碳酸镁、硅酸钙、钛白粉等，其中碳酸钙、陶土的用量为10～30份，当使用硬酸镁和硅酸钙时，可适量减少补强剂用量，其使用量为20～40份。钛白粉用量一般为5～10份，如果在配方中使用偶联剂，填充剂用量还可适量增加。偶联剂比较适用于浅色仿革底中，能使其耐磨性、拉伸强度都有较大的改善。

3．硫化剂促进剂

在使用橡胶与高苯乙烯树脂并用体系时，通常采用硫黄作硫化剂。当采用塑性材料如EVA、高压聚乙烯等时，则要根据并用量的多少，考虑适当使用有机过氧化物作硫化交联

剂。常用的有过氧化异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二（过氧化叔丁基）己烷等。

仿革底属高硬度橡胶制品，胶料在加工过程中生热量大，为了确保加工过程的安全，获得较理想的硫化速度和物理性能，一般选用M、DM、D、CZ等半超速型促进剂和后效性促进剂，以采用M+DM、M+DM+D、CZ+DM+D等并用体系最为普遍，特别是在使用大量炭黑作补强剂的配方中，以CZ+DM+D（并用比例为1:0.8:0.2）为宜。如采用过氧化异丙苯（DCP）作硫化剂时，加入1～2份的三烯丙基氰尿酸酯能提高其交联度，起到助促进作用。

4．着色剂和软化剂

仿革底的色泽应与鞋帮协调，否则会影响整个靴鞋的美观，在选择着色剂时应考虑其耐热、无迁移、无污染等性能。常用的着色剂有氧化铁红、氧化铁黄、橡胶大红、永固桔黄、群青、钛白粉等。

软化剂主要用来改善加工工艺性能和胶料的可塑度及与鞋帮的粘着性。常用的软化剂有固体古马隆、石油树脂、萜烯树脂、工业脂和凡士林等，用量为5～10份。若采用EVA树脂、高压聚乙烯等，还应适量使用酯类增塑剂。

5．印花与喷涂材料

仿革底的印花与喷涂材料主要用来装饰产品外观，使之达到或近似于真牛皮感。但在选择印花及喷涂材料时，必须考虑涂料与片基的粘合性，要求经屈挠表面无裂纹、不脱层、手感光滑，并有一定的韧性、耐磨性和耐溶剂性。目前选用的印花材料一般为快干的树脂型油墨等，喷涂罩光材料以软性聚氨酯清漆使用得最普遍，但也有采用橡胶改性油墨作喷涂材料的。溶剂一般选用苯、甲苯、二甲苯、丙酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。

6．配方举例

配方举例见表1-1-100。

（二）加工工艺

1．塑炼混炼

表 1-1-100　几种仿革底胶料配方示例及其性能

原材料	1	2	3	4	5	原材料	1	2	3	4	5
天然橡胶	20	20	20	15		防老剂SP(粉状)		2	6		
丁苯橡胶1500	40	35		35	50	高耐磨炉黑	60	65		62	58
丁苯橡胶1502			40			沉淀法白炭黑			20		
高苯乙烯HS-860	40		40	20	50	碳酸钙		15	30	20	
EVA		45		30	再生胶50	陶　土	20	20	10	10	20
氧化锌	5	5	5	5	5	轻质碳酸镁			15		
硬脂酸	1.5	1.5	2	2	2	固体古马隆	8	6		5	5
硫　黄	2.2	1.5	2.2	1.8	2.2	20号机油	5	8		5	
DCP		0.5				邻苯二甲酸二丁酯		2		2	
促进剂CZ	1.4	1.0		1.2		乙二醇			2		
促进剂DM	0.8	1.0	1.0	0.8	1.2	工业脂	5		10	5	5
促进剂M			1.2		1.0	颜色母胶			5		
促进剂D	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	钛白粉			5		
防老剂A	1			1	1	石　蜡			0.5	0.5	1
防老剂RD	0.5	0.5		0.5	0.5	合　计	210.8	228.4	215.3	222.2	252.4

续表

物理机械性能											
拉伸强度,MPa (kgf/cm²)	19.02 (194)	18.24 (186)	16.12 (165)	18.23 (184)	15.69 (160)	屈挠,万次不裂	5	5	5	5	5
扯断伸长率,%	260	270	275	280	300	密度,g/cm³	1.214	1.220	1.234	1.212	1.244
硬度(邵尔)	91	89	88	89	90	剥离强度,kN/m (kgf/cm)	5.98 (6.1)	6.28 (6.4)	5.88 (6.0)	5.98 (6.1)	5.79 (5.9)
扯断永久变形,%	58	45	64	52	58						
磨耗减量 cm³/1.16km	0.41	0.38	0.74	0.40	0.47						

仿革底一般采用天然橡胶、丁苯橡胶与高苯乙烯树脂、EVA、高压聚乙烯并用体系。故除在开炼机上进行生胶塑炼外，尚需将并用体系合炼均匀方能混炼。一般先将天然橡胶塑炼到可塑度为0.35～0.45，若与高苯乙烯树脂并用，则先将达到可塑度的天然橡胶包辊，然后加入高苯乙烯树脂，翻炼成透明状，再加入丁苯橡胶合炼均匀。但通常由于高苯乙烯树脂的软化点较高，故合炼时的辊温一般掌握在80～90℃为好，若与EVA树脂或高压聚乙烯并用，就必须先将其在辊温为100～120℃炼胶机上滚轧到透明状，方能加入橡胶进行合炼。

在开放式炼胶机上进行混炼时，若配方中有固体古马隆、萜烯树脂等固体软化剂和防老剂时，由于该类软化剂和防老剂的软化点较高，故应先加入，待翻炼熔融后再按一般混炼操作方法进行混炼。

若在密炼机中混炼，由于密炼机升温快，排胶温度高，故不论是橡胶与高苯乙烯树脂或与其它塑性材料并用均比在开炼机上温炼优越，可直接在密炼机中进行合炼和混炼。方法是先将橡胶投入,再加入塑料和树脂型软化剂,压炼2～3分钟后，按加药顺序进行混炼。

2. 硫化

不管生产哪种类型的仿革底，目前一般均采用模型硫化。在仿革底硫化生产过程中应注意以下事项。

（1）模具光洁度　光板型及复合型仿革底,由于硫化后即可供制鞋使用,故对模具表面光洁度要求较高，因光洁度不高或结有污垢均会影响成品的外观，故除了模具加工时注意精度外，尚需定期清洗模具，使产品保持光亮。

（2）模具花纹　目前使用的花纹一般均属绉纹和细花纹。在模具加工时，可在钢板上刻出，但加工周期长，费用昂贵，通常使用薄铜片，用电腐蚀方法进行加工。但由于铜片在硫化时易与橡胶粘合，无法进行脱模，故必须在电腐蚀后再镀铬方可使用，或采用铝合金片用脉冲加工成各类规整的细花纹。这二种模具加工方法，周期短、费用经济，得到广泛使用。

（3）喷涂式印花喷涂　需要进行表面喷涂、罩光或喷涂、印花，喷涂罩光的硫化胶片称为片基。硫化时为了印花或喷涂的需要，要求片基有一定的平行度，整个片基厚度不均匀误差应控制在0.1mm之内，故在硫化时对胶料半制品的出型规格、投料重量、硫化平板机平整度和模具加工精度均应注意。

3. 印花及喷涂

仿革底经过印花和喷涂罩光，不仅能美化外观，而且完全可与天然牛皮底媲美。在喷涂及印花时，除要选择与片基结合力高的油墨及涂料外，工艺处理也是非常重要的。一般为了

加强涂层与片基的结合，片基表面应先进行处理，处理的方法有二种，一种是将片基打磨、水洗干燥后，进行喷涂底色；另一种是将片基在5%次氯酸钠溶液中浸20～30分钟，取出经水洗干燥后，再进行喷涂底色，以上二种方法均可提高片基与涂层的结合力。有条件的话，可将二种方法结合使用，则涂层的结合力更高，若不再进行印花，则在喷涂底层涂上有色涂层后，再在表面喷一层罩光涂料即可。其工艺流程如下：

片基→打磨（或氯化处理）→水洗→干燥→喷底色涂层→干燥→喷表面罩光涂层→干燥→检验→包装入库。

为了使仿革底的外形更加美观，一般在片基经过喷涂底色涂层后再进行印花。印花时，首先要设计好花纹图案，随后制成锌铜照相印刷版，平印或滚印。采用圆盘印刷机或滚筒凹板印刷机印花，印花后再喷上罩光涂料即可，其工艺流程如下：

片基→打磨（或氯化处理）→水洗→干燥→喷底色涂层→干燥→印花→干燥→表面罩光→干燥→检验→包装入库。

印花及喷涂虽能使产品更加美观，但在操作时溶剂挥发较为严重，故必须加强通风与防火措施。

四、轻 酸 片

轻胶片是一种微孔鞋底材料。具有质轻、耐磨、省胶及穿着舒适、透气等优点，一般可作童鞋、女鞋、凉鞋和冷粘鞋的插跟。

（一）原材料选择及配方举例

轻胶片需要质轻、柔软，要具有较好的挺性、屈挠性和持久的抗压缩变形及耐老化性能，并要求达到一定的物理机械性能。为此在选择原材料时，可参照下列情况选用。

1. 主体材料

通常选用天然橡胶、丁苯橡胶、塑性弹性体、高苯乙烯树脂、EVA树脂、高压聚乙烯等组成的橡塑并用体。其中橡胶用量一般为20～70份，随着橡胶用量增加，轻胶片的表面硬度降低，柔软性增加，屈挠性相应得到改善。塑性弹性体的用量通常为30～80份，随着塑性弹性体用量的增加，轻胶片的挺性提高，表面硬度、抗压缩变形等性能都有一定改善。其中高压聚乙烯的用量以不超过20份为宜，用量过多要影响使用时的粘着性能。并用体中的塑性弹性体起提高微孔之间的骨架支撑作用，当其用量在30份以上时就有明显的效果，随着用量的增加，其表面硬度、挺性、抗持久压缩变形等性能都有相应提高，其中以使用高苯乙烯树脂为最佳。为了达到既有相当挺性、又要有一定舒适感的目的，支撑补强剂的用量要适当，通常采用苯乙烯含量为50～70%的高苯乙烯树脂，EVA树脂中的乙酸乙烯含量为10～20%。

2. 硫化促进体系

轻胶片属橡胶发泡体系，要求选用硫化诱导期较长，达到正硫化时间为6～10分钟的并用促进体系。同时还要考虑发泡剂的起发速度和交联速度的基本平衡，通常使用的有M＋DM＋D，CZ＋DM＋D等并用体系，也可采用低硫高促配合或无硫配合体系。

并用体系的塑性弹性体组分在30份以上时，则要考虑用过氧化物作交联剂，最常用的有过氧化二异丙苯（DCP）。

3. 发泡剂及发泡助剂

轻胶片属微孔发泡体，要求发泡剂的孔径小、发气量大且稳定，产生的气体无毒，分解

温度适宜，分散性好。常用于橡胶的发孔剂有：二亚硝基五亚甲基四胺（发泡剂H），偶氮二甲酰胺（发泡剂Ac），偶氮二异丁腈（发泡剂B），碳酸氢钠和碳酸氢胺等。掺用塑性弹性体在50份以上时，一般使用Ac作发泡剂，Ac发泡剂具有发孔小、发气量大且稳定等优点。掺用量低于50份时，一般以发泡剂H为主要发泡剂。

配用发泡助剂可降低发泡剂的起发分解温度和控制起发速度，并改善其分散性。常用的有尿素及尿素复合体、明矾、硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸铅、三盐基性硫酸铅等。

4. 补强剂与填充剂

黑色轻胶片通常采用炭黑作补强剂，如高耐磨炉黑、半补强炉黑等，用量为20～40份。

浅色轻胶片通常用白炭黑作补强剂，由于国产白炭黑常会延迟硫化，而硫化速度的快慢对发泡体系又有着显著影响，故必须调整硫化速度，一般采取调整硫化体系和添加调节剂的方法，前者为增加促进剂用量和使用碱性超速促进剂；后者为添加调节剂。常用的调节助剂有二甘醇、三乙醇胺等。此外还可选用酚醛树脂来作补强剂，通常使用的品种为210、2123等，用量为5～35份。由于酚醛树脂的软化温度较高（140℃左右），在混炼中不易分散均匀，故可将酚醛树脂与硬脂酸按10:3的比例加热融合（条件为150℃、15～30分钟），过滤（滤网用两层，一层60目，另一层40目），融合体的软化点为90℃。酚醛树脂在混炼中应先加，以利于分散。

常用的填充剂有轻质碳酸钙、硅酸钙、轻质碳酸镁、陶土等，用量以20～40份为宜。

5. 其它助剂

在轻胶片中，通常还需加入氧化锌、硬脂酸、防老剂和软化剂等。

此外，轻胶片多为有色制品，可根据需要制成棕色、白色等不同颜色的轻胶片。采用的着色剂有氧化铁红、氧化快黄、群青、橡胶大红、钛白粉等。为了避免在加工过程中产生色差，一般先将着色剂制成颜色母胶来行着色，提高外观质量。

6. 配方举例

配方举例见表1-1-101。

（二）加工工艺

1. 塑炼混炼

（1）塑炼　生胶可塑度以达到0.5～0.55为宜。

（2）合炼　根据配方规定对橡胶和塑性材料进行合炼，合炼时以高苯乙烯树脂为例，前辊温度为70～80℃，后辊温度为80～90℃。合炼顺序是先将塑炼过的橡胶在开炼机上包辊，逐步加入高苯乙烯树脂，至合炼胶成半透明状。采用密炼机合炼时，合炼温度需控制在80～90℃，顺序是先将橡胶投入，然后投入高苯乙烯树脂，合炼5分钟左右，排胶称量即可。如配方中使用酚醛树脂，则应在合炼时加入，如果高苯乙烯树脂有发黄变质现象，会造成分散不匀，则可将高苯乙烯树脂放入硫化罐内加热处理（处理条件为100℃×30min），或加硬脂酸进行薄通处理后使用。

（3）混炼　开炼机混炼时，前辊温度为60～80℃，后辊温度为50～70℃，加料顺序：合炼胶→酚醛树脂和硬脂酸并用体→促进剂、防老剂→填料→炭黑→硫黄、发孔剂，软化剂分多次加入，对易飞扬的发孔剂可与软化剂掺拌后加入，温炼后要充分翻匀，以保证发孔剂在胶料中均匀分散，使其发孔均匀。

2. 硫化

（1）热炼出型　轻胶片出型时要求胶料平整，无气泡，出型厚度一般为成品厚度的

表 1-1-101 各色轻胶片配方举例

原材料 \ 种类	黑色轻胶片	棕色轻胶片	彩色轻胶片	白色轻胶片	彩色轻胶片
天然橡胶	60	30		65	40
丁苯橡胶1500		20			
丁苯橡胶1502			60		20
高苯乙烯HS-860	40	20	40	35	40
FNA		20			
氧化锌	6	6	5	4	4
硬脂酸	4	3	3.5	3.0	2.8
硫　黄	2.5	2.4	2.0	3.0	2.5
促进剂M	1.2		1.2	1.0	
促进剂DM	1.0	1.0	1.0	0.6	0.6
促进剂D	0.1	0.1		0.4	0.4
促进剂CE		1.0			1.0
促进剂TT			0.2		
防老剂A	1.5	0.5			
防老剂MB		1.5	1.5	1.0	
高耐磨炉黑	8	1.4			
白炭黑			20	20	
轻质碳酸镁	25	25	20	20	20
陶　土	20	20			20
碳酸钙			20	10	20
210树脂					15
钛白粉			10	20	
棕色母胶		6			
群　青				1.5	
颜色母胶			5		5
凡士林	12	12	10	10	5
乙二醇			2	2	
邻苯二甲酸二丁酯		2			2
发孔剂H	6	6	4	5.5	4
尿素/甘油(1:4)			5	5	
高聚物含量	187.8	187.9	210.4	203.5	202.3
物理机械性能(150℃×8min)					
拉伸强度,MPa(kgf/cm²)	4.705(48)	5.098(52)	4.313(44)	4.65(47.5)	3.92(40)
扯断伸长率,%	190	210	200	220	180
硬度(邵尔A)	60±5	55±5	58±5	49±5	55±5
扯断永久变形,%	42	46	44	33	40
磨耗减量,cm³/1.61km	2.0	1.8	2.2	1.64	2.0
屈挠,万次 不裂	5	5	5	6	4.5

1.3倍，长度与宽度相应比模具小10～20mm，为达到无气泡和平整，以采用挤出出型方法为好。

（2）模压硫化　轻胶片属起模发泡，故要求在启模前各层平板能同步快速下降，使产品发孔大小基本一致。硫化温度为140～150℃，硫化时间则根据配方、模具厚度等因素的不同而不同。一般硫化时间以发泡速度与交联速度达到动态平衡时的时间为宜。在硫化时还应

注意以下事项。

① 轻胶片的模具口角度应该大于105°，可防止轻胶片在出模时边缘被炸裂。

② 轻胶片硫化时，胶料应充满模腔，启模要快，最适宜采用同步平板硫化机，以避免轻胶片起发过大或过小。

3. 后处理

由于硫化后的轻胶片尚未完全定形，收缩变形大，故通常需要进行后处理。即先将轻胶片停放1～3天，稳定后，可按下列方法进行充分定形。

（1）水浴法　将产品平整排列放入专用池内，在上部加一定的压力防止池内充水后产品上浮。在池内放满清水，使产品全部浸入水中，进行加温至98～100℃，保温 2～3 小时后放掉池中热水，取出产品揩干，清理表面污垢即可。

（2）蒸气法　将产品2～3张一叠放在专用车上，推入硫化罐内，通入压缩空气，再逐步用热空气加温到80～100℃，保温30～40分钟，然后逐渐通入直接蒸气，使温度逐步升高到100～115℃，保温20～30分钟即可。

（3）热空气法　将产品平整摊开放入100℃左右的烘房内，保温2～3小时即可。

轻胶片经后处理后，硬度增高，产品急速收缩，其硬度增高与收缩率一般与温度和时间成正比，故处理时应按产品用途选择合适的处理条件。

（三）常见质量问题及改进意见

轻胶片常见质量问题及改进意见见表1-1-102。

表 1-1-102　轻胶片常见质量问题及改进意见

质量问题	产生原因	改进意见
起泡	1 出型的胶坯中夹泡 2 胶坯出型过薄，低于模具厚度 3 掺用塑性材料时，没有很好共混 4 配合剂含水量过高	1 采用压出出型 2 控制胶坯厚度为模腔厚度的1.3～1.5倍 3 提高合炼温度，翻炼均匀 4 加强原材料检验及干燥加工处理
颜色不匀	1 着色剂没有混和均匀 2 混入其它颜色料	1 加强工艺，着色剂应先加入 2 保持胶料的清洁
花纹不清	1 硫化不足，产品表面粘坏 2 模具长期不清洗，造成污垢	1 调整硫化速度，严格控制硫化时间和温度 2 定期清洗模具
表面疏松	1 胶坯重量不足	2 调整投料重量
发孔过大或过小	1 发孔剂的配合不准 2 橡胶可塑度过大或过小 3 配合剂分散不均匀	1 提高对配料质量和温度的控制 2 控制混炼胶的可塑度 3 胶料要经滚通翻匀
边缘炸裂	1 模具口太直 2 起模过慢	1 模具口应开105～120°斜度为好 2 采用同步平板机，起模要快

（顾早祥　刘根林　丁金新）

第八节　胶鞋标准及专用测试方法

我国最早的胶鞋标准是1964年制订的胶鞋国家标准GB318和GB319，随着胶鞋工业的发展，第三品种门类——橡塑鞋的出现，这两个标准已远远不能适应需要，因此在1983年以后制订了橡塑鞋产品国家标准，橡塑鞋四项测试方法标准及胶鞋术语国标以及专业运动鞋、劳动保护用鞋等共13个胶鞋国家标准，其中测试方法标准占6个，还建立了一些通用测试方法不能覆盖的专用测试方法，使胶鞋产品标准逐步形成系列化和专业化，产品和测试方法之间也有了更好的专业对口性，真正起到控制和提高质量的作用。现在把我国胶鞋工业现行的国标以及已报批中的摘要简介如下。

一、胶鞋术语标准(报批稿)

(一) 应用范围

本标准广泛地适用于以贴合成型法（包括冷粘成型法)、模压成型法、注压成型法、注塑成型法、浇注成型法及搪塑成型法加工的以弹性体为底材、以各种织物和其它材料为帮材制成的各类胶鞋。它适用于胶鞋专业技术交流和质量评比，各类标准制订，企业管理，各类技术文件、资料、论文报告和教材的编写等。

(二) 分类命名原则

胶鞋分类及命名是根据我国实际情况按胶鞋材料、用途、结构、式样和工艺路线进行的。

1. 胶鞋分类，分类名词及其意义

根据我国胶鞋生产的现状，胶鞋分为三大类：即布面胶鞋，胶面胶鞋和橡塑鞋。它们的定义和范围分别如下。

（1）布面胶鞋　布面胶鞋是以织物为鞋帮、以橡胶为鞋底的胶鞋，按用途分为以下几种。

① 一般生活用布面胶鞋　人们日常生活中穿用的布面胶鞋。

② 一般劳动用布面胶鞋　适合一般劳动穿用，但不具有特殊防护功能的布面胶鞋，如解放鞋。

③ 专业劳动保护用布面胶鞋　用于劳动生产，并有特定防护功能的胶鞋，如绝缘鞋。

④ 专业运动鞋　根据专项体育运动特点和要求面设计制造的布面胶鞋，如乒乓球鞋。

⑤ 普通运动鞋　供一般体育运动用的布面胶鞋，如田径鞋。

⑥ 特种鞋，供特殊用途或具有特殊功能的布面胶鞋，如护士鞋。

⑦ 凉鞋和拖鞋　采用易于散热的鞋帮结构，具有穿着凉爽特点的鞋，其中有后帮的为凉鞋，无后帮者为拖鞋。

（2）胶面胶鞋(靴)　鞋面和外底以橡胶为主要材料的，具有防水功能的鞋和靴按用途分为以下几种。

① 一般生活用胶面胶鞋(靴)　即人们日常生活中穿用的胶面胶鞋(靴)。

② 一般劳动用胶面胶鞋（靴）　适合一般穿用，但不具有特殊防护性能的胶面胶鞋(靴)。

③ 专用劳动保护用胶面胶鞋（靴） 用于劳动生产，并有特定防护作用的胶面胶鞋（靴）。

（3）橡塑鞋 以合成天然材料为帮材，橡塑并用体或热性弹性体、浇注型聚氨酯为底材，以冷粘、浇注、注塑、组装工艺生产的鞋。

① 橡塑凉鞋 采用橡塑鞋底，天然或合成材料鞋帮制成的易散热的鞋。

② 橡塑拖鞋 采用橡塑鞋底，天然或合成材料鞋帮制成的无后帮的鞋。

③ 轻便鞋 橡塑底，天然或合成材料鞋帮，鞋体结构简单，轻软，穿着舒适的橡塑鞋。

④ 旅游鞋 鞋底采用坡跟复合底，帮面采用天然或合成材料用冷粘法或注塑法制成的供旅游、轻度运动成日常穿用的鞋。

⑤ 防寒鞋 鞋体结构与材料都具有防寒保暖作用的鞋。

（三）胶鞋结构部件

包括胶鞋中的胶部件、织物部件、以及由其它材料制取的部件，为使传统的结构部件与橡塑鞋的结构部件统一起来，每一个条目尽量照顾三类通用。

（四）结构设计

根据胶鞋结构设计中经常接触到的技术术语、参数加以集中。

（五）胶鞋工艺设备

列入内容以供胶鞋专用者为原则，分通用部分、布面胶鞋、胶面胶鞋及橡塑鞋四个部分，每个部分按工序顺序先后，面且把新旧工艺所用的设备放在一起。

（六）胶鞋质量缺陷

以现有胶鞋外观质量方面的习惯名词术语为主，同时借鉴国外有关条款的命名和解释，对胶鞋常见的缺陷加以命名。

（七）胶鞋测试

列有胶鞋有关的专用测试名词术语，以及随着近年来胶鞋测试方法与手段的发展而相应增设的内容。如胶鞋整鞋屈挠试验、微孔底的热收缩性试验、耐渗水试验、外底抗滑性试验及鞋头抗冲击试验专用试验等。

二、中国鞋号及鞋楦系列标准（GB3293—82）

鞋号及鞋楦系列是通过大量调查研究，以我国人民脚型特点及其规律为基础制订的，它是鞋成品的标志，又是鞋楦设计和生产的依据，它适用于四鞋（统称为中国鞋号）。

鞋号是鞋类大小和肥瘦的标志，过去我国的鞋号比较混乱，同一品种有几种鞋号，胶鞋与皮鞋、塑料鞋、布鞋之间互不统一，民用胶鞋与军用胶鞋的鞋号也不统一，它们所采用的度量单位也不相同，给广大消费者带来了很大的不便，同时也影响生产的发展，给商业管理上也带来一定困难。

（一）统一鞋号的优点

我国鞋号以厘米制为度量单位，以脚长和蹠围为基础，脚长以1cm为间隔，多少cm就是穿多少号的鞋，这种统一命名的基础。例如 25cm 即25号，型号则由蹠围肥瘦决定从 1型到5型，其型差为3mm，适用于各个品种、各种式样。

（二）鞋号分档

我国鞋号的分档是根据脚型变化规律设计的，鞋号从9号开始，到成年鞋号30号左右止，

中间分为若干档鞋号，有婴儿、小童、大童、中人、成年男子、成年女子。成年男子$27\frac{1}{2}$号以上为特大号，成年女子$25\frac{1}{2}$号以上为特大号，如表1-1-103所示。

表 1-1-103 鞋号分档

分档		一般鞋号		特大鞋号
		鞋号范围	中间号	
童鞋	婴儿	$9\sim12\frac{1}{2}$	11	—
	小童	13～16	$14\frac{1}{2}$	—
	大童	$16\frac{1}{2}\sim19\frac{1}{2}$	18	—
中人鞋		20～23	$21\frac{1}{2}$	—
成人鞋	女	$21\frac{1}{2}\sim25$	23	$25\frac{1}{2}$及$25\frac{1}{2}$以上
	男	$23\frac{1}{2}\sim27$	25	$27\frac{1}{2}$及$27\frac{1}{2}$以上

三、传统胶鞋产品国家标准

我国传统胶鞋产品的国家标准是GB318（布面胶鞋）和GB319（胶面胶鞋），初订于1964年，后来在1974年和1983年经过两次修订重点是为提高产品质量，降低消耗，增加社会经济效益，同时也向国际标准靠拢，修订后的标准基本上适应我国传统胶鞋的目前状况，与修订前相比，主要改进如下。

（1）为推广合成橡胶应用，取消了原标准中每掺用10％合成橡胶，拉伸强度允许降低4％，扯断伸长率允许下降2％的规定，在合成橡胶使用比例方面参照目前国内实际施行情况，一律按60％计算，从性能的要求来看并没有降低要求，这一修订有利于合成橡胶使用量的提高。

（2）在分类方面，目前国际上一般按产品实用性能进行分类，我国目前只是在原标准的分类基础上作适当合理的调整，其中布面胶鞋由原来的四类增为六类，增加了专用运动鞋和童鞋两项。胶面胶鞋由原来的三类增加到五类，增加了彩色雨鞋及童鞋两类。

（3）标准中的鞋号及鞋楦系列及尺寸均根据国家标准GB3293—82“中国鞋号及鞋楦系列”的规定以实现四鞋统一。

（4）物理机械性能指标考核

① 布面胶鞋物理性能指标按表1-1-104中规定考核。

② 胶面胶鞋物理性能指标按表1-1-105中规定考楦。

（5）胶鞋（布面胶鞋和胶面胶鞋）的外观质量涉及条目较多，由于胶鞋工艺目前仍以手工操作为主，外观质量疵点名目繁多，不可能全部纳入考核，但为了提高胶鞋的外观质量，在修订后的国标中结合实际需要有计划地补充和新增条目及指标，增加了彩色胶鞋色差、鞋

表 1-1-104 布面胶鞋物理机械性能指标

检查部位	指标名称		专用运动鞋类		普通运动鞋类		劳动鞋类		轻便鞋类		防寒鞋类		童鞋类	
			一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品
大底胶	拉伸强度，MPa (kgf/cm²)		11.76 (120)	9.8 (100)	9.8 (100)	7.84 (80)	9.31 (95)	7.84 (80)	8.33 (85)	6.85 (70)	8.82 (90)	7.64 (80)	7.84 (80)	6.85 (70)
	扯断伸长率，% ≥		420	380	400	360	370	350	370	350	370	350	360	350
	磨耗减量 cm³/1.61km ≤	浅色底	1.5	1.8	1.6	1.9	1.6	1.9	2.0	2.2	2.0	2.2	2.0	2.2
		黑色底	1.0	1.2	1.2	1.5	1.0	1.2	1.70	2.00	1.70	2.00	1.90	2.10
	硬度(邵尔A)		50～70	50～70	55～70	55～70	55～70	55～70	55～70	55～70	55～70	55～70	55～70	55～70
	脆性温度，℃≥										—40	—40		
围条与鞋帮	剥离强度，kN/m ≥		2.2	2.0	2.2	2.0	2.2	2.0			1.80	1.6		

面粘伤痕迹、亮油擦伤和纤维杂质，以及中底布和里子布两个指标及鞋帮歪斜二级品控制指标等，同时相应增加彩色胶面鞋外观质量指标和物理性能试验方法，凡属于橡胶通用物理试验方法的统一按国家标准执行，并注明GB的编号及标准名称。

四、橡塑鞋标准(GB4492—84)

随着胶鞋工业产品的不断更新换代，我国的橡塑鞋发展迅速，并制订了相应的橡塑鞋国家标准（GB4492—84），其中对橡塑鞋的命名作了如下规定：即以天然或合成材料为帮材，橡胶并用体及热塑性弹性体、浇注型聚氨酯等底材，以冷粘注塑、组装、浇注工艺生产的一般穿用的鞋类。

（一）产品分类

橡塑鞋是胶、皮、布、塑四鞋互相渗透的产物，根据我国的实际情况分为凉鞋、拖鞋、轻便鞋、旅游鞋和防寒鞋等五类，每类都包括男、女童鞋，其中旅游鞋亦作为一般运动鞋。

（二）鞋号

鞋号及鞋楦系列及尺寸均按GB3293—82"中国鞋号及鞋楦系列"规定，出口橡塑鞋则可根据外商提出的具体要求进行生产。

（三）物理机械性能

橡塑鞋物理机械性能指标列子表1-1-106。

（四）外观缺陷

由子标准制订时，注塑鞋和浇注鞋还没有大量生产，所以外观缺陷均以冷粘鞋为主，而且仅限于微孔底和实芯底。

（五）测试方法

凡已采用橡胶通用物理测试方法的规定注明GB的编号及标准名称。并根据橡塑鞋的特

表 1-1-105 胶面胶鞋物理性能指标

指标名称		低统雨鞋靴类				高半统雨靴类				工矿靴类				彩色雨鞋、靴类				童鞋类			
		胶面		大底		胶面		大底		胶面		大底		胶面		大底		胶面		大底	
		一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品	一级品	二级品
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)≥		11.76 (120)	10.70 (110)	8.82 (90)	7.84 (80)	12.74 (130)	10.70 (110)	9.8 (100)	8.82 (90)	14.7 (150)	12.74 (130)	10.70 (110)	9.8 (100)	10.70 (110)	9.8 (100)	7.84 (80)	6.33 (70)	9.8 (100)	8.82 (90)	6.85 (70)	(65)
扯断伸长率，%≥		440	400	350	320	430	420	360	340	480	440	380	360	410	390	340	330	400	380	380	300
磨耗减量，cm³/1.61 km≤	黑色			1.00	1.20			1.00	1.20			0.30	0.90								
	彩色															1.90	2.20			2.20	2.40
硬度(邵尔A)		50～65		55～70		50～65		55～70		60～65		55～70		50～65		55～70		50～65		55～70	
剥离强度，kN/m(kgf/cm) ≥		0.49 (0.5)	0.392 (0.4)			0.685 (0.7)	5.88 (0.6)			0.784 (0.8)	0.686 (0.7)			0.49 (0.5)	0.392 (0.4)			0.49 (0.5)	0.392 (0.4)		
漆膜伸长率，% ≥		100	80			100	80							100	80			90	80		

表 1-1-106 橡塑鞋物理机械性能指标

指标名称	实芯底				微孔底		
	一般底	仿革底	SBS	PVC改性	一般底	PVC改性	浇注型聚氨酯
拉伸强度，MPa(kgf/cm²) ≥	7.84 (80)	7.84 (80)	4.41 (45)	12.74 (130)	—	2.352 (24)	4.9 (50)
扯断伸长率，% ≥	320	150	500	320	—	130	380
硬度(HS)	55～80	>80	45～75	65～75	50～65 (40～55)	—	—
磨耗减量，cm³/1.61km ≤	1.5	1.0	1.0	0.3	—	—	—
屈挠次数，万次不裂 ≥	—	—	—	—	4	4	4
压缩变形，% ≤	—	—	—	—	25* (28)	—	—
视密度，Mg/m³ ≤	—	—	—	—	0.4* (0.3)	0.4	0.6
帮带拔出力，kN/m ≥	11.76	11.76	11.76	11.76	11.76* 9.8	11.76	11.76
剥离强度，kN/m(kgf/cm) ≥	1.862 (1.9)	1.862 (1.9)	1.862 (1.9)	1.862 (1.9)	1.568 (1.6)	1.568 1.6	1.568 1.6

注：*为拖鞋指标。

点，特别是微孔材料特性，相应采用四项新国家标准试验方法。

① GB4493—84“橡塑鞋微孔材料硬度试验方法”（采用阿斯卡—C型硬度计）。

② GB4494—84“橡塑鞋微孔材料交联密度特征值试验方法”。

③ GB4495—84“橡塑鞋微孔材料压缩变形试验方法”。

④ GB4496—84“橡塑鞋微孔材料视密度试验方法”。

五、胶面防砸安全靴标准(GB7054—86)

过去在我国矿山作业中一直采用普通的工矿靴当作防砸靴来穿，因此在工矿作业中往往由于岩石堕落、重物倾倒造成工人脚部伤害，严重地威胁着矿山工人的安全。根据工矿安全工作的需要，近年来开发了专业劳动保护鞋、胶面防砸安全靴，在靴内前端装入钢包头后，具有优良的防砸功能和一定的安全性。

（一）适用范围及指标

适用于采矿，建筑，冶金，交通，采伐，运输，水产等行业。靴前端装有钢制防砸内包头的劳动保护胶面胶靴。其静压力和冲击试验要符合表1-1-107规定。

（二）物理机械性能

胶面防砸靴的物理机械性能应符合表1-1-108的规定。

（三）外观质量

参照胶面胶鞋的外观部分，按劳防鞋的特殊情况，适当放宽外观质量要求。

（四）物理性能试验方法

除了通用项之外，应进行以下的专用测定项目。

表 1-1-107 胶面防砸安全靴的防表要求

级别	静压力试验 KN(kgf)	冲击试验		试验后的间隙高度,mm
		重量，kg	落下高度，mm	
普通型	10.78 (1100)	23	300	≥15
轻型	4.4 (450)	23	120	≥15

表 1-1-108 胶面防砸靴的物理机械性能要求

指标名称	靴面		外底	
	一级品	二级品	一级品	二级品
扯断强度，MPa(kgf/cm²) ≥	14.7 (150)	12.7 (130)	10.78 (110)	9.8 (100)
扯断伸长率，% ≥	480	440	380	360
磨耗减量，cm³/1.61km ≤			0.80	0.90
硬度 (邵尔A)	50～65	50～65	55～70	55～70
剥离强度,kN/m(kgf/cm) ≥	0.78 (0.8)	0.684 (0.7)		
屈挠，万次不裂			5	5

图 1-1-93 防砸安全靴试样

1. 静压力试验

采用的压力试验机精度为±1%,测量范围不大于2000kgf,试验平台直径要大于75mm，上下平台呈平行状态。将产品的内包头后缘向后延长25±3mm，将余下的部分都割掉，仅留鞋头和鞋底作为试样，见图1-1-93。

在试样内包头的近似中心处放入同等高度直径为22mm的橡皮泥圆柱体，并将试样中橡皮泥部位放在压力试验机平台的中心部位，在3～5分钟的时间内将压力加到4.41kN后停机1分钟，再使压力恢复至零，取出橡皮泥，测定其高度，不小于15mm为合格。

2. 冲击试验

冲击试验的仪器结构见图1-1-94所示。

试样准备同静压力试验规定，试验机重锤的重量为23±0.2kg，将试样固定在装置上,按表1-1-106规定调整落下高度，然后使重锤自由落下，进行冲击试验，试验后，取出橡皮泥，其冲击后的高度不小于15mm即为合格。

六、橡胶鞋底标准(GB7055—86)

随着橡胶单元底在鞋类生产中的应用面日益扩大，它不仅为传统的皮鞋配套，同时也为橡塑鞋所采用。国家标准先对橡胶鞋底下了定义，即以橡胶或以橡胶为主的橡塑并用材料，经模压制成的鞋底、鞋跟、鞋底片这类产品可作为线缝或冷粘制作的皮鞋和便鞋的配件，但

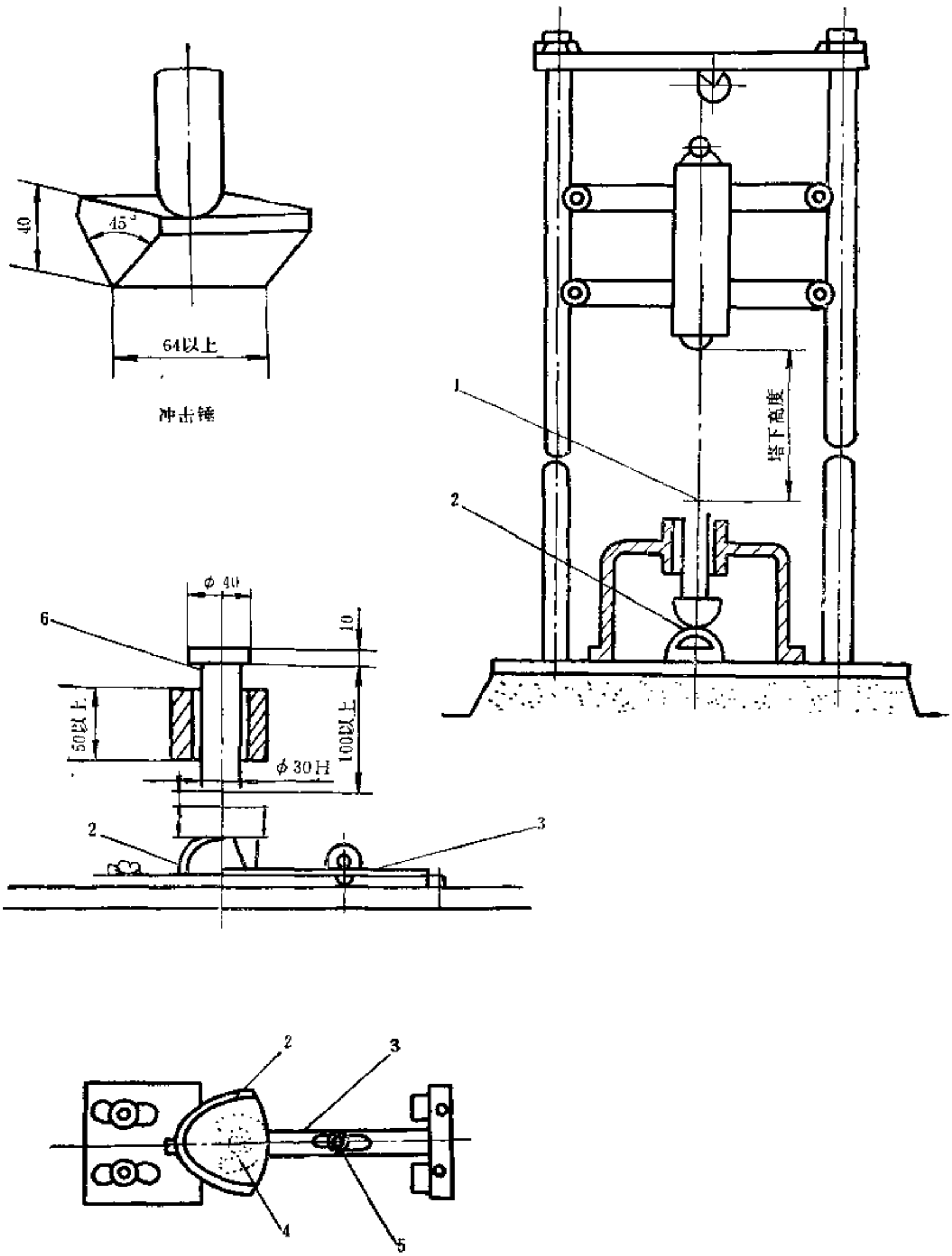


图 1-1-94 冲击试验装置（单位：mm）
1—冲击锤；2—试样；3—固定装置；4—油粘土；5—固定螺丝；6—冲弯锤

不适用于耐酸、耐碱、耐油、耐热、耐电(绝缘)等特殊用途的鞋类。

1. 产品分类及规格

橡胶鞋底、鞋跟和鞋底片，根据色泽分黑色、半透明二类，其规格按国家标准GB3293—

82"中国鞋号及鞋楦系列"的规定。

2. 物理机械性能

橡胶鞋底、鞋跟、鞋底片的物理机械性能指标见表1-1-109。

表 1-1-109 橡胶鞋底、鞋跟、鞋底片的物理机械性能指标

性能项目		黑色			半透明	
		鞋底	鞋跟	便鞋底片	鞋底	鞋底片
拉伸强度,MPa(kgf/cm²)	≥	10.78(110)	—	8.82(90)	9.8(100)	7.84(80)
扯断伸长率，%	≥	300	—	250	400	300
硬度(邵尔A)		65±10	65±10	65±10	60±5	60±5
磨耗，cm³/1.61km	≤	1	0.9	1.3	1	1.5
屈挠，万次不裂		5	—	4	6	4
撕裂强度,kN/m(kgf/cm)		24.5(25)	—	19.6(20)	—	—

3. 根据实际使用的不同分为黑色和半透明两大类，其中

黑色：鞋底，鞋跟、便鞋底片。

半透明：鞋底、鞋底片。

4. 鞋底外观缺陷

鞋底外观质量指标主要参照ГОСТ17311—71，缺陷项目为7项，如气泡的直径和面积，缺胶的深度及长度，表面杂质，显露部分和非显露部分的面积和深度。

5. 橡胶鞋底、鞋跟、便鞋底片、鞋底片的物理性能试验方法

凡已采用橡胶通用物理试验方法的按国家标准规定执行，并注明标准名称及GB编号。

七、胶鞋专用测试方法标准

（一）胶鞋外底屈挠试验方法（GB3901—83）

外底屈挠试验方法是通过模拟人行走时对鞋底产生的屈挠动作而制定的，可用来评价鞋底在往复弯曲下，对胶鞋外底屈挠性能的影响。本试验方法适用于以天然橡胶、合成橡胶、橡塑并用或橡胶类似物为主要原材料的外底和鞋片。外底屈挠试验方法可考核整鞋设计、配方设计、外底花纹设计、炼胶工艺、出型方法和硫化条件等各项设计工艺因素对鞋底屈挠性能的直接或间接影响，既可用来考核外底的耐屈挠性能又可提供科技依据。

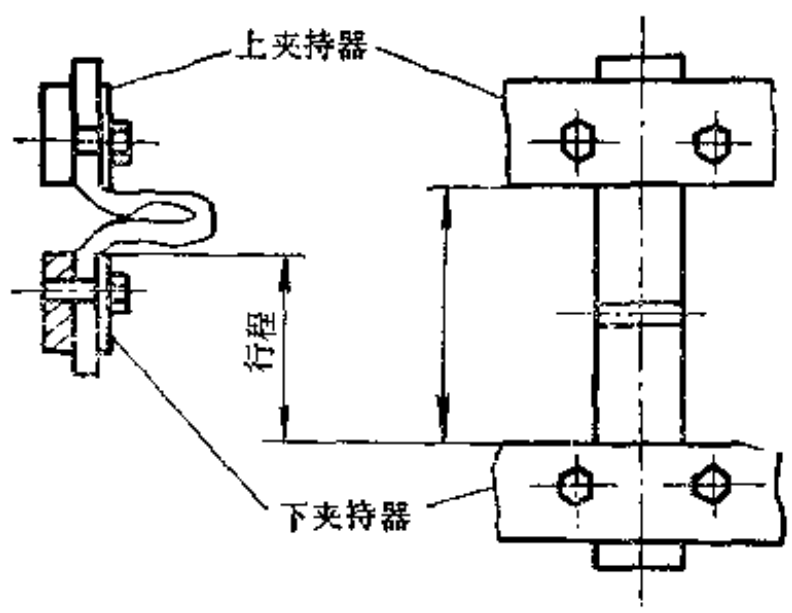


图 1-1-95 胶鞋外底屈挠试验装置示意

1. 试验设备

德曼西亚（Demattia）屈挠试验机见图1-1-95。

试验频率规定为300次/min。

试验时上下夹持器最大间距95±0.50mm。

上下夹持器最小间距60±0.50mm。

行　　程35±1.00mm。

2．试验环境条件

试样在测试前应在23±2℃室温下停放不少于30分钟。

3．抽样方法

胶鞋可根据任意原则抽样，男鞋取25号以上，女鞋取23号以上，沿试验外底前掌的全宽裁取。在垂直于弯曲处跖趾部位，取试片一个，其长度不小于130mm，带海绵的底或硬中底。

（二）橡塑鞋微孔材料硬度试验方法标准（GB4493—84）

橡塑微孔材料的硬度测定与硫化橡胶不同，其压缩率一般都大于50%，故不能采用一般通用的邵尔A型硬度计来测定其硬度，而要用阿斯卡(ASKER)-C型硬度计来测定。

其原理是在1kg负荷下，将规定形状的压针，在标准弹簧的压力下压入试样，然后把压入的深度转换成硬度值来表示微孔材料的硬度。

1．试样制备

去掉试样两面的表皮，厚度应均匀一致，表面平整，微孔分布均匀，无机械损伤及杂质。试样厚度应为10.0±0.5mm。不足10mm的可用2片相叠，试样大小应保证每个测量点与试验边缘距离不小于15mm，各测量点之间的距离不小于15mm。每个试样的测量点数应不少于3点，可在一双鞋的两只相同部位取样。

2．操作程序

试验设备采用阿斯卡（ASKER)-C型硬度试验机，由读数盘半球形压针、下压板及对压针施加压力的弹簧组成，压针的尺寸及其公差应符合图1-1-96的要求。

读数盘分100等分，每一分度为一个C型硬度，当压针端部处于自由状态时压针完全伸出，压针端部距下压板为2.54mm，硬度计指针应指示“0”。当压针端部与下压板处于同一水平面上，压针无伸出时，硬度计指针应指示“100”。读数盘上读到的数即为所测定的阿斯卡-C型硬度值(试验结果以中值表示)。

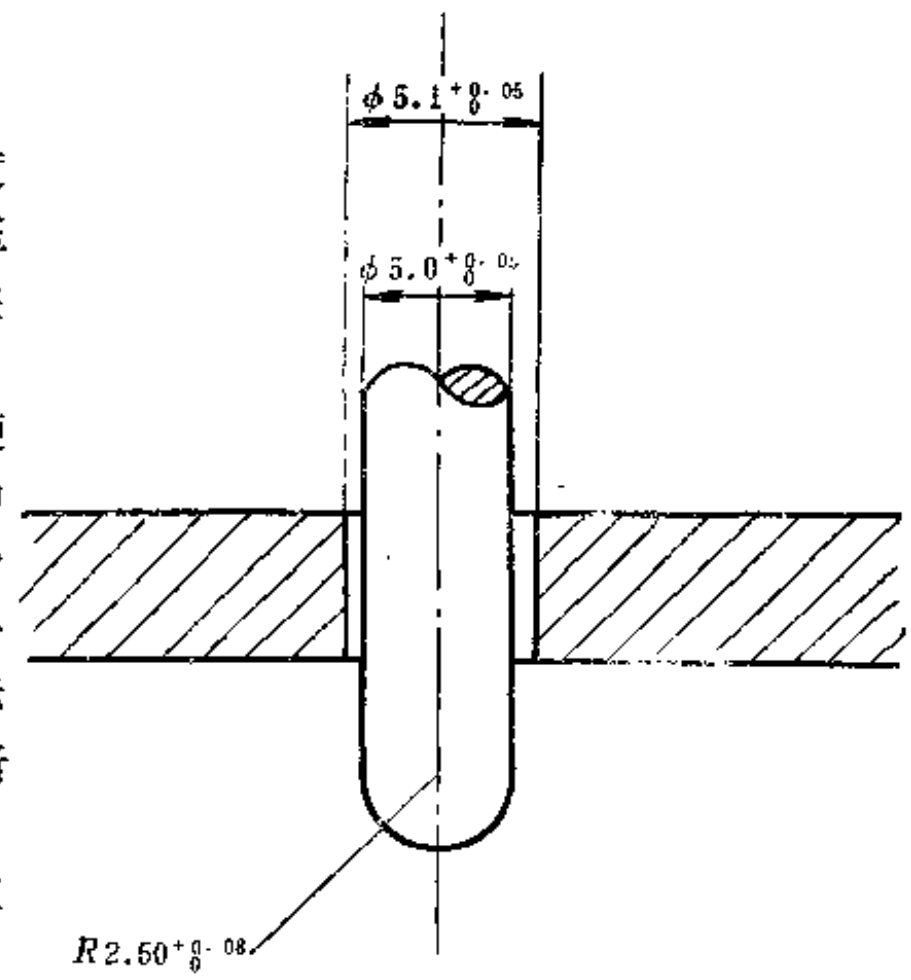


图 1-1-96 阿斯卡-C型硬度计的压针
(单位：mm)

（三）橡塑鞋微孔底材料交联密度特征值试验方法标准（GB4494—84）

橡塑微孔材料的交联体系和交联机理和橡胶迥异，其交联程度不能采用一般常用的硫化仪或硫变仪以及300%定伸来测定，而需要借助于专门的仪器在不同加热的条件下，通过溶剂对交联网络的渗透使网状结构逐渐溶胀的程度来测定。

1．原理

橡塑微孔材料的交联密度是指单位重量(单位体积)的橡塑材料在溶剂中浸渍时当溶剂渗透力与溶胀后产生的应力达到平衡状态时测得的溶胀平衡前的变化体积，以计算出试样的交联密度的特征值V_r(即溶剂试样中聚合物的体积分数)。

2．仪器

采用819型交联密度测定仪，主要由试样溶胀槽、电热及光电讯号发生器和自动记录器等三部分组成，通过光电转换，测定试样溶胀前后相应的毫伏数。

3．溶剂

采用AR级甲苯为试验溶剂，试验时溶胀槽中心的溶剂量应为槽容积的2/3。

试样溶胀槽内的溶剂在做完三个试验后需更新。

4．试样制备

试样用割片机先去除其表皮，并割成厚度为1.0±0.1mm表面平坦的薄片，裁刀要锋利，用肥皂水润滑刀刃，并小心地裁切到与试样接触切割的表面出现凹陷。

5．试样尺寸

大试样直径15.0±0.1mm，厚1.0±0.1mm。小试样直径10±0.1mm，厚度与大试样相同。

6．试验条件

溶胀槽温度控制在30±1℃，预热20分钟，到达恒温后才能开始试验。

7．结果表示

交联密度特征值V_r可用下面公式计算：

$$V_r=\frac{1}{1+(V_b/V_a)^{\frac{5}{3}-1}/a}$$

式中 V_r——为溶胀试样中聚合物的体积分数；

V_a——为试样溶胀前相应的毫伏数(mV)；

V_b——为试样溶胀后相应的毫伏数（mV）；

a——配方中的聚合物的重量百分数。

结果取的三个V_r值的算术平均值表示。

（四）橡塑鞋微孔材料压缩变形试验方法标准(GB4495—84)

本方法用来测定橡塑微孔材料的抗压缩变形的性能。

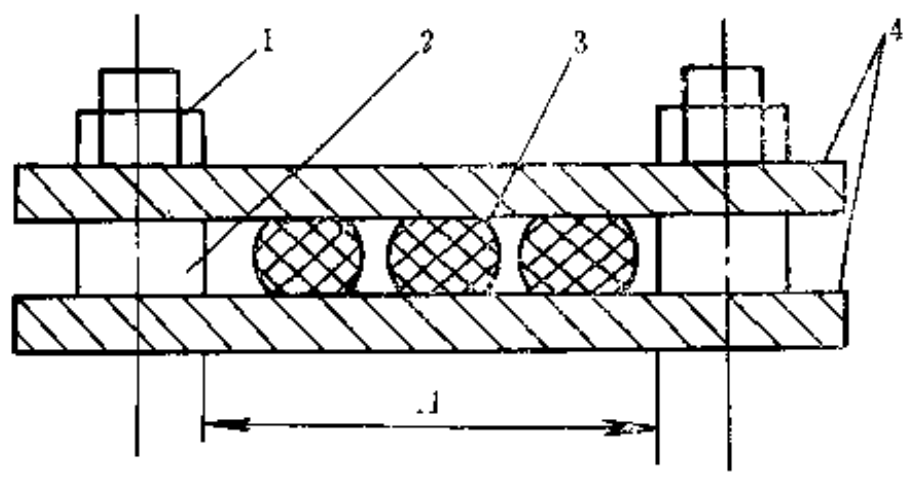


图 1-1-97

1—螺丝帽；2—环形限位器；3—试样；4—上、下压缩板

A—两环形限位器之间的最大距离

1．试验设备

根据橡塑微孔材料在受压下抗变形的特性，采用恒定压缩变形试验方法，其夹具结构如图1-1-97所示。

上下夹板宽25±1mm，厚10mm以上，压缩试样部位的A长100±1mm.夹具表面光洁度为▽7.应镀铬抛光。环形限位器高度为5±0.02mm。

2．试样

（1）试样压缩率为50%，试样的长宽尺寸，用1/50mm游标卡尺测量。

（2）用1/100mm厚度计测量压缩前后试样高度，精确到0.01mm。测量压力为58^{+2}_{0}g，测足直径为$6+^{0.1}_{0.6}$mm。

（3）每组试样不少于三个，同一组试样的高度相差不应大于0.1mm，试样的长宽各为20±0.5mm，厚为10±0.3mm。

（4）成品可在微孔底跟部取试片，用砂轮及砂纸打磨后，在23±2℃下放置4小时再进行试验。

（5）试样编号，测高后放于夹具上，拧紧螺帽，使试样压缩到原高的50%，试样在夹具内应有足够的间隔距离，使在受压缩时间为72小时，到时取出试样，停放2小时，再测量其恢复后的高度。

3．结果表示

试样的压缩永久变形按下式计算。

$$K=\frac{H_0-H}{H_0}\times 100\%$$

式中 K——压缩永久变形，%；

H_0——试验前试样的高度，mm；

H——压缩试验后停放后试样高度，mm；

结果取三个试样的算术平均值为试验值。

（五）橡塑鞋微孔材料表观密度试验方法标准（GB4496—84）

本标准适用于橡塑鞋微孔材料视密度（单位体积微孔材料的质量）的测定。

1．试验条件

（1）在标准温度23±2℃下测定视密度每单位体积微孔材料的质量。

（2）试样在试验时的停放按GB2941—82"橡胶试样停放和试验的标准温度、湿度及时间"执行。

（3）试样硫化后与试验之间的停放时间不少于24小时。

2．试样制备

（1）先去掉表皮，表面应平整，无花纹，无损伤，无杂质，无缺陷。

（2）试样规格为长20±0.5mm，宽20±0.5mm，高10±0.3mm的立方体。

（3）为了避免试样侧面呈凹弧状，不能用裁刀裁取，而要用锋利的刀轻轻切取，因为用裁刀裁取的试片侧面会出现凹弧状（接触裁刀一面的面积较大，面接触垫板一面较小）。

3．视密度的结果表示

视密度ρ_s(g/cm³）按下列公式计算：

$$\rho_s=\frac{m}{V}$$

式中 m——试样的质量，g；

V——试样的体积，cm³。

取三个试样的算术平均值为试验值。

（六）胶鞋成鞋屈挠试验方法

传统的胶鞋测试都在通用测试设备上进行，因此与实际使用的相关性较差。XW-1A型半模拟试验机，是非破坏性的鞋类专用测试设备，适用于成鞋试验，XW-1A半模拟试验机的优点是比较接近于实际穿着。试验实践证明，XW-1A试验机从模拟角度而言其逼真程度超过现用的德墨西亚试验机，而且以整鞋为试样，其模拟性强，试验周期短，可考核配方工艺、结构、外底花纹设计等，为科研及检测提供有效参数，使胶鞋屈挠试验设备从通用仪器向专业设备过渡。

1．试验条件及操作步骤

（1）试验室温度23±2℃，屈挠角度为45°，屈挠频率为300次/min。

（2）调节试验机偏心距，使屈挠角度达到规定值。

（3）成鞋装上可折木楦，木楦应比胶鞋小半号。

（4）成鞋鞋底向上，夹紧在夹持器上，鞋底面的跖趾关节屈挠部位与夹持器活动轴重合。

（5）将屈挠次数选择开关调到需要位置，试验开始前将计数器调整到零，开鼓风机，然后开主机，把屈挠频率调节到规定值。

（6）按试验预定的屈挠次数自动停机后，观察屈挠次数及裂纹和沿条开胶状况，并测量裂纹长度。鞋的挠角应与试验时的挠角角度一致。

2．试验结果

（1）试验结果以屈挠次数或外底裂纹或围条开胶长度单位mm表示。

（2）每只鞋试样的试验结果应分别表示。

（七）传统胶鞋试验条件及试样制备

胶鞋传统测试除了检验胶鞋成品出厂是否达到国家标准规定的各项指标外，还要对产品质量提供有效依据，所以试验条件和试样的制备十分重要，现介绍如下。

（1）抽样　生产厂按每1～2天的产量为1批，成品抽样不得抽当天硫化罐第一罐硫化的胶鞋，以防温度不一致。

（2）测试　从每批胶鞋上裁取的各项标准试片所得的各项指标结果用来评定该批胶鞋产品的等级。

布面胶鞋常规测试项目分为胶鞋外底测试、拉伸强度、扯断伸长率、硬度、磨耗、屈挠（耐寒性试验）及围条附着力测试。

胶面胶鞋胶面部分测拉伸强度、扯断伸长率、硬度、漆膜伸长率、外底测定拉伸强度、扯断伸长率、硬度、磨耗及屈挠。

（3）试样取片及取值规定

① 成品试样在取样前的放置时间不应少于6小时。

② 试样取片方向，外底可顺纵向裁取。

③ 胶面胶鞋附着力试片取片部位，鞋为两腮，靴为两侧的纵向，各取一个试片，试片有效宽为10mm，长100～150mm。

④ 布面胶鞋测定其围条与鞋帮布之间附着力，规定在鞋的两腮各取一个试片，有效宽为10mm，长100～150mm（取值方法平均值）。

⑤ 胶面胶鞋漆膜伸长率取样，裁取试片长120～125mm，宽为10±0.2mm，厚为原成品厚度，并在试片上标上间距为100±0.5mm的两条标线。在撕去胶面上的布层时，不应影响表面漆膜（取值方法为平均值）。

⑥ 胶鞋外底与胶面性能测试一律采用6mm裁刀，性能数据取中值。

⑦ 胶鞋外底磨耗试片砂轮打磨后应在标准室温（23±2℃）下放置不少于2小时。

⑧ 试样的制备应按产品标准规定进行，表面粗糙的应进行打磨，先可在30号砂轮上粗磨，然后用60号砂轮修整表面，再裁取试片，磨耗试片长度不够时可顺外底纵向搭接。外底厚度较薄时磨耗试片可为2～3mm，取值允许偏差±10%。

⑨ 磨耗机砂轮的线速度为10～12m/s（可用直径为150mm的标准砂轮，电动机转速1400r/min）。

⑩ 胶鞋硬度和试片厚度如达不到要求时，可多层重叠，试验结果取中值。

⑪ 胶鞋耐寒系数（脆性温度）试样顺外底方向裁取，长度为50～100mm，宽为8～25mm的试片，宽为0.5±0.3mm，厚度为2±0.3mm的试片，取值允许偏差为±10%。

⑫ 胶鞋外底屈挠试验按任意抽样方法，男鞋从25号以上，女鞋从23号以上取样。沿试验外底前掌的全宽裁取垂直于弯曲处跖趾部位的试片一个，其长度不小于130mm，带海绵内底或硬中底一起屈挠。

（黄群俊）

主要参考文献

〔1〕 李士忠编，《胶鞋制造》，251～266页，化学工业出版社，1980年。
〔2〕 上海市皮革制品公司编，《上海皮革制品》，8页，上海文化出版社，1981年。
〔3〕 王元皋等编，《制鞋工业译文选》，25页，轻工业出版社，1982年。
〔4〕 钱知勉　朱昌辉著，《塑料助剂手册》，63页，277页，上海科学技术文献出版社，1985年。
〔5〕 金关泰　金日光　汤宗汤　陈耀庭编，《热塑性弹性体》，532页，化学工业出版社，1985年。
〔6〕 方禹声　朱吕民等编，《聚氨酯泡沫塑料》，化学工业出版社，1984年。
〔7〕 山西化工研究所编，《聚氨酯弹性体》，化学工业出版社，1985年。
〔8〕 成都科学技术大学编，《塑料成型工艺学》，轻工业出版社，1983年。
〔9〕 北京化工学院　华南工学院合编，《塑料机械设计》，轻工业出版社，1984年。
〔10〕 丁浩主编，《塑料加工基础》，上海科学技术出版社，1983年。
〔11〕 吴培熙　张留城编，《聚合物共混改性原理及工艺》，轻工业出版社，1984年。
〔12〕 宋铭柱　徐鸿生著，《塑料成型加工工艺》，16～17页，1983年。
〔13〕 李瑞旗等著，胶鞋结构设计，49页，178页，上海市胶鞋研究所，1984年。
〔14〕 甘树宝　曹桃秀，胶鞋工业，4，5（1984）。
〔15〕 张越海，胶鞋工业，1，11（1985）。
〔16〕 王文彬　郝明良，特种橡胶制品，4，42（1980）。
〔17〕 屯湘全，天津橡胶，1，71～90（1985）。
〔18〕 徐殿梁，橡胶工业，4，18～21（1984）。
〔19〕 〔苏〕A.C.什瓦尔茨　E.Φ.康德季科夫编著，张增音　刘渺芬　陈兰芬译，《制鞋新材料》，轻工业出版社，1983年。
〔20〕 〔苏〕B.B.拉普申编，林师沛译，《热塑性塑料注塑原理》，轻工业出版社，1983年。
〔21〕 （美）B.M.沃克编，朱绍忠　梁源修　贺云翠译，《热塑性弹性体手册》，化学工业出版社，1984年。
〔22〕 Colin W.Evans, Developments in Rubber and Rubber Composites——2, Applied Science Publisher Ltd 1983.
〔23〕 寺田元治　日本ゴム协会志，57，3，149～162（1984）。

第二章　医用橡胶制品

第一节　概　　论

一、医用橡胶制品的发展

医用橡胶制品在医学领域的应用具有悠久的历史，早在19世纪天然橡胶已用于制作导管、外科手套、水褥等医疗用品。随着合成橡胶的不断研究和应用开发，在人工器官、医疗用品和药物装置方面取得了巨大的进展，其使用场合也由体外应用延伸到体内长期植入，至今在人类的机体中已植入了数百万件医用级硅橡胶、医用聚氨酯等材料制成的人工器官或组织代用品。

（一）天然橡胶制品

我国医用天然橡胶制品的生产已有近40年的历史，至今仍然是应用最广泛的医疗用品，但是由于天然橡胶中含有蛋白质等杂质，加之胶料中的配合剂有的含有对组织产生不良影响的成分，同时天然橡胶也不耐生物老化，故一般只用于体外制品。

将天然橡胶制成符合体内（短期）应用的方法有三种。

（1）纯化　通过多次高速离心除去天然橡胶中的杂质，然后采用不加硫化剂的辐射硫化工艺，以制得符合体内应用的制品，这种方法成本较高，目前不能大量推广。

（2）表面改性　在天然橡胶表面加涂层，使适合于医用，涂硅导尿管为一典型例子。美国Dow Corning公司在普通胶乳导尿管表面涂上Q_7-2630、Q_7-2640等硅橡胶分散液，使对尿道产生的感染和刺激反应减至最小，减少了膀胱三角炎及尿道口炎的发生，很受患者欢迎。其生物学试验的比较结果如表1-2-1。

表 1-2-1　涂硅导尿管与胶乳导尿管的生物学性能对比

试验内容	涂硅导尿管	乳胶导尿管	试验内容	涂硅导尿管	乳胶导尿管
细胞培养	通过	不通过	短期使用	优	较好
U·S·P.class Ⅵ试验	通过	通　过	长期使用	优	不良
热原试验	通过	通　过			

（3）表面生物化　如天然橡胶表面结合肝素、明胶等天然物质，可以改善其抗凝血性和组织相容性。

（二）硅橡胶制品

自1965年我国应用国产硅橡胶制成的人工心脏球型二尖瓣临床应用成功后，20年来硅橡胶材料及制品研究和生产在我国获得了很大的发展，据1982年国家科委组织的调查表明，已有近百种医用硅橡胶制品用于各科临床场合。医用硅橡胶胶种也由热硫化硅橡胶发展到室温硫化硅橡胶（包括胶粘剂），近年来还大力发展加成硫化型硅橡胶。美国Dow Corning公司已发展了10余种牌号的医用级加成硫化型硅橡胶，据称有取代过氧化物硫化的趋势，这是因为

其具有硫化过程无副产物放出、不需二段硫化等优点，我国也已合成了医用级加成型硅橡胶，并成功地制成了人工乳房、人工硬脑膜等制品（见表1-2-2）。

表 1-2-2 国产部分医用硅橡胶制品

脑外科	脑积水引流装置、人工硬脑膜、人工头盖骨
胸外科	心脏球瓣、生物瓣缝合环、起搏器罩、心肺机泵管、负压引流装置
整形外科	人工乳房、人工鼻、耳、下颌、人工睾丸、注射型硅橡胶、颌面膺复材料、医用胶粘剂
骨科	人工掌指关节、人工肌腱
泌尿科	人工阴茎、各种导尿管、动静脉瘘管、各种腹膜透析管
妇产科	阴道避孕环、宫内节育器、胎儿吸引器、月经杯、输卵管扎带
五官科	青光眼引流阀、耳咽通气管、视网膜剥离环扎带、人工喉、人工晶体、活动义眼座
消化科	胆道引流管、肝腹水引流管、内堵肠瘘片
口腔科	印模材料、托牙软衬垫
一般治疗	各种手术用输液和输血用导管、插管及引流管

（三）聚氨酯制品

人工心脏和聚合物抗凝血机制的研究促进了医用聚氨酯的研究和发展。人工心脏最早采用天然橡胶和硅橡胶，1967年Ethicon公司发明了医用聚醚型聚氨酯弹性体，商品名为Biomer。同年Arco公司推出了聚醚聚氨酯和聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物Arcothane 51，这二种聚氨酯均用于抗凝血要求很高的人工心脏血泵和隔膜、辅助心脏、血管、涂层等。其主要品种见表1-2-3。由于医用聚氨酯优良的屈挠疲劳寿命和物理机械性能，以及优良的血液相容性和生理惰性，必将成为发展医用橡胶制品的优选材料。

表 1-2-3 商品化医用聚氨酯弹性体

牌号	生产厂商	应用
Biomer (R)	Ethicon Inc.	人工心脏及辅助装置、血管涂层等
Cardiothane (即 Arcothane 51)	Kontron Inc.	人工心脏及辅助装置、血管涂层等
Pellethane	Upjohn Chemical North Horen CT	人工心脏、心导管、血液透析器等
Tecoflex	Thermo Electron Corp.	心脏辅助装置（双组分）

（四）反式-1,4-聚异戊二烯制品

为一可取代石膏的新型固定材料，可制成有孔板材在加热下（60～80℃）软化定型，作为骨折、扭挫后的固定材料十分方便，国内已合成并加工成制品供临床使用。

（五）丁基橡胶与卤化丁基橡胶制品

这类橡胶大多用于医用瓶塞的制造，因为医用瓶塞要求满足多种要求，如最小的污染性、低的透气和透水性、耐蒸汽和大气老化性、耐化学药品性、耐穿刺性、密封性、安全性等，而丁基橡胶和卤化丁基橡胶在这些方面远远超过其它胶种。在瓶塞和一次即弃的注射器中有时也有有限地使用三元乙丙橡胶的。氯丁橡胶和丁腈橡胶在油剂型药物介质中使用性能较佳。当医用橡胶制品要求特别耐热时，也可选用硅橡胶和三元乙丙橡胶。

二、医用橡胶制品分类

医用橡胶制品可以按照加工方法分类，如模压制品、压出制品、压延制品、胶乳制品、注压制品等。从医用橡胶制品的生物安全性出发，分为体外与体内二大类比较合适。体外医用橡胶制品包括间接和人体组织或血液接触的制品，以及间接和直接均不接触人体的制品；体内医用橡胶制品包括与组织或与血液接触（植入型、短期植入型、非植入型）的制品。人工器官、整形材料及组织修补材料，某些体内引流装置等均属长期植入型，因而对于生物相容性和耐生物老化性均有很高的要求。

三、医用橡胶制品的要求

体内和体外的医用橡胶制品由于具体的使用目的和条件不同，因而在物理、化学和生物学性能方面的要求也有所不同。但它们最基本的要求是相同的：不能给人体带来有害的影响；生产制造工艺尽可能简单；具备发挥制品功能的物理机械性能。例如用于人工心脏的血液泵，必须在10年中不出故障地连续进行4亿次往复搏动，并维持其弹性和强度；而药用瓶塞则必须耐针刺、耐介质、不污染或吸收药物；人工心肺机用的泵管则除了静态力学性能外，必须具备优异的动态屈挠疲劳性能等，否则会发生泵管破裂而造成患者死亡或残废。

作为体内医用橡胶材料的生物相容性要求满足下列条件：

① 化学惰性，不会与体液或血液作用而引起材料变性或变形；

② 不损伤邻近活组织；

③ 不致癌；

④ 不凝血和不溶血；

⑤ 不引起过敏反应或干扰肌体的免疫机制；

⑥ 不引起中毒和变态反应；

⑦ 不破坏电解质的平衡，不参与人体的新陈代谢；

⑧ 耐体内老化性良好，长期埋植体内后的物理机械性能损失较小；

⑨ 能经受高温或药物消毒而不变性。

现有的医用硅橡胶材料还没有完全达到以上各项要求。

医用橡胶无论是天然橡胶还是硅橡胶、聚氨酯等合成橡胶，当加工成制品短期或长期用于人体时往往会发生各种生物反应，其原因有以下几点。

① 由于天然橡胶或合成橡胶中存在各种低分子物或聚合中间产物。

② 由于胶料配合时加入各种配合剂（填料、交联剂、催化剂、增塑剂、热稳定剂、抑制剂、显影剂等），这些配合剂本身或在加工中的分解产物会引起组织反应。

③ 生产环境的污染，包括加工时混入的杂质，尤其是制品表面的有机体杂质（毛发、皮肤屑、纤维等）。

体内植入制品（与组织或血液接触）一般应在100级❶的净化室或净化操作台制作，各种短期用于人体的导管和制品应在10000级❷净化环境制作。消毒有时也会造成污染，如用环氧乙烷气体消毒的医用橡胶制品，其气体吸附量必须符合规定值。

---

❶ 100级净化室即净化后的1ft³（0.0283m³）空气中大于0.3μm尘埃数不超过100粒。

❷ 10000级净化室为净化后的1ft³（0.0283m³）空气中大于0.3μm尘埃数不超过10000粒。

与安全性有关的化学性能测试，包括聚合物中残留的单体量测定、催化剂和硫化剂残留量测定、溶出物试验、耐消毒性能测定、微量金属杂质含量测定、耐体内老化性能测定等。

天然橡胶尽管物理机械性能良好，但未经纯化的天然橡胶含有蛋白质、多糖类等杂质，会对组织产生刺激作用，不能久置。硅橡胶聚合时残留的D_3、D_4等单体、残留的催化剂或硫化剂分解物也会产生组织反应，聚氨酯中残留单体二异氰酸酯对粘膜有刺激性，动物实验中可见呼吸器官表面细胞蛋白质变性、凝固和坏死。对于这些单体和杂质的含量及毒性程度尚未精确规定，但正在着手进行这方面的工作。1986年卫生部中国药品生物制品检定所组织制订的医用甲基乙烯基热硫化硅橡胶标准（草案）中规定，硅橡胶生胶应达到的各项技术要求如表1-2-4。

表 1-2-4 硅橡胶生胶应达到的技术要求

项目名称	技术要求
外观	清晰透明，无可见杂质
溶解性	甲苯中全溶
挥发分(150℃×3h)，%	≤1.5
乙烯基含量(以摩尔计算)，%	0.07～0.22
分子量，万	40～70

硅橡胶硫化胶要进行溶出物试验，其技术指标应达到的要求如表1-2-5。

表 1-2-5 硅橡胶硫化胶溶出物试验的技术指标

项目名称	技术要求	项目名称	技术要求
外观	清晰透明	铵离子(NH_4^+)，%	<0.00025
pH变化量	<1.5	$KMnO_4$消耗量，mg/L	<20
蒸发残留物，mg/L	<50	紫外吸收光谱200～220nm	<0.3
氯离子(Cl^-)，%	<0.00025	重金属，ppm	<1

硅橡胶硫化胶中五种金属元素含量和重金属总含量应达到的技术要求如表1-2-6。

表 1-2-6 硅橡胶硫化胶中五种金属元素含量和重金属总含量的技术要求

项目名称	技术要求	项目名称	技术要求
铅(Pb)，ppm	<5	铬(Cr)，ppm	<10
镉(Cd)，ppm	<5	铁(Fe)，ppm	<30
砷(As)，ppm	<5	重金属总含量，ppm	<25

美国Dow Corning公司对医用级胶料均规定24种主要是金属元素的限量，这24种微量杂质为：Al、Sb、As、Be、Bi、Ca、Cr、Co、Cu、Ge、Fe、Pb、Mg、Mn、Mo、Ni、Ag、Na、Sn、Ti、V、Zn、Zr、P。

P最高限量为50ppm，Al最高限量为100ppm，其它每种微量元素的最高限量为10ppm。但是这些指标不是作为标准中的必测项目，只是当含量超过最高限量时，去查找发现生产过

程中的异常问题。当然，微量金属元素超过一定浓度后就会破坏机体正常的生理功能，带来各种有害反应，尤其是重金属元素在体内积累后会破坏酶的功能，因此要规定其限量。硅橡胶标准中制订的金属元素和重金属总含量的要求系根据国际标准化组织制定的标准ISO/DIS 5834/1-2、美国药典（USP XX版）和日本医用塑料协会制定的金属含量要求而确定的。浸出液试验的各项技术指标系根据美国药典二十版有关塑料容器规定，以及日本、联邦德国的注射器和药瓶用橡胶塞而制定，其它医用橡胶也可参照实行。

医用硅橡胶的物理机械性能在ASTM F604—78标准中只规定硬度、拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率、压缩变形等。我国卫生部中国药品生物制品检定所硅橡胶标准中增加了永久变形及100%定伸应力。动态屈挠疲劳性能对于许多制品是至关重要的，如人工掌指关节在这方面的性能有了突破，应用高性能（H.P.）硅橡胶制作的指关节（1975年），其屈挠寿命达到6亿次，比原来提高了4倍，撕裂强度也提高了4倍，达到5.5kN/m。此外，一种专门设计称作为Hexsyn的α-烯烃弹性体，在经过2亿次屈挠后仍不破坏，目前正用于血液泵、人工关节等处。

医用橡胶及制品应用中最主要的是生物安全性，美国、日本、英国、澳大利亚等许多国家都对医用高分子材料和制品进行统一管理，新材料和制品在临床使用和生产前都要进行严格审批。我国卫生部的医用硅橡胶及口腔材料质量标准作为医用高分子材料的代表，于1983年组织力量开始制订生物试验标准。要达到生物学试验的要求，必须改变用工业橡胶来加工制造体内植入制品的做法，如在美国和苏联（1977年）均拟订了医用级纯净硅橡胶的合成方法和制造工艺，这些医用级硅橡胶几乎不残留催化剂和稳定剂，有专门合成装置进行生产，在聚合物中尽可能除去游离单体如环硅氧烷（D_3、D_4）等，可以用气相-液相色谱法来测定这些环体，其总含量在1～2%之间。通过消光系数、光散射系数、色度等光学性能从一个侧面来反映硅橡胶的生胶纯度。

生物学评价试验主要是指毒理学评价试验，常用的实验动物有小白鼠、大白鼠、豚鼠、家兔、狗等，有时也用细胞、细菌或离体动物的组织器官。动物一般要用纯种动物。毒理学评价试验一般分为急性、亚急性和慢性试验以及遗传毒性试验（包括致癌、致畸、致突变、细胞培养试验），遗传毒性试验对于长期植入人体的人工器官或埋植件是必不可少的生物学试验项目。

四、医用橡胶及制品的生物学评价

关于医用高分子材料和制品安全性的生物学评价起始于60年代美国NIH(National Institute of Health）的一项人工心脏材料研究，随着医学、生物学和生物医学工程的发展，人工器官、药物缓释装置、各种医用制品和导管日益广泛应用，人类体内已埋植了数百万件高分子材料植入件，使各国对医用高分子材料和制品的生物学评价试验均进行了积极的研究。但由于对材料与组织或血液接触界面的复杂反应及相互作用机理的了解不够，以及由于体外模拟试验、动物模型、生物学测试方法的不同，使世界各国制订的评价指标和方法不尽相同。澳大利亚于1972年制定的外科植入物塑料标准中生物学评价试验包括动物试验、病理学观察、组织培养、同位素研究、细菌学试验、过敏试验、热原试验、血栓形成试验、溶血试验、致癌试验，美国Dow Corning公司对医用级硅橡胶所做的生物学试验包括：细胞培养试验（直接接触）、溶血试验（直接接触）、热原试验（浸出液）、皮下刺激试验（浸出液）、系统注射试验即全身毒性试验（浸出液）、肌内埋植试验（兔子：3天、10天、30天、90天）、长期埋

入试验（狗：2年）。美国国立心肺和血液研究所1980年报告中认为生物学试验应分为两步。

水平Ⅰ：细胞培养试验（琼脂覆盖法、材料和浸出液）、皮下刺激试验、细胞生长抑制试验

水平Ⅱ：包括溶血试验、肌肉埋植试验、游离兔心试验、全身毒性试验、过敏试验、体外致突变试验（Ames法）以及致畸、致癌试验等

1982年美国材料试验学会（ASTM）F-4委员会制订了"医用材料和装置选择的一般生物学试验实施标准"（见表1-2-7），强调要根据材料或制品的使用目的来确定生物学试验项

表 1-2-7 医用装置生物学试验的实施标准

			细胞培养试验	皮肤刺激试验	肌肉埋植试验	血液相容性试验	溶血试验	致癌试验	长期植入试验	口腔粘膜刺激试验	全身急性毒性试验	皮下注射(刺激)试验	过敏试验	致突变试验	热原试验
体外用	接触体表			×									×		
	接触损伤体表		×	×							×	×	×		
半体内用	导入体内与体腔接触									×			×		
	导入体内与组织体液接触	手术期间	×							×	×	×			×
		短期(<30天)	×		×					×	×	×			×
		长期(>30天)	×		×					×	×	×	×		×
	导入体内与血液接触	间接接触	×		×	×	×				×	×	×		×
		直接短期(<24小时)	×		×	×	×				×	×	×		×
		直接长期	×		×	×	×				×	×	×		×
体内用	与骨接触		×					×	×		×	×	×	×	×
	与组织接触		×		×			×	×		×	×	×	×	×
	与血液接触		×		×	×	×	×	×		×	×	×	×	×

目。

其中一些试验方法目前尚处于研究选择阶段，如细胞培养试验、血液相容性试验，致突变试验方法较多，往往要同时做几种方法互补，以提高其分辨率。

（1）细胞培养试验　有琼脂覆盖法、琼脂扩散法、分子滤过法、同位素Cr^{51}释放法等，试验可用材料直接接触或测浸出液。对各种方法的差异和关系正在研究中。

（2）血液相容性试验　主要指标是溶血试验和血栓形成试验，其试验方法和测试指标尚未统一，由Hoffman汇总的生物材料的血液相容性评价方法如下。

体外试验：

① 全血和血浆凝固时间（凝血因子消耗、各种试验盒、Lee-White法、纤维蛋白肽形成）；

② 表面能（临界表面张力、表面变化）；

③ 蛋白质吸附（纤维蛋白原、γ-球蛋白、白蛋白、血红素）；

④ 血小板粘附（玻璃球试验、旋转盘、各种试验盒）；

⑤ 溶血（流动盒）。

半体内试验：

① 急性；

② 慢性。

体内试验：

① 急性；

② 慢性。

实验动物：

狗、山羊、兔。

为了适应医药卫生事业的发展，推动医用高分子材料及制品的发展与提高，切实保证临床应用的安全性，必须研究制订我国医用高分子材料及制品的质量标准，并开展检定工作。

我国已研制应用的有60多种医用高分子材料计200多种制品，大多数缺乏生物性能的质量检测。1986年通过的"短期（<30天）与组织或血液接触的医用热硫化甲基乙烯基硅橡胶标准"中规定，对硅橡胶硫化胶必须进行9项试验（其中包括生物相容性试验）。

（1）细胞培养毒性试验　无细胞病变

（2）急性全身毒性试验　无毒

（3）皮内刺激试验　无刺激

（4）粘膜刺激试验　无刺激　（包括眼结膜和口腔粘膜刺激试验）

（5）热原试验　无

（6）过敏试验　阴性

（7）短期肌肉埋植试验　无组织损伤（7、30、60和90天）

（8）溶血试验　<5%

（9）血液相容性试验

（一）分类

按生物相容性要求不同，可将生物医用材料和制品进行如下分类。

1. 不直接和人体接触

（1）间接和直接都不接触　如分析血样容器、培养用具。

（2）间接与人体接触

① 和固体药物接触，如薄片包装塑料。

② 和气体接触，如氧气袋。

③ 和液体药物接触，如输液袋、注射器。

④ 和血液接触，如输血袋。

2. 直接和人体接触

（1）与组织接触

① 连体体外　分外表面和内表面。外表面如高分子绷带、颌面膺复材料；内表面如导尿管、阴道避孕环、义齿等。

② 体内使用或植入　如人工乳房、人工胆道。

（2）与血液接触

① 体外输血循环　如人工肾、人工肺。

② 体内与循环血液直接接触　短期使用如心导管、动静脉导管。长期使用如人工心脏瓣膜、人工血管。

③ 药物降解吸收材料和制品　如高分子的抗血栓剂，可吸收缝线等。

（二）检验

可根据材料及制品的不同生物相容性要求，按规定的生物学测试项目检验。

1. 急性毒性及筛选材料直接提取物

（1）细胞培养试验　琼脂覆盖法、Cr^{51}释放法

（2）溶血试验（兔血）

（3）短期肌肉植入（兔）

（4）细胞培养试验

（5）溶血试验（兔）

（6）皮内试验（兔）

（7）全身毒性试验（鼠）

（8）热原试验

（9）经口半致死剂量

（10）吸收试验

2. 亚急性毒性试验

（1）骨肉植入（半年）

（2）豚鼠敏感性

（3）30天全身毒性

（4）皮肤毒性

（5）皮下植入（鼠几周）

3. 长期毒性试验

（1）长期种植试验　分为肌肉、皮下、骨内

4. 三致试验（致畸变、致突变、致癌）

（1）Ames试验（致突变试验之一）

（2）致畸变试验

（3）其它　如姐妹染色体单体互换（SCE）、染色体畸变、微核试验等

5. 血液相容性试验

分为体外、体内、及连体体外。

6. 其它项目

以美国Dow Corning公司对Silastic医用级硅橡胶的质量控制为例，可以看到，必须从原料分析、生产环境、生产过程、产品检验、消毒包装等方面，自始至终进行严格的质量控制，建立相应的检验方法和管理制度，才能通过规定的生物学试验。该公司医用级和工业级硅橡胶的区别如表1-2-8。

Dow Corning公司对医用硅橡胶材料本身及其浸出液均进行生物学试验，材料试验包括细胞培养、溶血试验、家兔埋植试验，对长期植入件，有的还对材料做动物体内老化试验，以反映材料与周围组织之间长期接触的相互作用，浸出液试验包括热原试验、皮下注射及全身注射试验及皮肤刺激试验。

（1）细胞培养试验　采用直接接触法，试片表面积为 $1cm^2$，用WI-38人胚肺细胞，该细胞繁殖快，对试验敏感。按经典方法将单层细胞置于培养基中，并取对照组然后将消毒后的材料置入，在37℃浓度为5%的CO_2培养箱中培养24小时后取出染色，在光学显微镜下观察细胞繁殖和分裂变化情况，合格产品应具有无细胞病变的结果。

（2）系统注射试验（急性全身毒性试验）　系根据美国药典XX版Class Ⅵ的要求，将材料的浸出液（萃取液）注入试验动物（小鼠）的腹膜内或静脉中，以观察材料中萃取物对生

表 1-2-8 美国Dow Corning公司医用级和工业级硅橡胶的区别

医用级	工业级
1 非常清洁的生产环境(100级至10000级)、对操作人员亦有严格的清洁要求	1. 一般的生产环境
2 专用聚合物及原料，分析合格进入下道工序	2. 一般的聚合物
3. 配方控制，既定配方不得更改，要符合医用要求	3. 根据物理性能要求可以调整配方
4. 材料和产品均完全遵照GMP和GLP规范，产品得到FDA的批准	4. 无此要求
5. 材料生产过程中要进行批量跟踪，有严格检验制度	5. 无此要求
6. 每批产品都要进行测试	6. 抽样测试
7. 混炼胶料均要经过200～300目筛网过筛	7. 无此要求
8. 每批材料取样1.5kg保留5年待查	8. 无此要求
9. 进行生物学试验	9. 无此要求
10. 出厂产品经严格消毒	10. 无此要求

物全身的毒性反应。如表1-2-9。

表 1-2-9 系统注射试验

浸出液介质	1kg体重注射量	注射部位
氯化钠生理盐水	50 ml	静脉
1～20%乙醇的生理盐水	50 ml	静脉
聚乙二醇-400(用6倍生理盐水稀释)	8g	腹膜
纯芝麻油	50 ml	腹膜

（3）皮下注射试验　用材料的浸出液注入兔子皮下，与对照部位比较，应无红肿、发炎、溃烂等。

选取四批兔子，每批5只，剃除脊背上的毛，在脊柱一侧注射五个点，每个点注射量为0.2ml，另一侧取对照物注射，观察24、48和72小时注射部位的变化情况，是否红肿、发炎或溃烂等。

（4）热原试验　将材料的生理盐水萃取液注入兔耳边缘的静脉部位，按10ml/kg体重的量注入萃取液，观察动物体温升高的情况，如体温（肛门测量）升高不超过0.6℃或5只兔子的体温上升总和不超过23℃者，即无热原存在。

（5）肌肉埋植试验　这是一项评价材料直接与组织接触、材料或材料降解物与组织反应的试验。试样规格：φ1mm，长1.5mm圆条。对照材料为高密度聚乙烯，埋植部位为试验动物兔子脊柱两侧的肌肉层。分期（3、10、30、90天）取出材料及周围组织，观察植入材料稳定性，及植入物周围组织的变化，并解剖试验动物观察植入材料对主要器官（心、肺、肝、肾等）的影响，以评价材料的生物相容性。

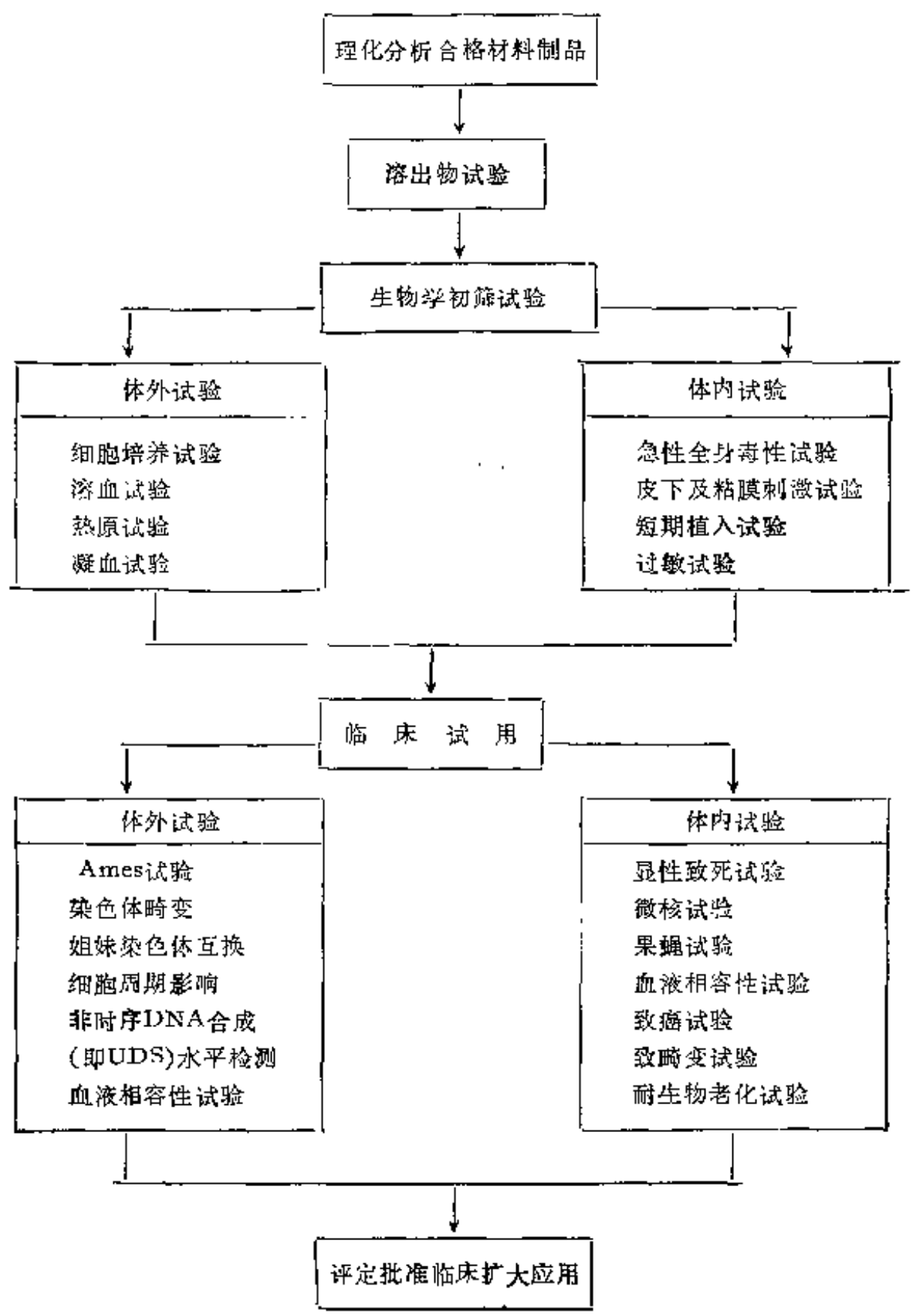
（6）皮肤刺激试验　皮肤刺激试验也称皮肤过敏试验，方法是将材料或材料的浸出液直接与试验动物（兔子或豚鼠）背部皮肤接触，按美国药典规定分期观察评价，并与对照材料一侧比较，合格者应无皮肤刺激反应。

（7）溶血试验　直接接触法，根据ASTM公布的F756—46规定进行。材料的溶血程度应小于5%，医用硅橡胶一般均小于1%。

为了筛选新型的医用橡胶或配方，减少不必要的工作，缩短研究的生产周期，必须确定科学的生物学评价程序，根据使用要求的不同，材料及制品的生物学评价项目及程序也应有所不同。对于新型材料的筛选应该在理化分析符合要求的基础上进行。生物学试验采用从一

般到复杂分级淘汰的方法。

卫生部于1983年批发了"食品安全性毒理学评价程序（试行）"，其中包括塑料食品包装材料，1982年美国ASTM F748-82公布了对材料和装置筛选的生物学试验方法与检查项目。一般推荐以下程序进行筛选，根据使用要求确定生物学试验项目。



总之，医用橡胶安全性的生物学评价是一项十分复杂的问题，因为活体外的试验方法很难与材料在活体内的环境取得完全一致的结果，医用橡胶在体内还会受到酶或游离基等体内化学物质的影响而发生有害的结构变化，因此在用于人体特别是准备长期埋植体内之前，通过系统而科学的生物学试验来筛选医用材料，排除对人体潜在的毒性是十分必要的。

医用橡胶及制品的安全性评价，除了临床试用和临床扩大应用前要对材料和制品的理化性能和生物学试验进行评定外，在临床试用和临床扩大应用期间，还要就材料和制品的安全性对病员进行考查和定期随访，才能得出安全有效的结论。

（李佐邦）

第二节　体外医用橡胶制品

随着工农业生产的向前推进，我国医疗卫生保健事业也不断发展，医用橡胶制品出现了日新月异的进展。现在无论外科、内科、麻醉科、泌尿科、放射科、妇产科、小儿科等都使用橡胶医疗制品，药物用的密封包装材料也离不开橡胶配件，畜牧业使用的兽医橡胶制品为数也不少，许多新品种还在不断地涌现，因此可以说，医用橡胶制品在整个橡胶制品工业中已占有一定的比重。

体外医用橡胶制品的特点是外形较小，质量要求较高，类别较多。这类产品还比较年轻，以前以仿照国外为主，因此很多产品的结构、型号和规格尺寸等，是否完全适合我国人民体型的要求，有待于进一步作调查研究。

广义地说，体外医用橡胶制品包括三大方面：第一是供医疗及护理用的橡胶件，例如各种体外用的导管和气垫、热水袋等；第二是供制药工业上密封包装用的胶塞；第三是供发展畜牧业用的兽医橡胶制品，如改良牲畜品种用的人工采精器。医用橡胶制品的共同性能要求是质地纯净，对人体组织的影响尽可能少，与被封装药品相容，没有在迁移时能够影响药品指标的物质存在，有些制品还得具有鲜艳的色泽，以利于辨识。

一、分　　类

体外医用橡胶制品品种繁多，有的单独使用，有的作为零件配套辅助使用，按用途可分下列十类。

1．内脏器械类

包括双腔支气管导管、十二指肠管、双气囊三腔管、输氧管、双腔胃肠导管、单腔肠导管、洗胃器、鼻饲器、食道细胞采取器、胃细胞采取器、肺导管、胃冲洗管、腹腔双套引流管、排脓管、腹水回流管、痔科止血管等。

2．泌尿科器械类

包括普通导尿管、开花留置导尿管、止血导尿管、弯头导尿管、菌状头导尿管、腹膜透析管、膀胱再生支架、依赖兴假体、双囊三腔导尿管、抗菌素导尿管、单囊三腔冲洗管等。

3．五官科器械类

包括洗耳球、洗牙球、耳用鼓气球、齿科平板、齿科薄片、齿科皮碗、鼻夹、鼻泪管、食道测压管、上颌窦止血气囊、鼻腔止血气囊等。

4．小儿科器械类

包括小儿胃液管、早产儿鼻饲管、小儿加压灌肠管、新生儿气管导管、婴儿麻醉面罩、新生儿麻醉气囊等。

5．妇产科器械类

包括阴道洗涤器、子宫造影导管、子宫托、产科气垫、胎儿吸出器、吸奶器、两用吸奶器、妇用卫生杯、避孕环、宫颈帽、流产管等。

6．麻醉手术器械类

包括气管导管、有囊气管导管、钢丝弹簧气管导管、气管导管套囊、可变形面罩、麻醉呼吸气囊、空气导管、气管切开套管套囊、头带、简易呼吸器球、体外循环管、T形胆囊总胆引流管、新陈代谢口罩、吸痰管、螺纹管等。

7．护理用品类

包括气垫、血压计袋、球、管、止血表袋、哮喘喷雾器、冰袋、冰帽、人工肛门袋、人工肛门圈、人工肛门塞、耳塞、腰侧尿袋、男女集尿袋、灌肠器、肛门管、X光铅手套、X光铅围裙、铅板、洗疮球、梨形球、无盖大便盆、橡皮膏、保健圈、保健鞋、穴位吸引器、冰囊等。

8．其它医疗制品

包括双连鼓气球，单式鼓气球、医用贮气袋、听诊管、各种输液管、各种滴液管、木珠止血带、二小时呼吸气囊、人工呼吸器胸胛、折页式呼吸囊、心电图球、肺功能咬口、新陈咬口、打诊锤头、胃肠减压球、吸入器囊、医用橡皮布、静脉输液针管、医用硅橡胶管等。

9．医药包装配件类

包括抗生素瓶塞、大输液胶塞、眼药水塞、可的松眼药水塞、疫苗塞、输血塞、血浆塞、滤血网塞、肝素瓶塞、喷雾剂密封垫片、六神丸瓶塞、鱼肝油滴管、气喘瓶塞、真空切口胶塞等。

10．兽医器械类

包括兽用胃导管、兽用导尿管、水剂投药管、药剂投药器，兽用灌药瓶、马用灌肠器、兽用静脉注射导管、马用输精管、猪用输精管、牛胚胎移植采卵器、牛用人工采精器（假阴道外壳、假阴道内胎、胶皮圈、保护套）、羊用人工采精器（假阴道外壳、假阴道内胎、羊带孔塞）、猪用人工采精器（假阴道外壳、假阴道内胎、漏斗）、马用人工采精器（假阴道内胎、马用集精杯、马带孔塞）等。

二、用途和规格

医用橡胶产品品种繁多，现按上列各类别选择几种主要产品加以说明，见表1-2-10。

表 1-2-10　主要医用橡胶产品规格与用途

产品名称	规格	用途
双腔支气管导管	分35、37及39号三种，有左插和右插两种型号	分侧肺功能测验及肺切除麻醉手术用
十二指肠管	分10、12、14、16、18号五种及银头、皮头和金属皮头三种型号，全长120cm	从鼻腔插至胃内经幽门进入十二指肠腔，引流吸出胃肠内液体及气体或灌输流质养料用
双气囊三腔管	分14、16、18号三种，全长100cm	压迫止住胃底食道静脉曲张破裂引起的大出血用
双腔肠导管	分14、16、18号三种，全长300cm	吸除肠腔内液体及气体引流出体外用
单腔肠导管	分16、18号两种，全长300cm	肠梗阻治疗用
洗胃器	分22、28号两种	加压洗涤胃内容物用
鼻饲器	分16、22号两种	从鼻腔插入作灌注饮料用
食道细胞采取器	分大、中、小号三种，有柱形、核形、葫芦形三种气囊型号	早期诊断食道癌发病患者，从口腔插至食道内病变部位，采取粘液及活体组织用作病理检查
导尿管	分8、10、12、14、16、18、20号等七种	尿道闭塞通导用

续表

产品名称	规格	用途
开花导尿管	分18、20、22、24、26、28号六种，全长43cm	耻骨上膀胱造瘘留置导尿引流用
止血导尿管	分14、16、18、20、22号五种	耻骨膀胱造瘘留置导尿引流及充液加压止血用
男女集尿袋	分男、女用两种	尿失禁病人及瘫痪病人排尿用
腰侧尿袋	男女通用	肠壁外翻的肠道膀胱皮肤造瘘排尿液用
洗耳球	分30、60、90ml三种	外耳道冲洗及咽鼓管阻塞通气治疗用
耳用鼓气球		咽鼓管阻塞通气及鼓室粘连治疗用
子宫造影导管	分双腔和三角形两种	子宫造影及输卵管通导用
早产儿鼻饲管	分5、6号两种，全长70cm	早产婴儿鼻饲养料用
气管导管	分14～42(双号) 十五种号	从口腔或鼻腔插至气管作麻醉、输氧等通气管道
T形胆瘘引流管	分16～24(双号)五种号	引流总胆管的胆汁用
气垫	分38、40、42.5cm三种	供外科或瘫痪病人垫褥用
哮喘喷雾器		支气管气喘、过敏性气喘及慢性肺气肿喷射药液用
灌肠器		灌肠通便时加压输液用
铅手套	分大号及小号两种	X线放射室工作人员防护用
木珠止血带	长95cm，外径1.3cm	压迫止住大动脉出血用
简易呼吸器	有纱布、无纱布或塑料薄膜覆盖	适用在缺氧情况下，对触电、溺水等各种原因引起的呼吸停止者作无环人工呼吸抢救
氧化锌橡皮膏		用于粘着敷料包扎创口等具有防水防腐蚀性能
硅橡胶管	内径0.5～30mm	用于人体腔室、泪管、鼻腔、腹腔、胆囊、静脉等部位作吸引、引流或作体外血液循环、输血、输液等
气管套管套囊	分1、2、3、4、5号五种	用于套置金属气管套管，从气管切开处插入作呼吸严重障碍抢救或作长时间辅助呼吸以及麻醉、输氧等
静脉输液硅橡胶针管	内径1mm，外径1.9mm，长300mm	用于小儿、成人的头皮或臂足等部位的静脉作注射药液
抗生素瓶塞	分油剂及粉针剂用两种	抗生素药物分装密封用
兽用人工采精器	分马、牛、猪、羊用等四种	人工采精选择优良品种

三、配方设计及要求

医疗及药剂密封包装用的橡胶制品，因要和各种药剂、人体组织及生物有机体相接触，并经常在高温、高压条件下或在各种有机消毒剂中进行消毒；有的还需在低温条件下进行长期贮藏，故对胶料的物理机械性能和化学性能要求较严。在选择原材料进行配方设计时大致需考虑下列几方面。

（1）在医疗制品中所用生胶需力求纯洁，目前所使用的大部分是国产天然橡胶，因其

烟熏味较淡，杂质也较少，国产颗粒胶或标准胶色泽也不深，故适宜于一般医疗制品用。至于合成橡胶如丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁基橡胶、硅橡胶等根据产品使用特性，综合生产工艺要求和经济核算方面考虑，亦可单独使用或适量掺用。例如大规格的兽用胃导管掺用丁苯橡胶；抗生素油剂瓶塞使用丁腈橡胶，其它的药剂瓶塞使用天然橡胶或丁基橡胶，接触人体内脏组织的产品则要选用硅橡胶等。至于胶乳方面目前大量应用国产天然离心胶乳，合成胶乳尚未大量采用。在选择胶种时还应注意添加助剂对医药用途的影响，如丁苯橡胶中有拉开粉，国产丁腈橡胶内加有防老剂D，天然胶乳中有五氯酚钠等，都不利于制造医用制品。

（2）接触人体组织用的导管要求有一定的弹性和柔软性，较好的动态性能和生物惰性，析出物越少越好；又因要多次消毒反复使用（这是我国的特点，国外先进国家都只用一次），故必须要耐热耐老化，并具有一定的强度。在着色剂方面，不能用水溶性的、醇溶性的、油溶性的及不能耐其它一切消毒剂的品种；也不宜采用含有可溶性铅、汞、钡、砷等的化合物作配合剂，直接法氧化锌是绝对不能用的。有的导管在治疗使用时需观察其插入的部位，因此必须放入适当的显影剂，使其在X射线的透视下能清楚地被观察出来。

（3）外科手术用的麻醉机橡胶配件，必须添加抗静电剂，否则在外科手术室操作时容易引起麻醉气体的爆炸事故，在国内外都发生过这类事故。

（4）凡接触口腔和鼻腔的导管或其它制品，不能配用苦味和特殊难闻、刺激内脏粘膜及容易引起皮肤过敏的原材料。

（5）塞类产品要有一定的弹性，针刺后仍能保持原有的封闭性和气密性，并且不能有橡皮屑掉下来。根据各接触药剂的特点，胶塞需耐水、耐油、耐药物及耐消毒灭菌处理。有的药剂需长期在低温条件下贮藏，则需考虑耐寒性。有的药剂直接注射在人体静脉内，则还需注意是否有溶血性。尤其是用在贮存血浆容器的胶塞，除要有较好的耐老化性能外，还应防止极微量的与血液起化学作用的物质存在。塞类产品的配合剂还需注意pH值的影响，否则会引起药物酸碱度变化。此外，这类产品表面不能有析出物，与被封装药品相容，没有在迁移时能够影响药品指标的物质存在，配合上应做到组分简单，硫化性能良好等。

（6）兽用人工采精器制品，所选择的原材料不应对精液有杀害作用，否则就会失去该产品的使用意义。

（7）各种配合剂应在酸、碱及药剂接触下不变质，不分解，不析离；少用或不用容易喷出制品表面的物质。

四、主要产品分论

（一）塞类

1. 质量要求

塞类产品主要系指医药密封包装用的配件，它们的主要要求为：

（1）不含有铅、汞、砷、钡等有毒的可溶性化合物；

（2）不与所装药剂起作用，破坏药剂的效价和影响药剂的澄明度；

（3）胶塞表面不能有喷出物，如游离硫、蜡和其它一切有机物质等；

（4）胶塞表面光滑，不得有裂缝、气泡和其它杂质异物存在，以免影响洗涤和造成消毒困难，表面有一定的润滑性，能在自动分装机上运行良好；

（5）胶塞应具有一定的弹性，按规定的针刺数穿刺后不掉屑，并仍能保持其原有的密封性。

2. 结构

医药密封包装用的橡胶瓶塞，其外形结构大致可分锥形、T形和翻边形三类，见图 1-2-1。

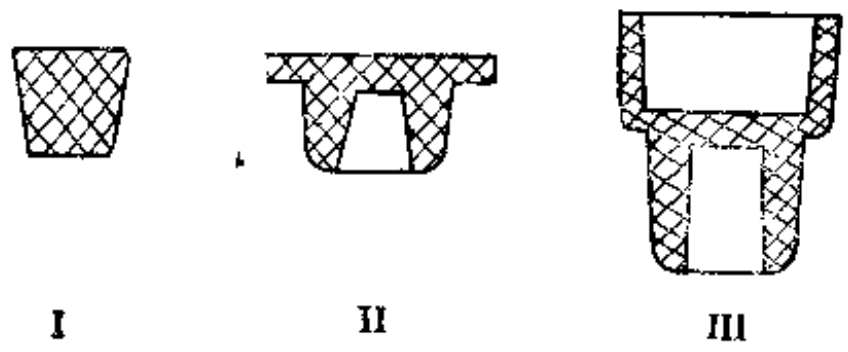


图 1-2-1 医药用橡胶瓶塞结构
I—锥形；II—T形；III—翻边形

3. 规格举例

我国的医药胶塞已订有全国统一型号和规格的抗生素瓶塞，见表1-2-11。

4. 胶料配方设计

根据各种医药胶塞的使用和制造工艺的要求，应在合理使用原材料的前提下设计配方。各种医药胶塞用的胶料配方设计要求简述如表1-2-12。

5. 配方举例

表 1-2-11 抗生素瓶塞规格尺寸 单位：mm

结构类型	外径 D		内径 d		总高 H		分高 h	
	尺寸	公差	尺寸	公差	尺寸	公差	尺寸	公差
A	ϕ19.5	+0.30 −0.10	ϕ13.0	+0.20 −0.30	8.3	+0.40 −0.20	2.8	+0.40 −0.20
B	ϕ19.5	+0.40 −0.20	ϕ13.0	+0.30 −0.20	8.5	+0.40 −0.20	2.8	+0.40 −0.20
C	ϕ19.5	+0.30 −0.20	ϕ13.0	+0.40 −0.10	9.0	+0.70 −0.30	3.0	+0.30 −0.10

表 1-2-12 各种医药胶塞配方设计要点

药塞类别	配方设计要点
抗生素塞(含冻针剂、片剂)	1. 生胶以天然橡胶、丁基橡胶为主，含胶率为50～60% 2. 用碳酸钙、陶土、四飞粉、滑石粉和白炭黑等为填料 3. 不用含蜡量较高的软化剂 4. 促进剂以M、D、DM并用较普遍，此外还用二硫代氨基甲酸锌或TMTD等超速促进剂 5. 硫黄用量以不超过2份为宜 6. 颜料一般用较稳定的无机颜料
油剂抗生素塞	1. 生胶一般采用丁腈橡胶，含胶率为55%左右 2. 硫黄用量宜低一些，以减少游离硫的析出 3. 硫化促进剂以M、DM并用较普遍
生物药品胶塞	1. 生胶以天然橡胶、硅橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶为主，含胶率一般较高 2. 填料最好为白炭黑 3. 采用低硫或无硫硫化体系 4. 一般不添加着色剂，氧化锌含量要尽量少
喷射药品胶塞	1. 生胶以丁腈橡胶、氯醚橡胶为主，含胶率为60%左右 2. 一般不用硫黄作硫化剂 3. 填料最好采用白炭黑 4. 一般不添加着色剂以免污染喷射药剂
输液胶塞	1. 生胶以天然橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶或丁基橡胶为主，含胶率为60%左右 2. 填料以碳酸钙、四飞粉、白炭黑为最普遍 3. 采用低硫或无硫硫化体系 4. 一般不加着色剂或加少量无机颜料

根据上述医药胶塞配方设计要点，举例如表1-2-13。

表 1-2-13 医药用橡胶瓶塞配方

原材料名称	抗生素塞	油剂青霉素塞	眼药水塞	滤血网塞	血 浆 塞
1号生片胶	100		100	100	
白绉片					100
丁腈生胶		100			
氧化锌	10	7.5	4	4	2
硫 黄	1.6	1.5	1.8	1.5	1
促进剂D	0.1			0.2	
促进剂M	0.4	0.4		0.7	
促进剂DM	0.3	0.5			
促进剂808			1.3		
促进剂TMTD					0.9
防老剂264			0.7		1
硬脂酸	2	1.5		1	0.5
硬脂酸钙			1	5	
凡士林	3	2			1
立德粉			25		
碳酸钙	46	35	62		
白炭黑				40	20
氧化铁红			2.5		
群青	2.3				
白油			2		
钛白粉				4	
邻苯二甲酸二丁酯		15			
白蜡		1.5			

6. 工艺简述

塞类产品工艺流程见图1-2-2。

（1）配合　医药用塞类产品一般均为白色或浅色，不允许混有外来杂质和存在配合剂结团或结晶等现象。因此除需对所用的各种配合剂进行干燥、过筛等加工外，还应清洗生胶或剥去其外包皮。为了防止硫黄因分散不匀而产生的硬粒和硬脂酸产生的污渍现象，可先将它们分别制成母炼胶。

（2）混炼　混炼时加药顺序与一般胶料工艺相同，所不同的是在填充剂倒入辊筒后，即加入适量的清水，加水时间最好是在填充剂倒入辊筒后的30～60秒，这时大部分粉剂还未混入，而生胶内已混有部分粉料，因此水加进去不会立即滑落。加水量宜为生胶重量的5～10%，夏天室温高，容易蒸发，应适当多些，冬天可适当减少。加水吃粉中途不开刀，待辊筒上无流动水液时方可开刀。辊温不宜太高，一般应在50℃以下。

（3）加水机理　医药用塞类产品基本上都采用模压硫化方法生产，而模压橡胶制品在硫化过程中最容易发生的质量通病是，产品表面出现气泡、裂纹或缺胶等现象。这主要由模型凹纹中的剩余空气、胶料内吸附的空气、水分蒸发的气体和软化剂的挥发气体以及硫化过程中分解出来的硫化氢等无法外逸的气体所造成的。因此在设计模具时往往用增开排气孔的方法来解决，但其缺点是：增加单耗，浪费胶料；增加因修剪排气孔胶条所需的工时；修剪后产品表面有刀痕，影响外观质量。

胶料加水的目的是使所加入的水在模压加热后变成蒸汽，并形成一定的蒸汽压。模型松压时蒸汽压就自动顶启上模，蒸汽很快外逸并将挥发气体和模具内的剩余空气也一起带出。因此，硫化后产品就不易产生气泡和裂纹。通过试验，沸点愈低的液体其效果愈好，如氨水、酒精等，但逸出时有难闻的气味，并且成本较高，所以还是用清水比较合适。

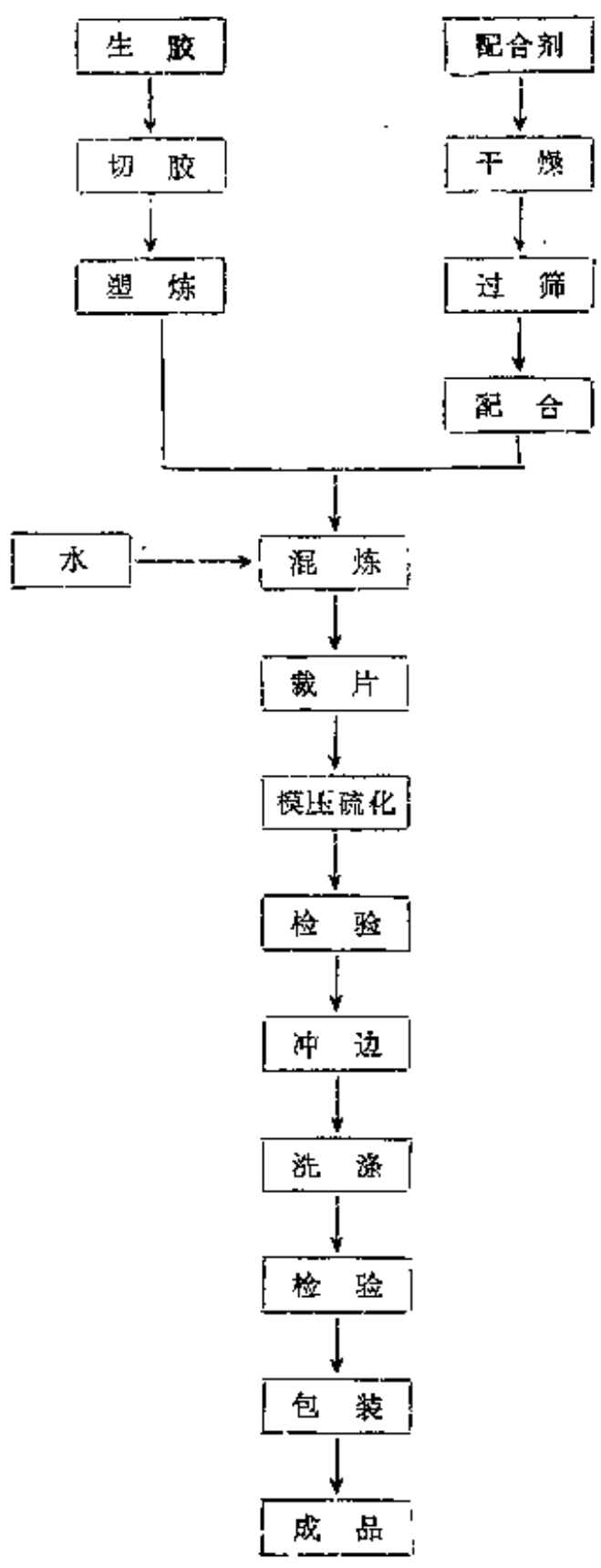


图 1-2-2 医药用橡胶瓶塞工艺流程

加水后的优点在于产品表面光洁，没有因剪割排气孔胶条留下的刀痕，节约胶料和工时，硫化后容易启模，能缩短硫化周期。

胶料加水后模压硫化时硫化速度增快，特别对高温（指电热加温）短时间硫化的产品，更为显著。其原因是不同的物质有不同的热导率，天然生胶的热导率为0.13W/(m·K)〔0.00032cal/(cm·s·K)〕，而水的热导率为0.70W/(m·K)〔0.0016cal/(cm·s·K)〕，水对硫化过程中热量的传递比生胶快5倍，所以加水胶料的硫化速度比不加水的要快。另外，水从液相变成汽相时，汽化热的扩散作用也是增加胶料硫化速度的因素之一。

模压制品胶料采用混炼加水，是符合多、快、好、省精神的，一般的实芯模压制品都可以采用，特别是形状小的制品，更值得推广，凡是蒸汽逸出所需的时间短于胶料受热开始硫化停止流动所需的时间，都可采用这一工艺。

（4）加水对配合剂的要求　实践证明，配合剂的水分含量要控制到指标要求，因为配合剂水分含量高和胶料混炼时加水是两回事，前者是配合剂对水分的吸收现象，即水分子已向配合剂分子内部扩散，混炼时容易结成粉块，不易分散。而后者因水与配合剂分子直接接触的时间较短，还不能扩散或渗透到配合剂分子的内部，通过机械滚轧，水被生胶分子和软化剂分子所隔离，仅能吸附在各配合剂分子和生胶分子之间，所以混炼时不妨碍配合剂在生胶中的均匀分散。模压硫化加热后，附着在胶料内的水分生成蒸汽，很快全部外逸，这是物理变化过程，不是化学变化过程，因此对制品硫化后的物理机械性能丝毫没有影响。

（5）胶料停放　加水后的胶料必须在混炼后立即裁剪，供模压硫化，停放时间不宜过长，一般不得超过48小时。热天停放时间更应缩短，否则水分大量蒸发，会失去加水的意义和作用。

（6）模压硫化　胶料放入模型后，即推入平板硫化机进行硫化。初压时不要一次就压到底。为了使模内胶料逐步受热软化，增加流动性，同时使胶料内水分受热汽化，初压需10～15秒（根据硫化温度高低而掌握）；加压的时间过短，部分水分来不及汽化，过长会造

成胶料表皮硫化使制品表面起皱。初压后立即松压，放汽（这时由于胶料内蒸汽压很大，上模会被蒸汽自动顶启）。放汽时间亦需随着温度高低而控制，温度高时，放汽时间应短，温度低时放汽时间应长。随着水蒸汽的排出，空气和挥发性气体也随着外逸，最后压紧硫化。

① 平板硫化机结构　硫化药塞用的平板硫化机一般可分为下列四种：a. 单机升降式油压单层平板硫化机；b. 组合式升降油压单机；c. 多层升降式液压平板硫化机；d. 多层折页式液压平板硫化机。其优缺点见表1-2-14。

表 1-2-14　几种平板硫化机的优缺点

类　　型	加热方法	硫化工艺	优　　点	缺　　点
单机升降式油压单层	电热	定模	温度高，硫化速度快，维修时不影响其它机台	工艺掌握困难，每台都装有控制箱，占地面积大
组合式升降油压单机	电热	定模	温度高，硫化速度快，多台只装一台控制箱	工艺掌握困难，维修时影响其它机台操作
多层升降式液压平板机	蒸汽	搬模	硫化时间长，操作工人有间歇性休息时间	劳动强度高，温度低硫化速度慢
折页式液压平板硫化机	蒸汽	定模	劳动强度低	温度低，硫化速度慢

② 模型结构　药塞模型一般均采用一模多孔，其模型大小视机台平板尺寸大小而定。模型结构分全封闭、半封闭和开放式三种（见图1-2-3）。所谓全封闭式，就是沿上下模合口处的四周开成一条凹凸形的槽，使硫化时余胶不能向外流出，可省去铲除余胶的工序，但是一定要采取胶料称量，定量用料。所谓半封闭式，就是上下模相对的两边开成凹凸槽，使余胶只能从两面流出，需两面铲除余胶，但可省却胶料称量，不过流余胶的时间比较慢些。所谓开放式是上下模不开凹凸的槽，余胶可从模型合口四面流出，胶料也不需称量，但是模型的四面都要铲余胶。总面言之，三种类型的模型各有优缺点。

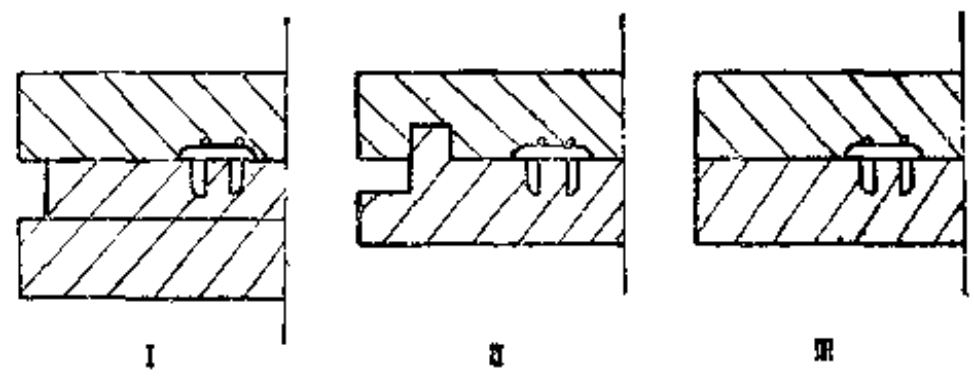


图 1-2-3　药塞模型结构
I—全封闭式，II—半封闭式，III—开放式

③ 模型处理和清洗　为了使模型保持一定的光洁度，不使其表面积垢，其表面可镀硬铬。镀过硬铬的模型，可用碱液处理；未镀硬铬的模型可用"0"号金钢砂布或硅砂在小型铣床上用橡皮管制成的工具擦洗。前者光亮度差些，但模型损耗率低；后者光亮度好而模型损耗率高。最好的方法是用氢氧化钠溶液电解处理或用超声波机清洗，既光亮又能减少模型损耗，不过设备投资较大。

④ 冲边清洗　目前冲边的方法，大致可分为单孔冲边、多孔冲边和整模冲边等三种。其专用机械有单孔冲边机、多孔冲边机和整模冲边机等。它们的优缺点比较见表1-2-15。

胶塞在冲边前先浸入肥皂水中，使表面润滑，以便装入冲模。冲下的胶塞漏入传动带上，并输送到清洗机，在机口用清水冲洗附着于胶塞表面的肥皂水，使机内的胶塞基本冲洗

表 1-2-15 几种冲边机的比较

名　　称	优　　点	缺　　点
单孔冲边机	结构简单，维修方便	1. 劳动强度高，容易发生手指工伤 2. 速度慢，产量低 3. 产品边沿容易产生毛丝
多孔冲边机	1. 劳动强度低，操作安全 2. 速度快，产量高	1. 结构复杂，维修不方便 2. 产品边沿容易产生毛丝
整模冲边机	1. 劳动强度低，操作安全 2. 速度快，产量高	必须掌握好温度及延时继电器，否则产品容易发粘

干净，胶塞经清洗后再由传动带输送至包装容器包装。检验人员就在传动带上拣去不合格品。

⑤ 表面氯化处理　为使胶塞（一般为抗生素瓶塞）在药品包装时能在包装机上自由滑动而不互相吸引在一起，表面可作氯化处理，使其光滑，方法有二：a. 胶塞放在贮存槽中，直接通入氯气；b. 胶塞在次氯酸钠水溶液中浸数十分钟，用盐酸调节次氯酸钠溶液的pH值到5左右。

7. 外观质量控制

橡胶塞在分装药物的玻璃瓶口上主要起密封作用，所以对外形结构要求比较严格。为了保证药物质量，在橡胶瓶塞中心位置及与药物接触部分不允许存有容易掉落的杂质、斑点及气泡、缺口等。常见的外观缺陷以及原因和解决办法见表1-2-16。

表 1-2-16 橡胶塞常见缺陷的原因及解决办法

名　　称	原　　因	解　决　办　法
杂质	1. 生胶本身含有杂质 2. 胶料落地粘着垃圾 3 环境不清洁	1. 选用清洁度较高的生胶 2. 做到胶料不落地 3. 制订切实可行的清洁制度
缺胶	1. 胶料半制品规格不符合规定 2. 胶料在合模时偏位 3. 平板硫化机压力不足 4. 胶料流动性太快，硫化初压松压后胶料不足 5. 胶料硫化速度过快	1. 控制半制品规格 2. 合模时位置放正 3. 检修机台 4. 调整可塑度，正确掌握硫化初压时的松压程度 5. 调整胶料硫化速度
气泡、烂头	1. 胶料加水量过多或不足 2. 混炼胶料停放时间较长，内部水分已大量蒸发 3. 胶料硫化速度快 4. 模压硫化时焖气和放气时间掌握得不够准确	1. 规定混炼胶的加水量 2. 控制胶料停放时间 3. 调整硫化速度 4. 准确掌握模压硫化的焖气和放气时间
表面皱纹（烫熟皮）	1. 胶料硫化速度快 2. 模压硫化时焖气和放气的时间太长 3. 模型预热温度太高	1. 调整硫化速度 2. 根据胶料硫速，准确掌握焖气和放气时间 3. 注意模型预热温度

续表

名　　称	原　　因	解 决 办 法
单边厚薄	1. 模型定位销松动 2 硫化机平板倾斜 3. 模型未放正 4. 盖模时方向搞错	1. 及时调换定位销 2. 及时修理硫化机平板 3. 操作时要集中思想
发胖(膨胀)	欠硫和过硫	准确掌握硫化时间

8. 医药胶塞生产的发展趋势

随着我国医疗卫生事业的蓬勃发展，各种药品的品种和产量与日俱增，对分装密封用的药用胶塞质量要求越来越高，为了延长药品的有效贮存期，要求达到更良好的密封性；为了适合各新品种药品的包装，要求有更高的耐化学药品腐蚀性。故以天然橡胶为主要原料的药塞已远远不能满足要求。医药用密封胶塞无论其结构、配方、操作工艺、生产设备、表面处理和清洗消毒等如何不同，其今后的发展趋势不外乎有以下几方面。

（1）提高药塞的密封性　天然橡胶的各种性能不一定都能满足药品密封包装的要求，其不透气性、不透水性及老化稳定性均不够理想，是造成若干对水分敏感制剂在存放有效期内吸潮变质的主要原因之一。制药厂为了弥补这一缺陷，只得采用不开口铝盖，轧盖后外面再涂上一层石蜡，这样分装工艺繁琐，不但费工费料，而且还影响药物外观包装的美观。又如大输液分装，为了提高密封性和防止天然橡胶胶塞影响大输液的澄明度，只得在胶塞外面包一层聚酯薄膜，造成药厂包装工艺复杂，不能形成一条龙流水线操作。医药胶塞采用丁基橡胶或卤化丁基橡胶为主要原料就可弥补天然橡胶的这种不足，因为丁基橡胶的气透系数 $Q=0.6\times10^{-8}$，仅为天然橡胶的1/20，顺丁橡胶的1/30，丁苯橡胶的1/8，乙丙橡胶的1/13，此外它还有优良的耐氧化、耐酸碱、耐热和耐化学破坏作用的性能。使用丁基橡胶胶塞后除药厂可简化分装工艺，改用开口铝盖、取消封蜡和降低成本外，还可方便注射。

（2）改进药塞结构　目前翻边结构的大输液胶塞在国际上采用的已不多。翻边形胶塞的缺点是制药厂放聚酯薄膜时不能采用机械联动操作，容易污染药剂，因此需改进为T字形平顶塞。某些生物药品为了避免被氧化，在分装时瓶内需抽去空气，药塞的结构需改为开叉形，见图1-2-4。

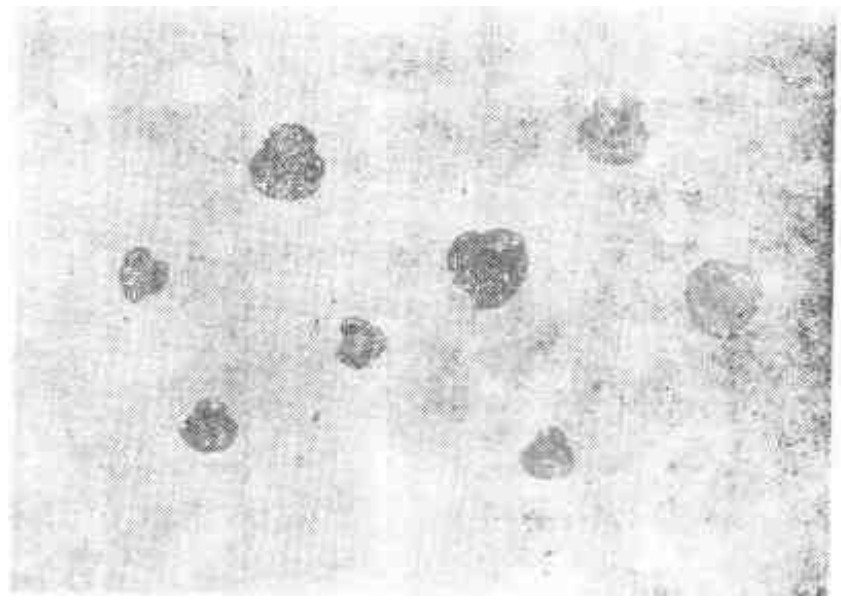


图 1-2-4　开叉形胶塞

今后医药胶塞结构的发展方向将是顶薄、塞短，也可能向平片形发展。

（3）车间环境　医药用密封胶塞是分装药品的组成部分，药塞的好坏直接影响药品的质量，如果药塞在不清洁的车间环境里生产，则分装的药品质量肯定不会高。因此制造医药胶塞的车间其清洁程度必须达到制药厂车间的要求，要有防尘措施，检验包装车间最好要装有空气净化装置，必要时还要求在无菌环境下操作，以达到制药厂使用时无需清洗消毒的水平。

（4）生产设备　硫化采用真空脱气平板硫化机，或用注压真空平板硫化机，这样胶料

无需加水也能去除模腔剩余空气和胶料中的挥发性气体。今后的方向是半成品趋向于用真空挤出预成型机，硫化采用群控注压硫化机组和厚边多孔模具，高温短时间硫化，用微型计算机控制生产等。

（5）表面处理和清洗　为了防止低挥发分和有机物质析出药塞表面，成型后的胶塞表面必须用有机硅处理，处理过的胶塞还可改善自动分装机上的运行情况。药塞经冲边后必须清洗消毒，而清洗用的水要求较高，最好用蒸馏水，至少要用经0.65μm孔径的微孔滤膜处理过的水。

（二）胶管类

2. 胶管规格

胶管规格都以直径表示，根据用途不同可分两种。用于体外的医疗胶管用内外径毫米数表示，例如血压计管φ7×4就是外径为7mm，内径4mm。用于体内的胶管通称导管，用一定的号数标定，国际上使用三种标准规格体系，即一个英国标准和两个法国标准规格（Charrière夏里埃，Benigué班尼克），这三种标准规格都以导管的管外径为基础，但是每一单位规格的增值却不同，夏里埃标准规定的每一单位规格的增值是1/3mm，班尼克标准规格的是1/6mm（即只是夏里埃标准的一半），而英国标准规格的每一单位规格的增值是1/2mm。

夏里埃标准规格、班尼克标准规格和英国标准规格的换算见表1-2-17。

表 1-2-17　导管各标准规格换算表

班尼克标准	夏里埃标准	英国标准	班尼克标准	夏里埃标准	英国标准
1	—	—	20	10	—
2	1	—	21	—	5
3	—	00	22	11	—
4	2	—	23	—	—
5	—	—	24	12	6
6	3	0	25	—	—
7	—	—	26	13	—
8	4	—	27	—	7
9	—	1	28	14	—
10	5	—	29	—	—
11	—	—	30	15	8
12	6	2	31	—	—
13	—	—	32	16	—
14	7	—	33	—	9
15	—	3	34	17	—
16	8	—	35	—	—
17	—	—	36	18	10
18	9	4	37	—	—
19	—	—	38	19	—

我国导管使用的规格标准基本上与法国夏里埃规格标准相同，所不同的是我国只采用偶数号而不用奇数号。导管的号按其外径乘3所得之积计算。例如外径4mm的导管为12号，外径为$4\frac{2}{3}$mm的导管为14号，以此类推，如果乘积不成整数，则退到前一个偶数号，例如外径3.5mm的乘积为10.5则即为10号。每两个相邻号的外径相差2/3mm。各种导管的规格见

表 1-2-18 圆产体内用各种导管规格

导管号数	外径,mm	导管号数	外径,mm
8	2.6～3.2	26	8.6～9.2
10	3.3～3.9	28	9.3～9.9
12	4.0～4.5	30	10.0～10.5
14	4.6～5.2	32	10.6～11.2
16	5.3～5.9	34	11.3～11.9
18	6.0～6.5	36	12.0～12.5
20	6.6～7.2	38	12.6～13.2
22	7.3～7.9	40	13.3～13.9
24	8.0～8.5	42	14.0～14.5

表1-2-18。

2. 单腔压出胶管

医疗用单腔压出胶管有听诊管、血压计管、输液管、灌肠管、胸腹腔手术引流管及流产吸引管等。其质量要求是管壁均匀光滑，内腔通畅，具有一定弹性和柔软性，能耐多次蒸煮消毒，析出物要求越少越好。

单腔压出胶管工艺流程见图1-2-5。

（1）压出　机头温度一般控制在80～90℃，机身温度控制在60～70℃。压出机温度过高，开始会增加压出的速度，但时间稍长要引起胶料焦烧；温度过低会增大压出机负荷，胶管表面出现不光滑的粗纹，压出速度减慢，管外径增大及内径变小。正确掌握压出机温度，是控制胶管规格和压出速度的重要条件。

一般来说，压出机螺杆转速慢，胶料生热量小，机温容易掌握，工艺容易控制，所得管径均匀，但是产量很低；如果转速过快，胶料生热大，胶料容易焦烧，并时有细小的胶皮或胶粒带出来，另外胶管的规格误差大。因此控制胶管压出速度的规律是：小规格应慢些，大规格应快些。

（2）涂隔离剂和硫化　压出胶管如果不立即涂以隔离剂，会互相粘连，隔离剂一般采用滑石粉或碳酸钙的肥皂液。一般压出胶管外径在φ15mm以下的不采用浸冷水定型；φ15mm以上的必须先浸入冷水定型，以保持其圆度，然后盘在金属（白铁皮或铝皮）盘内。如盘内不垫有滑石粉，应在硫化前先在管内注水，然后在盘内加满水，用直接蒸汽硫化，硫

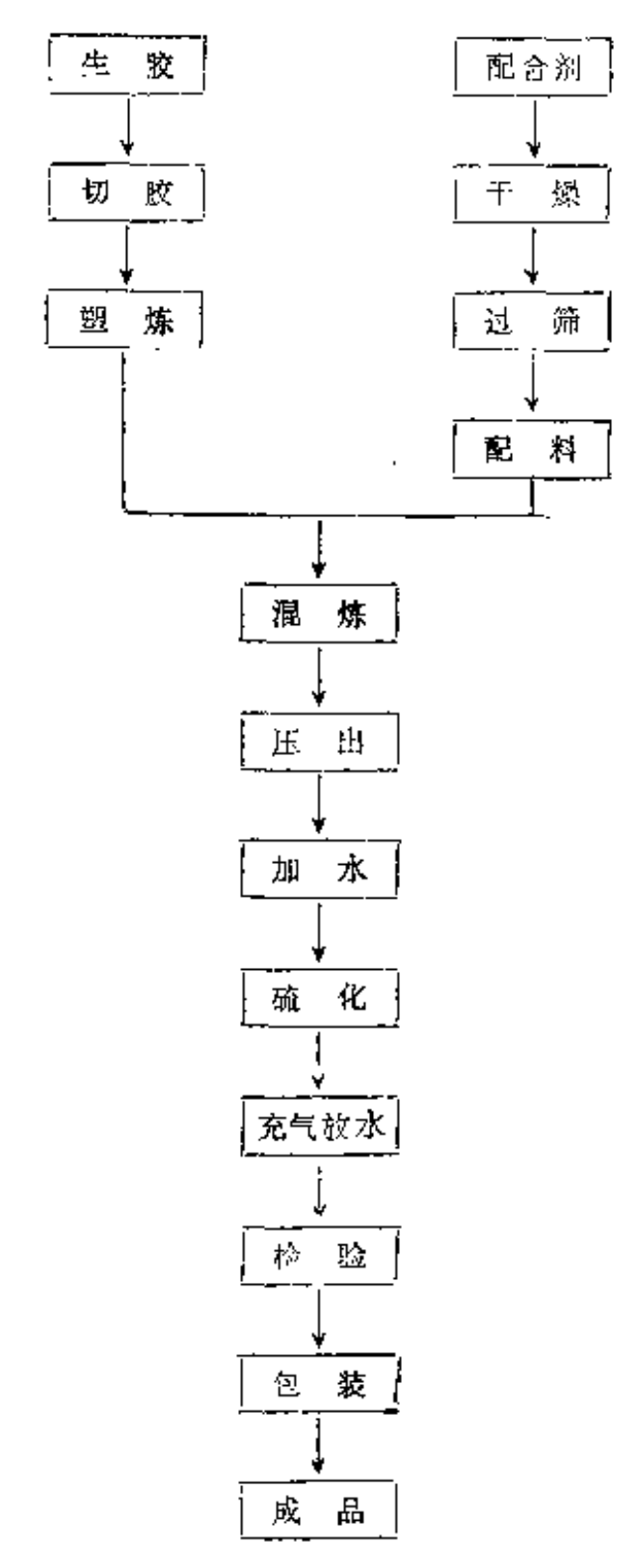


图 1-2-5　单腔压出胶管工艺流程

化后的管腔内的水再用0.3MPa(3kgf/cm²) 以上的压缩空气冲清。

3. 单腔入模导管

通入人体内脏用的各种医疗橡胶导管，必须选用无毒、无味、耐消毒和不褪色的原材料。导管除应有一定的柔软性和弹性外，还必须有很光滑的管壁，使通入人体内脏时不致擦伤粘膜组织。如胶管表面达不到要求的光滑度，还须在硫化前增加一道入模工艺，即放在玻璃模型内充气硫化。这样的制品有导尿管、开花留置导尿管、弯头导尿管、十二指肠管、洗胃管、鼻饲管、小儿胃液管、新生儿麻醉插管、气管导管、吸痰管和肛门管等。见图1-2-6。

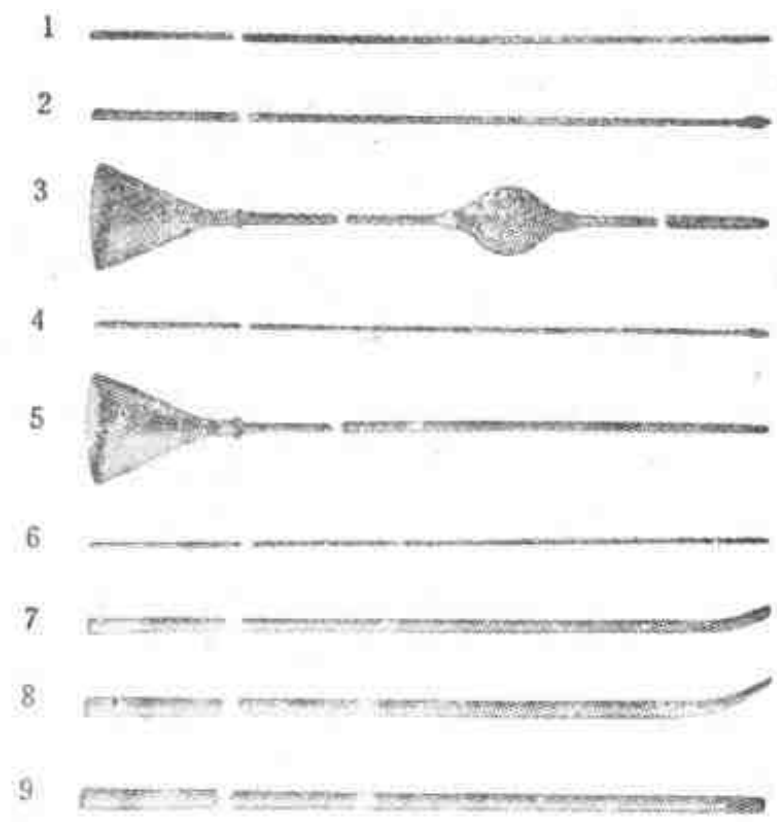


图 1-2-6(1) 各种单腔入模导管之一
1—十二指肠管；2—银头十二指肠管；3—洗胃器；4—皮头十二指肠管；5—鼻饲器；6—小儿胃管；7—弯头导尿管；8—弯头导尿管；9—导尿管

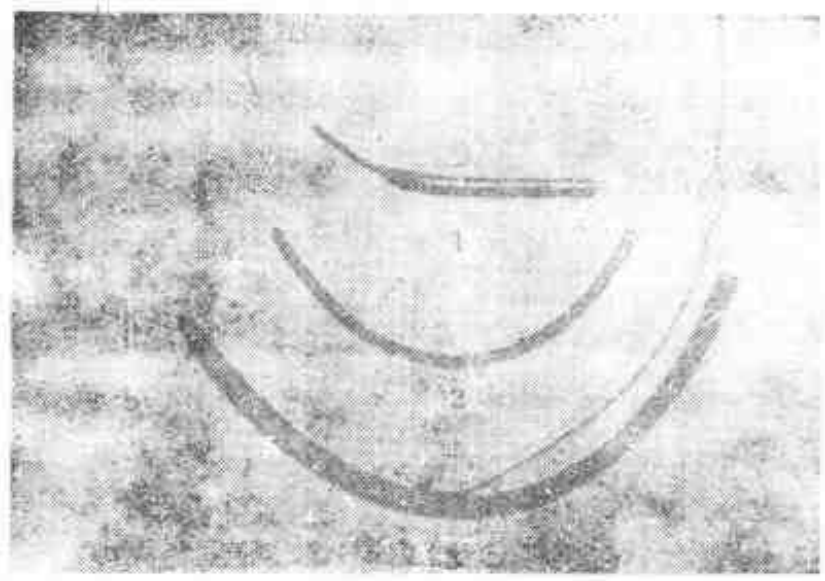


图 1-2-6(2) 各种单腔入模导管之二
1—新生儿气管导管；2—气管导管；3—有囊气管导管

（1）配方举例 见表1-2-19。

表 1-2-19 单腔入模导管配方

原材料名称	十二指肠管	开花留置导尿管	气管导管	原材料名称	十二指肠管	开花留置导尿管	气管导管
1号烟片胶	100	100	100	石蜡	0.5	1.4	2
氧化锌	12	6	32	硫酸钙	60	80	16
硫 黄	3	2	14	碳酸镁	20		64
促进剂TMTM	1.4	1.5		白炭黑			10
促进剂TMTD			1.4	凡士林		6	
促进剂M		0.3		氧化铁红		3	
防老剂264	1	1.4	2.4	LC大红	0.4	0.5	0.4
硬脂酸	2	2	0.8	钛黄	0.4		0.8
硬脂酸锌			2.4				

（2）入模导管的工艺流程 见图1-2-7。

（3）入模充气 入模充气前需先准备好玻璃（普通钠玻璃）模型，管壁无气泡、丝纹、内径大小均匀和管径圆正，其顶端的抽真空小孔直径最大不能超过1mm。玻璃模型在连续使用几天以后，内壁会耐上一层胶料的挥发组分。清洗方法是将玻璃模型浸入重铬酸钾硫酸

溶液内约24小时，取出后即用清水冲洗，再用5%氢氧化钠溶液煮泡约1小时，并用毛刷擦洗玻璃模型内壁，然后冲洗干净烘干。

将压出胶管剪成一定长度（比玻璃模约长5～6cm），一端塞入橡胶芯，并搓成椭圆状，塞入内径相当于胶管外径的玻璃模型内，用负压把胶管徐徐吸入到底。用金属注气嘴注入胶管内充满压缩空气，并套上橡皮塞或金属弹簧塞使其封闭。压缩空气的大小，因胶管内腔容积较小不能用仪表测得，而只能用接触胶管的手指感知，凭经验掌握。充气后的导管必须停放2小时以上，再在模外逐支检查，看其是否漏气，发现有不到头、充气不足和尚未膨胀的应即拣出。入模导管的质量与气温的高低很有关系，天气过冷、过热，质量较难控制，室温如能恒定在15～25℃，质量就比较稳定。

（4）硫化　入模充气停放（连玻璃模型）后装入钢丝网眼容器中推入硫化罐硫化。用直接蒸汽逐步升温的方法硫化。硫化条件见图1-2-8。

（5）打孔　用钢针在煤气灯或电炉上灼烧至赤热，斜刺于距导管顶端一定距离处，再用灼热铬铁刮刷孔口边峰。

（6）表面处理　为了增加内脏导管的表面光滑度，以及在医疗使用时不擦伤组织，导管表面还需涂上一层树脂或硅油，这样还可提高产品耐老化性能并使外观色泽保持鲜艳。其树脂配方如下：

醇酸树脂	15	苯	100
三聚氰胺树脂	8		

按上列配方将醇酸树脂和三聚氰胺树脂加入苯内，使其溶解备用（一般至少停放半个月以上）。上光时先将导管烘热，然后浸入上述溶液内约10秒钟取出，用棉花揩匀，再放入80～90℃的烘箱内烘2小时左右，使涂层树脂固化，不再发粘即可。

涂硅油的方法是先将导管放入金属桶内，并加入适量二甲基硅油，滚涂10分钟，使导管表面均匀涂上硅油为止。

（7）质量控制　入膜导管的质量控制大致分三个方面。

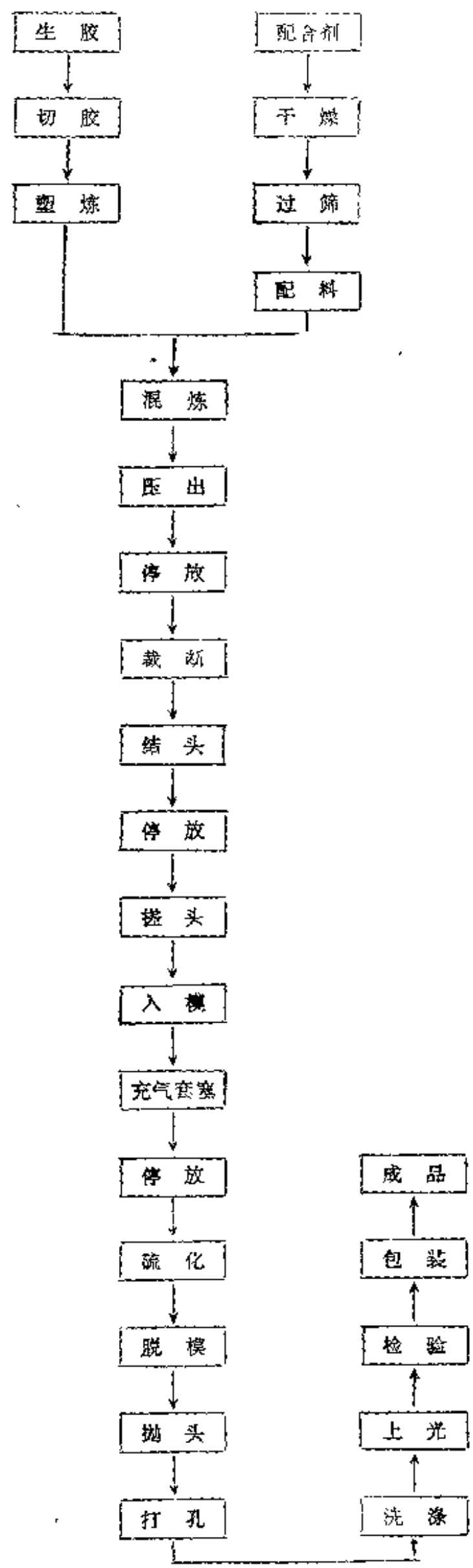


图 1-2-7　入模导管工艺流程

① 规格尺寸　主要通过玻璃模型规格以及准确掌握制品的收缩率进行控制。

② 化学性能　包括产品酸值（pH）及游离硫，主要由配方设计及硫化条件来控制。

③ 外观质量　医疗导管表面不允许有毛糙或裂痕等缺陷，以保证入模导管的完整光滑。表1-2-20列举几种常见的外观质量问题及其原因和解决办法。

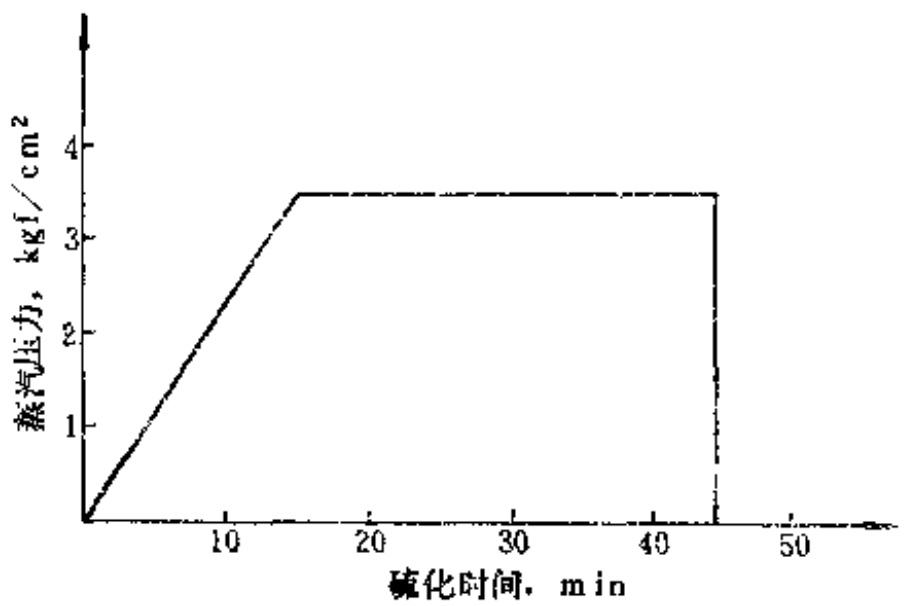


图 1-2-8　入模导管硫化条件
(1 kgf/cm²=0.0980665MPa)

4. 多腔导管

多腔导管供医疗外科手术使用。这种导管一方面需要吸引人体内脏里的分泌液或灌输所需的药液，另一方面还起到分段封闭作用。有的在进行抽吸液体的同时还要压迫止血。如果导管只有一个内腔，就不能同时进行多种动作，以满足多方面的要求。为此要设计生产双腔、三腔或更多内腔的导管，以达到医疗内外科手术的诊断和治疗之需。具体品种有双腔止血导尿管、双腔胃肠留置导管、双腔肠导管、有囊气管导管、子宫造影导管、食道细胞采取器、胃细胞采取器，双气囊三腔管、膀胱再生支架、痔科止血管和双腔支气管导管等（见图1-2-9）。

表 1-2-20　入模导管常见的外观质量问题及解决办法

质量问题	造成原因	解决办法
表面凹陷(大小麻点)	1. 入模后停放时间较短 2. 橡胶塞太松，失去密封作用 3. 硫化时升温太快，造成外压大于内压，易使蒸汽通过胶塞冲入玻璃模型与胶管之间 4. 压缩空气的压力过大，造成余胶破裂，影响空气注入 5. 可塑度过低，使充气后发生气体膨胀困难	硫化前可抽检胶管停放后已否胀足光滑，胶塞使用次数及硫化时逐步升温条件均需规定，胶料可塑度不得低于规定
软　颈 (导尿顶端附近管壁较薄)	1. 胶管吸入玻璃模型时过松或过紧 2. 结头时引入的溶剂(汽油)没有挥发完，使管壁软化 3. 硫化时升温过慢，结头胶芯外流过多 4. 玻璃模的抽气孔过大 5. 可塑度偏高	防止过松过紧，结头后的停放及硫化逐步升温须按规定，胶料可塑度控制应适当
管壁厚薄不均	1. 压出机芯型定位不正或有松动 2. 注气时压力过大，造成管壁尾端部厚薄不均	压出时应定时检查矫正芯型位置，入模时应随时注意压缩空气的气压大小
杂　质	胶料混入杂质或配合剂分散不均	做到胶料不落地，防止杂质混入，混炼时防止因辊温过高或胶料脱辊而使硫黄分散不均，压出后半制品不宜在滑石粉中埋放过久，避免硫黄喷析

多腔导管都附有一个或两个胶乳气囊，胶乳气囊主要是起封闭或压迫作用。这类导管有

的通入体内作抢救用，它的长度很长，在使用时必须借助X光在体外观察是否已到达病患部位，所以在配方设计时必须加显影剂。

（1）配方举例　见表1-2-21。

（2）多腔导管的工艺流程　见图1-2-10。

（3）压出机芯型设计　多腔导管的内腔形状，决定于导管的使用要求。一般来说，吸引或灌输用的腔孔要大些；扎气囊充气的腔孔可小些，但不能过小，否则充气和抽气时会影响畅通，甚至阻塞。内腔腔壁要保持一定的厚度，但过厚会影响内腔的有效直径，过薄可能导致穿孔。双腔和三腔的腔型大致可分四种（见图1-2-11）。

多腔导管的腔型是通过压出机造型的，压出机所用的芯型见图1-2-12和图1-2-13。

（4）尾部连接方法

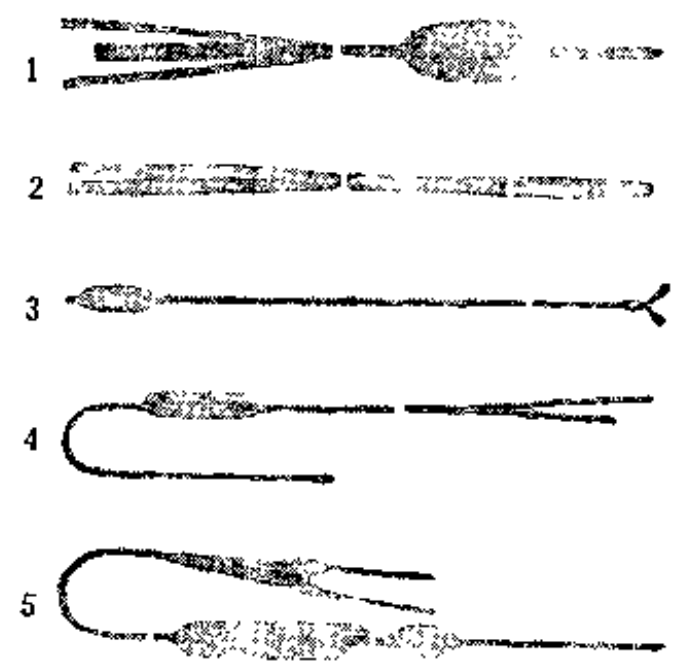


图 1-2-[illegible]　多腔导管

1—三腔止血导尿管；2—双腔止血导尿管；3—双腔肠导管；4—双腔胃肠留置导管；5—双气囊三腔管

表 1-2-21　多腔导管配方

原材料名称	双腔胃肠导管	双腔止血导尿管	食道细胞采取器	原材料名称	双腔胃肠导管	双腔止血导尿管	食道细胞采取器
1号烟片胶	100	100	100	硬脂酸	3.6	2.8	2
氧化锌	7	4.2	8	凡士林	6	8.4	4
促进剂	1.3		1.2	氧化铁		3.5	4
TMTM				碳酸钙	80	125	100
促进剂		1		LC大红	0.36		
TMTD				桔　黄	0.70		
促进剂M		0.6		聚乙烯			100
硫　黄	2.8	2.1	3	2,5-二甲基-2,5-过氧化叔丁基己烯			0.5
防老剂264	1.4						
防老剂MB		1.1	1.2				
硫酸钡		3.5		碳酸镁			20
钛酸钡	3.5						

① 多腔导管尾部连接采用钢质的对合模型，见图1-2-14。

② 工艺简述　先将喇叭形硫化胶管小的一端浸上胶浆。用一定规格的钢针从喇叭口插入，并伸出约1cm，再插入多腔管的内腔，使其连接。在连接处包上未硫化胶料，进行模压硫化。注意勿将管腔与孔眼部位搞错，应随时用浸水注气法检验。

（5）结扎胶乳气囊　在不接尾一端的小腔中用自硫胶浆封闭，并在距顶端一定部位的侧面开几个小孔。将胶乳气囊分别套在开过相应小孔的部位上，气囊两端用丝线扎住，但不可扎得太紧或太松，丝线应用拉尾无结而不用一般结扎的方法缚牢。结扎后必须对气囊进行鼓气扩张停放检验。停放时间为2～3小时，鉴别气囊是否漏气，进出气是否通畅，导管是否搞错。

5. 食道细胞采取器

食道细胞采取器由双腔胶管、胶乳气囊和丝线网套组成。

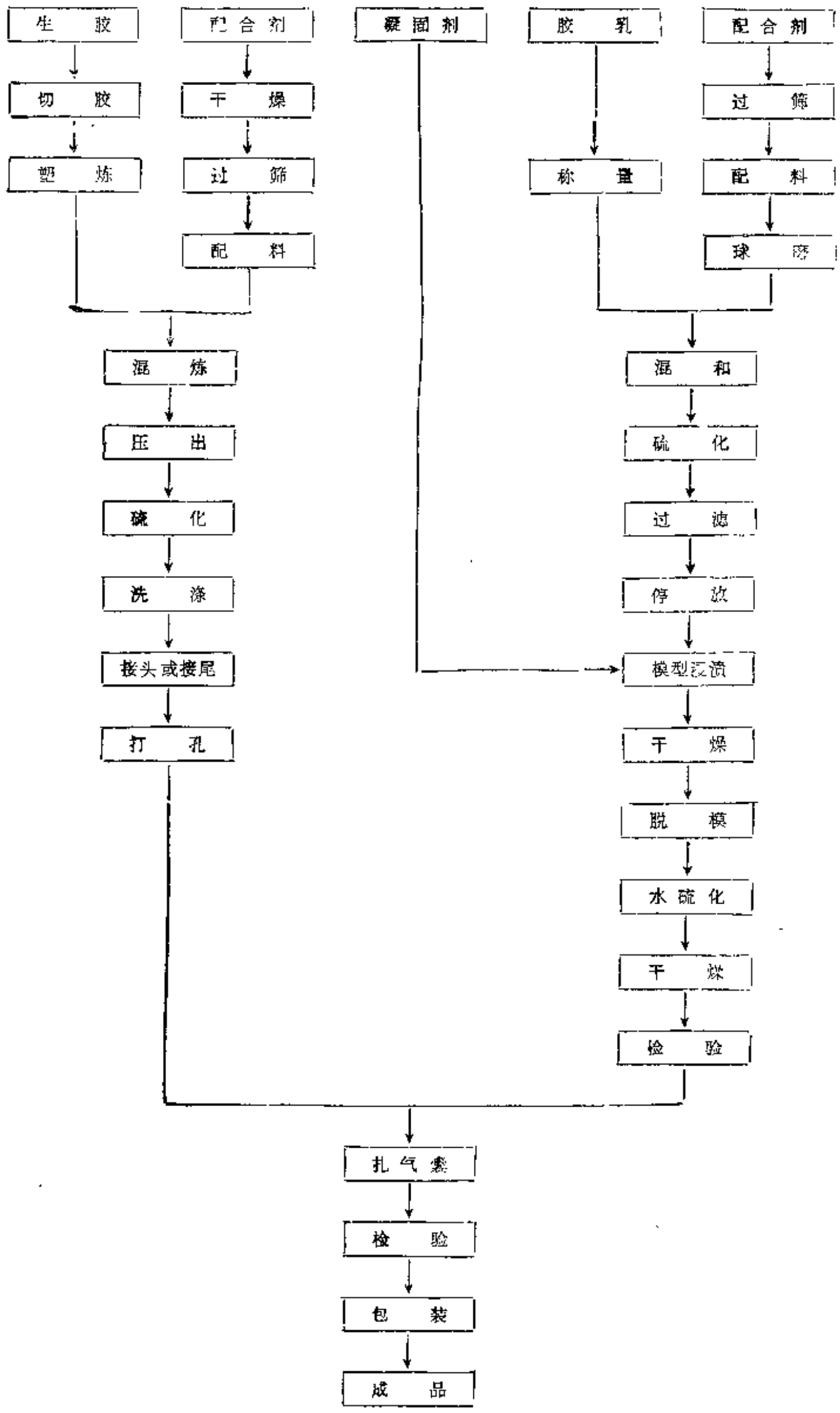


图 1-2-10 多腔导管工艺流程

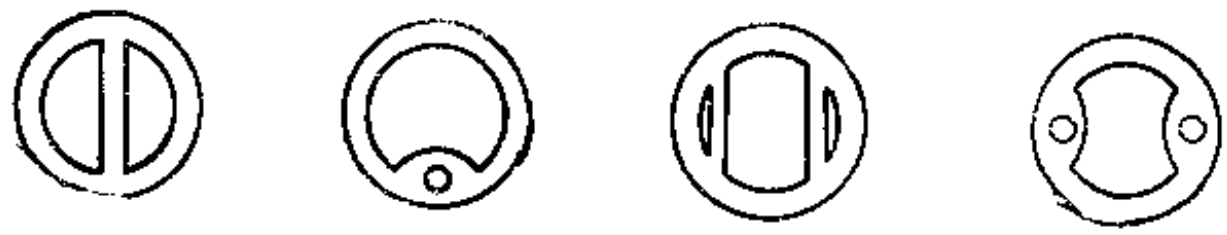


图 1-2-11 多腔导管的腔型

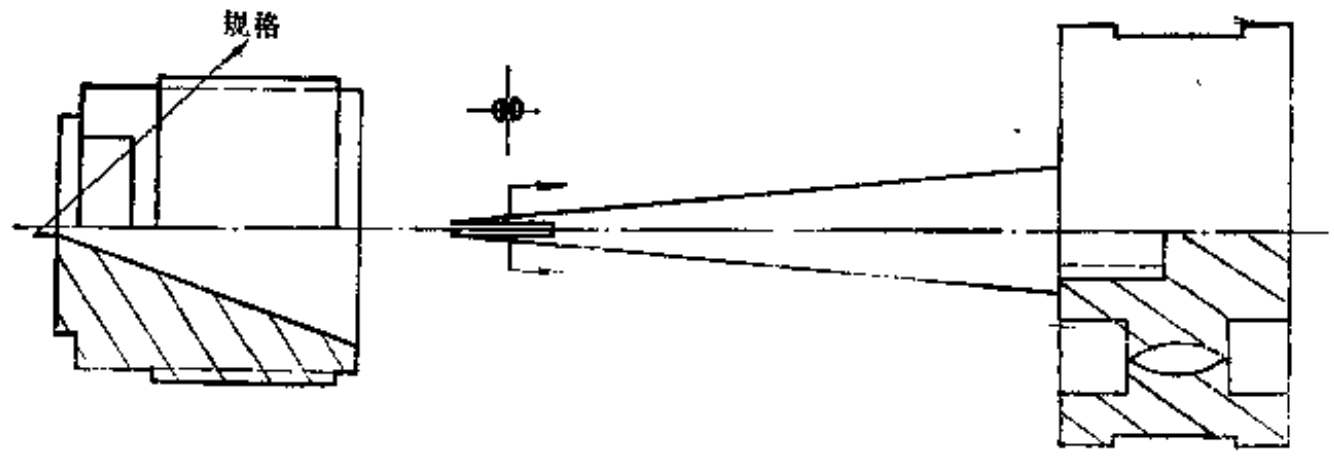


图 1-2-12 双腔导管压出芯型

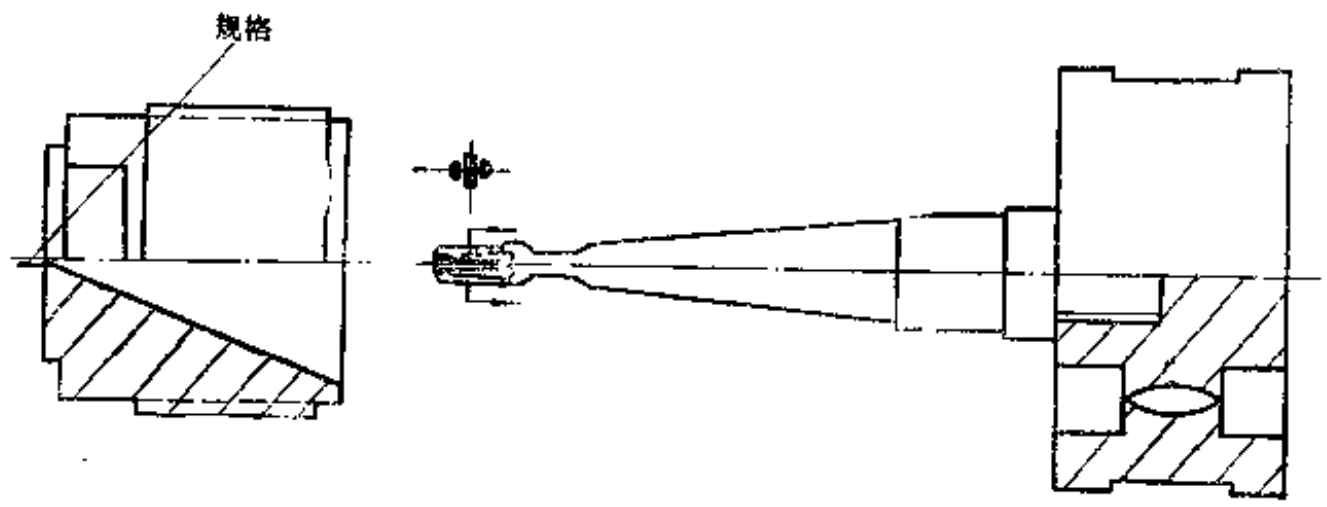


图 1-2-13 三腔导管压出芯型

（1）双腔腔管 由天然橡胶与高压聚乙烯的并用胶制成。全长700mm，外径 3.5mm，内径为双腔互不相通，一腔通气囊，另一腔直通顶端用于抽吸粘液，可对食道癌肿严重阻塞而气囊不能通过患者时作补充涂片检查之用。从距顶端20cm处开始，每隔 10cm用硝酸银溶液划一黑环，共四环，并标有长度标记。尾部呈“Y”形，用红白两色的胶管区分。

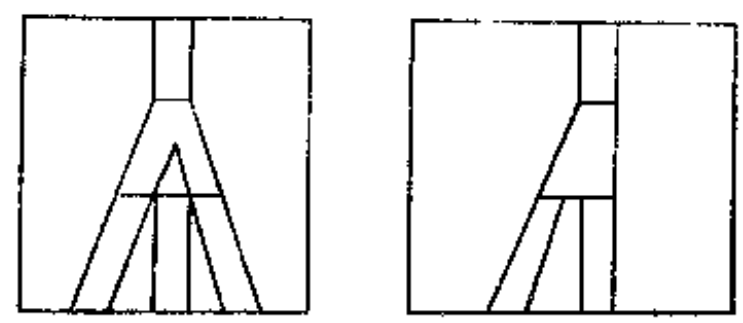


图 1-2-14 多腔导管尾部连接模型示意图

（2）胶乳气囊 胶乳气囊分柱形、梭形和葫芦形三种，见图1-2-15。

柱形气囊分大、中、小三种规格，以便于医务人员在对不同程度的癌肿病情采取食道细胞时作选择。在普查时一般都采用大号柱形或梭形两种，各种规格气囊和适用对象见表1-2-22。

（3）丝线网套 用白色1号医用缝合线，分穿梭法编织的单线网套和用钩针法编织的复线网套两种，后一种摩擦力较大。网套的大小应与充气后气囊的体积相应。

（4）天然橡胶与聚乙烯掺合 两种高分子聚合物如果内聚能密度相近可以互容。天然橡胶的溶解度参数为8.1，聚乙烯为7.94，两者比较接近，因此容易互容，可以掺合并用。掺

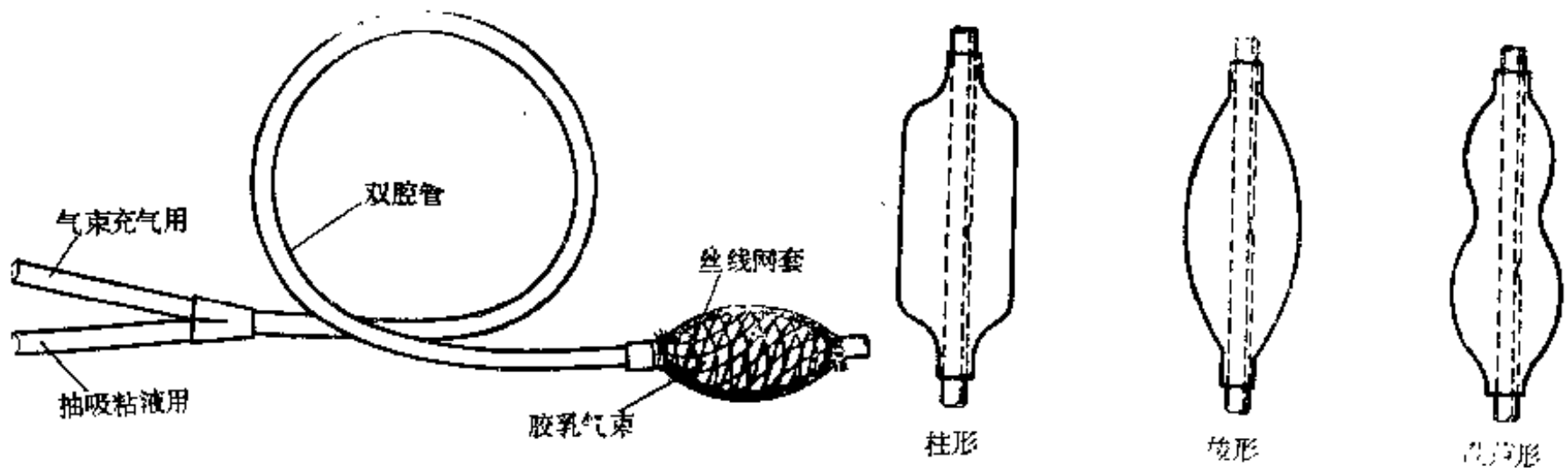


图 1-2-15 各种型号胶乳气囊

表 1-2-22 气囊规格及适用对象

气囊名称 / 规格	梭形	葫芦形	柱形		
			大号	中号	小号
长度,cm	5	4.5	5	4	1.5
直径,cm	1.3	1.8	1.3	0.7	0.5
空气容量,ml	10～12	12～15	10～12	6～8	2～3
适用对象	能进正常饮食的病人	能进正常饮食的病人	能进正常饮食的病人	能进半流质（面条、稀饭等）的病例	只能进流质（糖水、藕粉等）的病例

合的方法是：先将炼胶机辊温升高至150～160℃，放入塑炼过的天然橡胶中，包辊后加入颗粒状的高压聚乙烯，两者在高温和机械剪切的作用下，使聚乙烯呈熔融或粘流状，降低了分子间的引力，整个链段产生移动。橡胶分子受到机械剪切力的破坏，使不饱和的双键打开，橡胶分子和聚乙烯分子相互扩散，最后趋向均一体系状态，掺合时随着温度、机械剪切力和空气中氧的作用，两种高聚物产生活性游离基，借以引发接枝，最后成为改性的共聚体。掺合时辊温很重要，一定要在聚乙烯的塑化温度下进行，才能达到预期的改性效果。如果低于塑化温度，则聚乙烯仍处于玻璃化状态，不能塑化，就是延长轧炼时间，最后也只能达到橡胶与鱼鳞片状聚乙烯的不匀分散。用这样的胶料制成胶管，性能低劣，短时间内就会龟裂老化。但辊温过高，会造成并用胶料粘辊。此外，轧炼时间也是一个很重要的因素，时间的长短直接影响橡胶与聚乙烯的分散性和均匀性，掺合时间过短，部分聚乙烯还没有塑化完全，使并用胶料内存有塑化不完全的聚乙烯粒子，两种高聚物就不能掺合均匀，胶料表面粗糙，严重影响制品的质量。

（三）球类

为了进行局部冲洗和加一定的压力，往往要使用各种形状大小的橡胶球。根据使用要求的不同，有的单独成为一种产品，比如洗耳球，但多数还需附加其它配件，才能成为组装产品，例如中耳鼓气球、气喘喷雾器、洗胃器、灌肠器、双连鼓气球、两用吸奶器、穴位减压器，洗牙球、阴道洗涤器和血压计球等，见图1-2-16。

1. 工艺流程

医疗用橡胶球的工艺流程见图1-2-17。

2. 硫化

硫化分模压法和充气模压法两种。

（1）模压法　与一般模压制品的硫化方法相同，脱模方法有二种：一种是将模芯的柄用台钳固定，用螺丝批蘸上肥皂液或硅油，插入模芯与制品之间，并将橡胶球转动几转，使其润滑，将橡胶球一次拉出；另一种方法是将橡胶球连模芯在肥皂液中浸一浸，放在敞钳式脱模机上脱模。

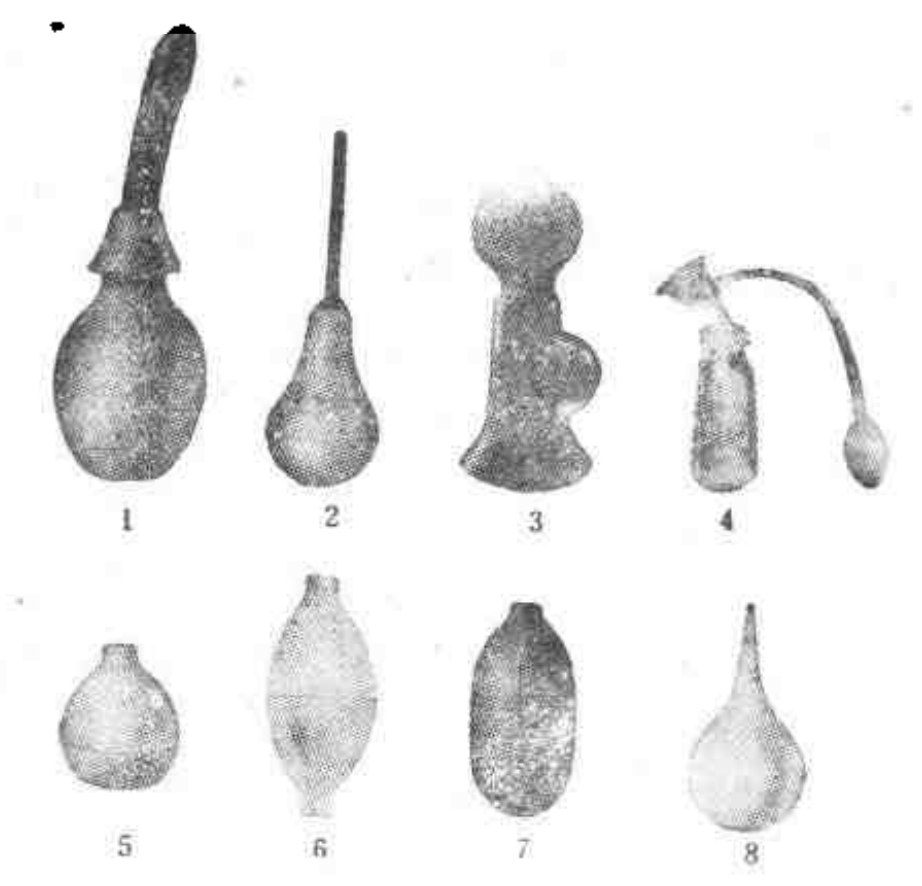


图 1-2-16　各种医疗用橡胶球

1—阴道洗涤器；2—梨形洗涤球；3—吸奶器；4—两用吸奶器；5—洗牙球；6—灌肠球；7—点玉汁球；8—洗耳球

（2）充气模压法　先将上、下两半球模压成型，再在交接的边沿涂上汽油，下模插入充气针，合模加压充入压缩空气[(气压一般为0.4～0.7MPa（4～7kgf/cm²)]后硫化，硫化完毕后必须先放去压缩空气，才能脱模。球类产品一般都采用模压硫化法生产，但洗耳球和兽用灌药瓶等因形状特殊，头部长而口径小，不能用有模芯的模型生产，只能用充气模压法硫化。

（3）后处理　为了使产品外观的色泽均匀鲜艳，修边后还需放在0.5%HCl溶液中煮沸1小时，把胶球表面的含蜡物质及游离硫等喷霜物质处理掉。

（四）医用硅橡胶制品

医用橡胶制品的用材始于天然橡胶，在合成橡胶问世以前，天然橡胶具有优良的弹性、强度、抗撕型和耐疲劳性等，然而天然橡胶也有它的局限性，比如耐热、耐油性等不足，天然橡胶除了含橡胶烃外，还含有多种蛋白质、多醣类，加之胶料中的各种配合剂及其它低分子物质，经过一段时间后析出，会对生物体产生危害。

随着化学工业和医疗科学的发展，除使用纯化天然橡胶外，还应用丁腈橡胶、丁基橡胶、异戊橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶等。

硅橡胶在医用高分子材料中是比较特殊的一种，用来制造接触人体或需留置于体内的医疗制品尤为合适。因为硅橡胶具有化学稳定性、生理惰性、对人体无毒、无刺激性反应、耐高压蒸汽消毒、疏水、透气和良好的工艺性能等一系列独特的优点。硅橡胶导管用于泌尿科或外科，很少产生粘液分泌和沉积物。如硅橡胶导尿管在体内留置数月甚至更长时间，其内腔仍能保持畅通，病人无肿胀等不适感觉。又如外科手术时用于体外循环的人工心肺机泵管以硅橡胶、天然橡胶和无毒聚氯乙烯作对比，血红蛋白值的增加值以硅橡胶为最低（说明红血球破坏最少）。聚氯乙烯管和天然橡胶管分别为硅橡胶管的4倍到30倍。因此用硅橡胶替代天然橡胶已日益普遍。

1. 硅橡胶制品理化性能要求

硅橡胶制品理化性能要求见表1-2-23。

2. 医用硅橡胶制品按用途选择的生物相容性试验项目

医用硅橡胶制品按用途选择的生物相容性试验项目见表1-2-24。

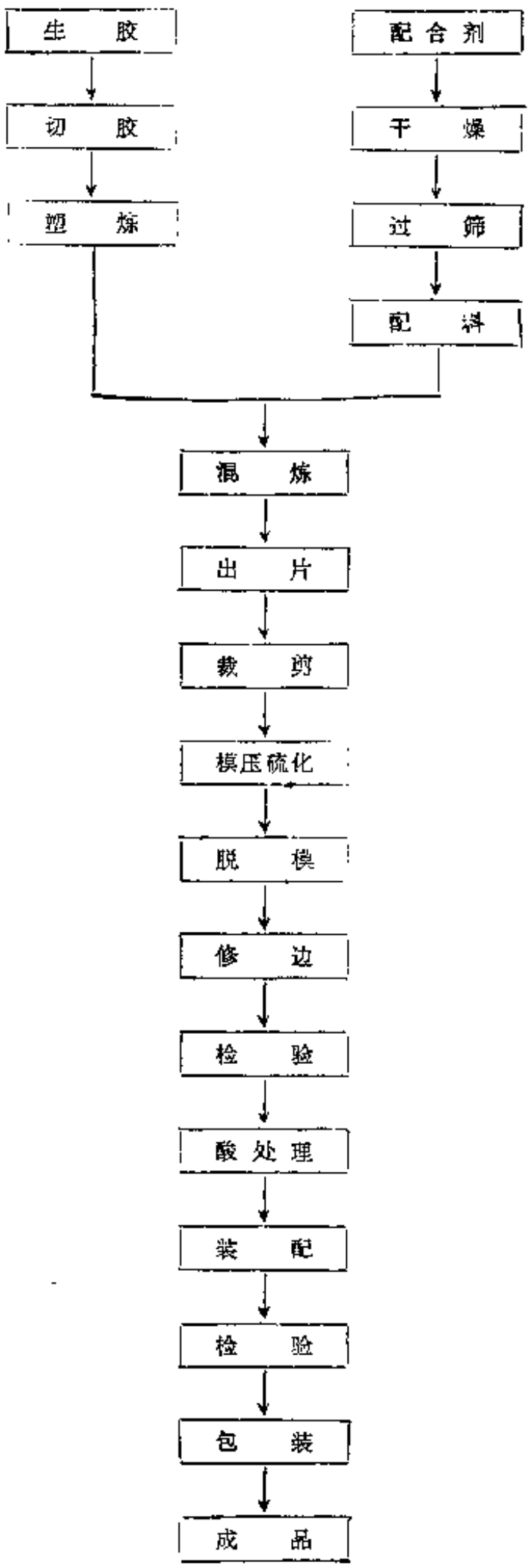


图 1-2-17 医疗用橡胶球工艺流程

3. 硅橡胶双腔导尿管

硅橡胶双腔导尿管工艺流程见图1-2-18。

（1）混炼和热处理 用比表面积大的气相白炭黑作补强剂，混炼时容易形成胶料结构化，尤其是两面靠近挡板的胶料更为显著，如发现这种情况，除适当添加结构控制剂外，还要适当控制加料速度。硅橡胶很容易被静电吸附，为此炼胶机必须装有机玻璃防护罩，以防空气中的浮灰混入，保持胶料清洁和减少白炭黑飞扬。热处理的目的是将胶料的低沸点物质清除干净，一般用热空气烘箱处理，条件为温度180℃，时间1小时。

（2）硫化和后处理 将压出后的硅橡胶管按一定长度切断，排列在金属盘中，盘内放满水，在硫化罐内用直接蒸汽进行硫化。经硫化定型后的硅橡胶双腔导尿管，还残留一些低分子物质，可能对人体组织产生不良反应，这在医疗制品中是不允许的，为此需用热空气烘箱进行后处理，一般的处理条件为温度180℃，时间4小时以上。

4. 妇用卫生杯

妇用卫生杯是供已婚妇女行经期中塞入阴道内接收并排放月经血用的，以代替传统使用的月经带，同时还可用来测量经血量，供妇产科科研用。卫生杯的材料可采用硅橡胶和天然胶乳，使用时要塞入阴道数天之多，相比之下，选用硅橡胶较好。其规格见表1-2-25。

排放管形式较多，有橡圈结扎型、胶塞型、球阀型和磁阀型等数种，见图1-2-19。

妇用卫生杯硅橡胶胶料的制备与硅橡胶导管的工艺基本相同。模压操作时胶料放入模型内，必须放正，以免造成缺料。扯废边时切勿损伤杯体，脱模应顺势整体脱下，不能使管体折迭受损。修剪时要求光滑，不能有凹凸不平的剪刀口痕迹，以免影响产品的使用寿命。

（五）特殊结构的医用橡胶制品

部分医用橡胶制品由于在医疗手术或在特殊的使用要求下，需具有特殊的形状或结构。比如用于耻骨上膀胱导尿引流的开花留置导尿管（见图1-2-20），它的顶端有凸出的二瓣或四瓣花形的橡胶条，使导尿时不致因人体的活动而滑落，而在使用后又很容易在创口中取出。钢

表 1-2-23 硅橡胶制品理化性能要求

项目	导管类	卫生杯等模压制品
硬度（邵尔）	65±5	50±5
拉伸强度,MPa	>6.86	>4.9
扯断伸长率,%	>350	>300
扯断永久变形,%	<12	<15
热老化(200℃×72h)		
后撕裂强度,kN/m	>7.65	>5.95
pH值(试样液与空白液对照)	<1	<1
耐热性(120℃×0.5h饱和蒸汽间歇消毒)	>40次	>40次

表 1-2-24 按用途选择的生物相容性试验项目

应用分类 \ 相应的生物相容性试验		细胞毒性试验	原发性皮肤刺激试验	急性全身毒性试验	溶血试验	血液相容性试验	皮内刺激试验	短期肌肉埋植试验	口腔粘膜刺激试验	眼结膜刺激试验	过敏试验	热原试验
与体表接触			×								×	
与损伤体表接触		×	×	×			×				×	
导入体内与体腔接触	口腔								×		×	
	其它									×	×	
导入体内与肌肉、骨组织接触(<30天)	口腔	×		×	×		×	×	×		×	×
	其它	×		×	×		×	×		×	×	×
间接或直接与血液接触（<30天）		×		×	×	×	×	×			×	×

丝弹簧气管导管用于五官科的裂腭或缺唇的麻醉手术。因管壁的隔层有钢丝弹簧作骨架，任意弯曲时也不会改变其管腔的内径，能保证手术时气流的畅通。上述制品因其形状和结构特殊，因此它们的生产工艺也各不相同，现选择几种分述如下。

1. 开花留置导尿管

开花留置导尿管见图1-2-20。

（1）生产方法 与单腔入模导管相同，但硫化时不需要达到正硫化点，以免影响下道工序结花的牢固度。

结花 开花留置导尿管的顶端花瓣称为结花。在使用时用金属引入条顶住头部，将花瓣顶直，使之与胶管本身成一直线，因此花瓣与胶管的结合牢固是一关键，花瓣本身的伸长率也要求越大越好，使它在操作时不致断裂，避免引起意外的医疗事故。结花用模压法生产，所用的模型结构示意见图1-2-21。

结花模型先在150℃左右的电热平板硫化机上加热，再在上模的中心孔眼装满胶料，装胶时用圆头形金属棒不断捣填，以排除空气，让胶料填满模腔，使硫化的导管顶端没有气泡和缺胶等缺陷。硫化胶管从下模的中心孔眼中由下往上穿入模腔底平面。下模中心孔的大小约比各相应规格导管外径小0.4mm，使其紧紧箍住，模压硫化时使胶管不致脱落或移位。

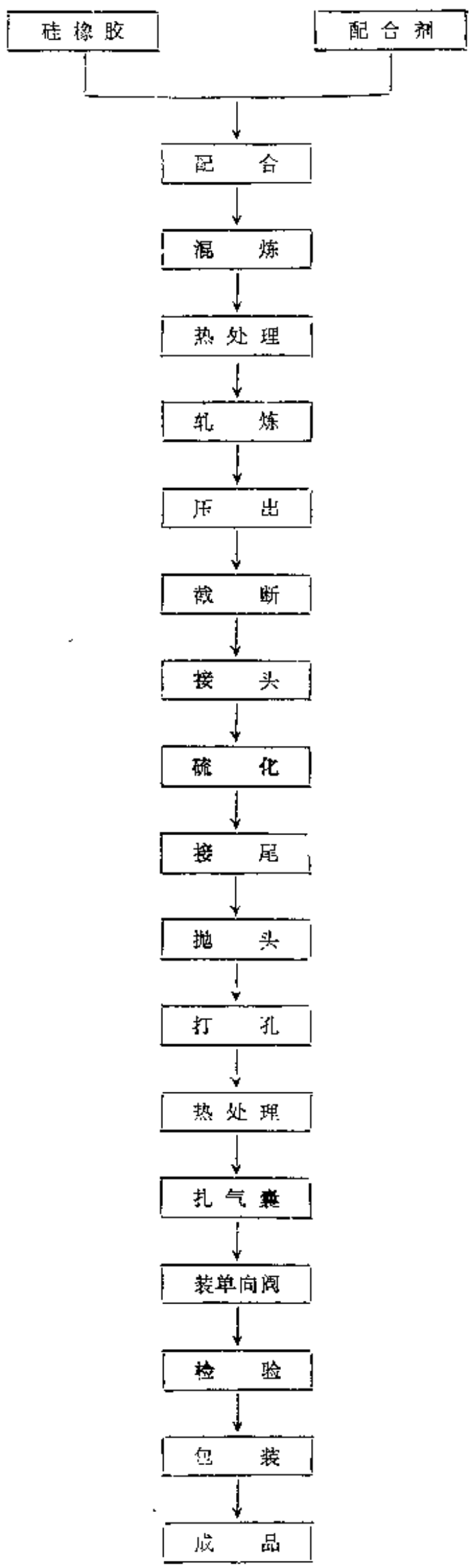


图 1-2-18 硅橡胶双腔导尿管工艺流程

然后再在下模填放胶料，放入模芯，将模芯的芯杆穿入胶管内径，合好上模放入平板硫化机硫化。硫化后启开上模，将胶管从下模中拉出，最后取出模芯。

花瓣的修边必须小心，不能留有剪口裂缝，否则伸展时就容易断裂。在修边后还需用煨红的铬铁将花瓣的边缘烙平。

（2）结花断裂试验　产品的开花结合处要经受断裂试验，其方法是采用外径比导管内径小于1mm的金属引入条通入顶端，直到花瓣顶直为止，观察有无断裂。

2．钢丝弹簧气管导管

是用于五官科的裂腭或缺唇等修补麻醉手术的必要工具。内腔要大（即管壁要薄），使气流大，但因为管壁中间有扁形的不锈钢钢丝弹簧，管壁过薄会造成钢丝弹簧外露，增加对气流的阻力。因此在设计模型时，内径、管壁及钢丝弹簧的规格必须选择适当。

（1）导管模型及弹簧规格　见表1-2-26。

（2）模型结构　见图1-2-22。

（3）模压硫化　胶料压出成管状半制品，其外径一般比成品规格约大1～2mm，外涂硬脂酸锌隔离剂。在模芯上套入钢丝弹簧。将管坯剪成一定长度，剖开管壁，包住套好弹簧的模芯，放入下模。合模后拧紧模型两头的螺丝帽，放入平板硫化机硫化。

（4）修边　钢丝弹簧气管导管的表面光滑度要求较高，边缘用剪刀修整后，还需用煨红的铬铁烙平。

3．气垫

气垫（如图1-2-23）是供痔科病人及瘫痪病人作垫褥用的护理用品。以前一般采用压延胶片以粘贴方法生产，因气垫充气需承受一定的压力，这样往往在粘贴的接缝处漏气，后改为模压硫化工艺后，这一质量问题已得到解决，而且外观也比以前美观。

（1）金属气嘴　用铜材制成，其结构示意见图1-2-24。

金属气嘴表面需经镀铬处理。模压前在接

表 1-2-25 妇用卫生杯规格

单位：mm

型　号	杯口外径	杯体高	杯体壁厚	排放管长	排放管外径
大　号	45±1	70±1	1—0.1	30～70	[illegible]～8.0
小　号	40±1	70±1	1—0.1	30～70	7.8～8.0

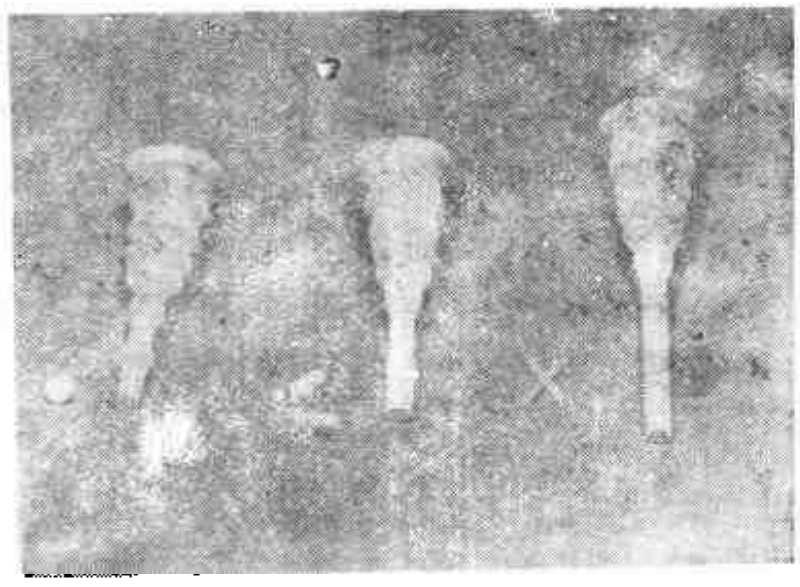


图 1-2-19 各型妇用卫生杯

1—球阀型；2—胶塞型；3—橡圈结扎型

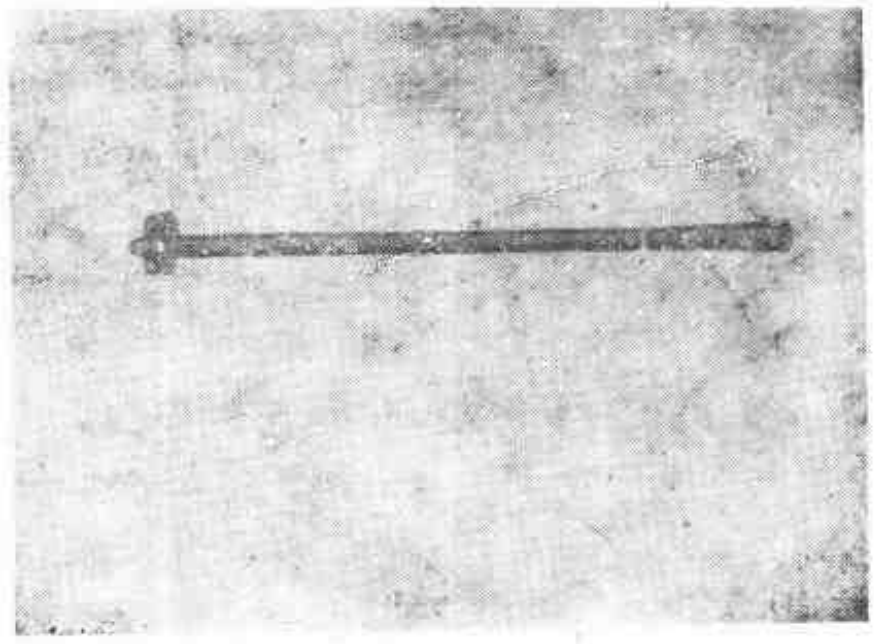


图 1-2-20 开花留置导尿管

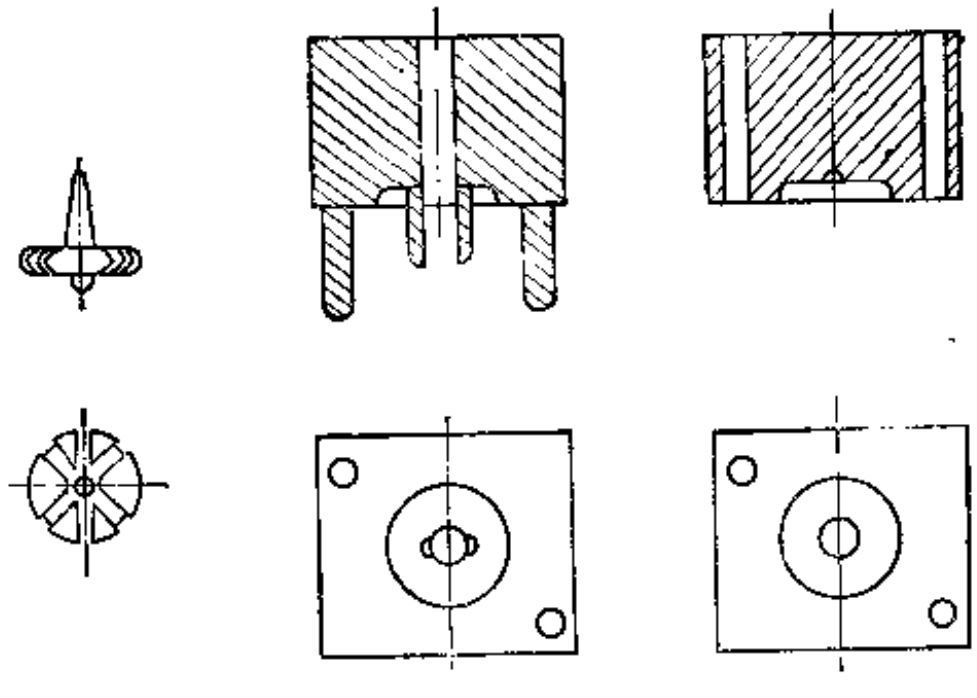


图 1-2-21 结花模型结构

表 1-2-26 钢丝弹簧气管导管模型及弹簧规格

导管号数	导管长度 mm	模型孔径 mm	模芯外径 mm	不锈钢丝规格	弹簧长度 mm	弹簧外径 mm	每厘米圈数
22	205	7.6	5.2	0.4×0.7	160	6.6	5
24	255	8.2	5.8	0.4×0.7	200	7.2	5
26	255	8.8	6.4	0.4×0.7	200	7.8	5
28	285	9.4	7.0	0.4×0.7	200	8.4	5
30	285	10.2	7.8	0.4×0.7	200	9.2	5
32	285	10.8	8.4	0.4×0.7	200	9.8	5

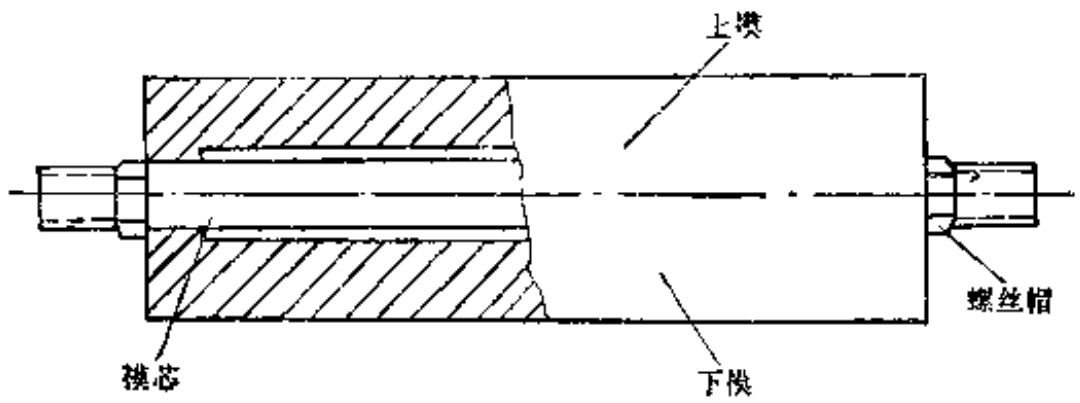


图 1-2-22 钢丝弹簧气管导管模型结构

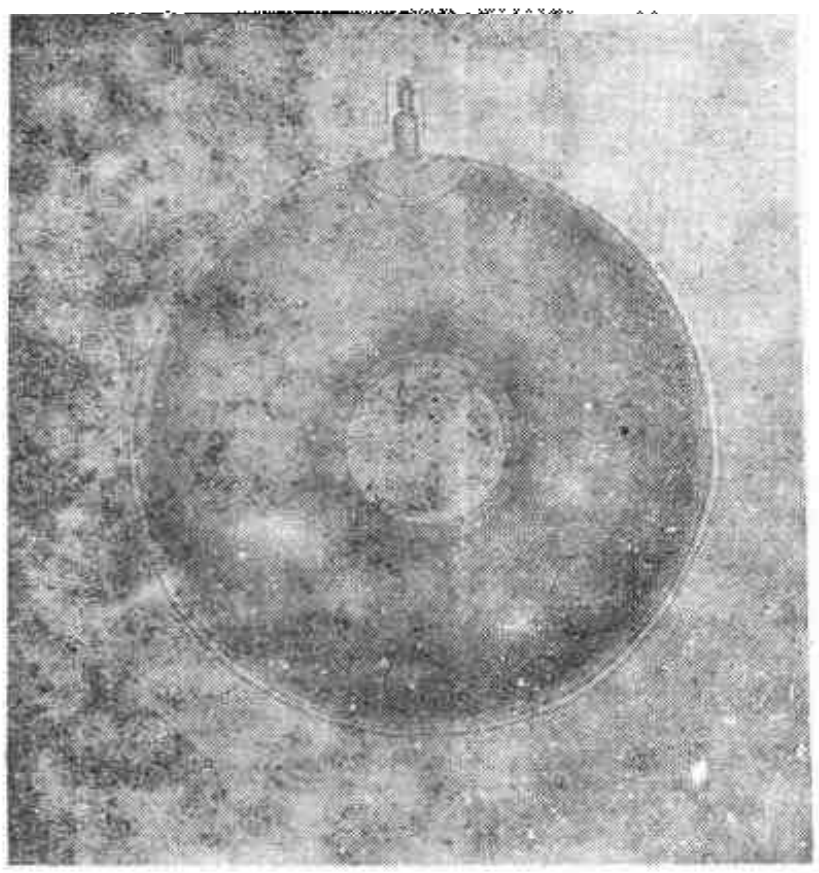


图 1-2-23 气垫

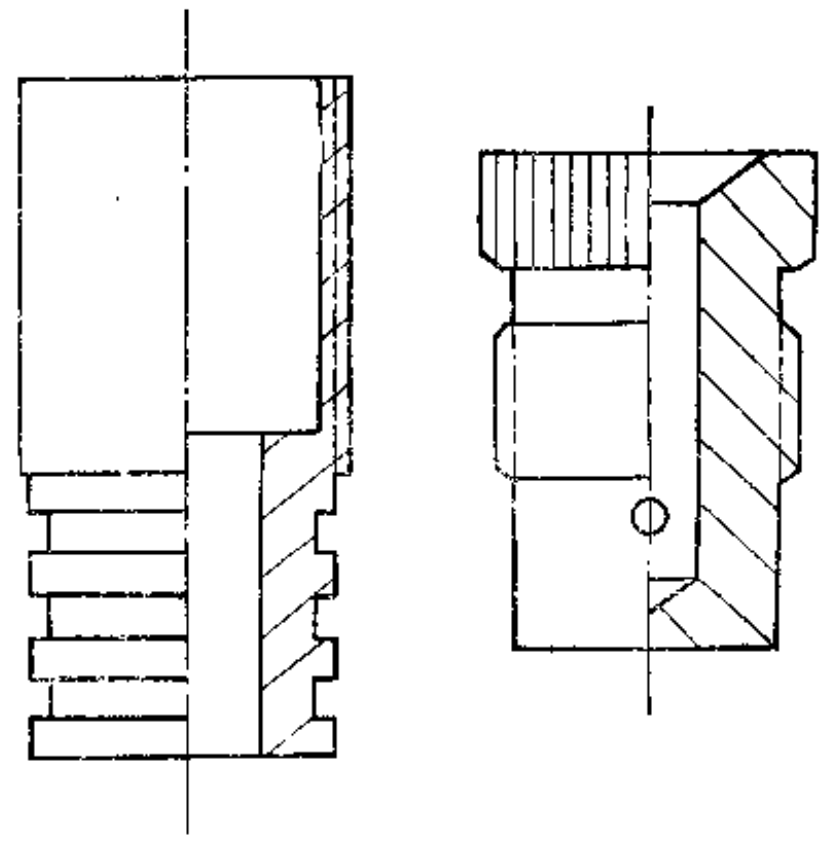


图 1-2-24 气热金属气嘴

触胶层部分，必须涂上异氰酸酯(JQ-1胶液）或包上硬质胶料，以增加附着力。

（2）气垫封口 气垫模压硫化后，从内圈剥出模芯。内圈边沿用砂轮抛毛，涂上汽油，并加贴一条厚1.5mm的胶条，胶条两面也预先涂抹汽油。用相当于内圈尺寸的模型，对内圈部位进行第二次模压硫化。

4. 木珠止血带

是结扎大动脉出血时压迫止血用的胶管，其形状如图1-2-25所示。

止血带的两头结有胶木珠，作防止结扎松散之用。胶木珠的小孔用来排除空气，有一定的弹性，其简要工艺如下。

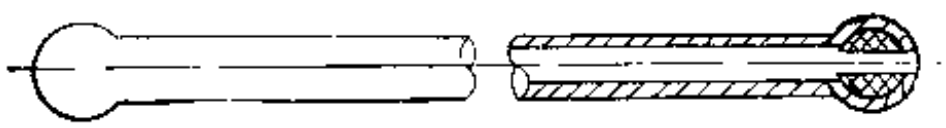


图 1-2-25 木珠止血带

（1）压出硫化 与单腔胶管压出相同，但在硫化前必须先穿入规格与内径相同的铁管模型，再在胶管两头用橡皮圈扎牢，然后搁在铁架中进入硫化罐硫化。

（2）结胶木珠 用模压法生产，所用的模型见图1-2-26。

结胶木珠的操作如下：把已硫化的胶管洗涤清洁，并剪成一定长度；把胶木珠的一半塞进胶管内腔，另一半露在管外；用粗细适度的铁丝插入胶木珠的内孔中等待装模；上下模型

内各放入一条封口胶料，把塞好胶木珠的胶管顶端装入模型孔眼中，然后合模硫化。

（六）胶乳导管

在内脏部位使用的医疗导管中，除多数采用干胶制造外，对柔软性和透明度要求较高的导管采用胶乳（一般用离心法浓缩天然胶乳）制造。这类导管包括T形胆囊引流管、菌状头导尿管，早产儿鼻饲管及输氧管等（见图1-2-27）。

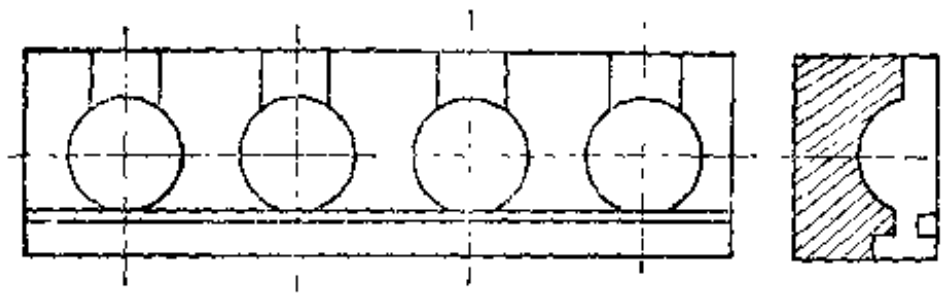


图 1-2-26 结胶木珠模型简图

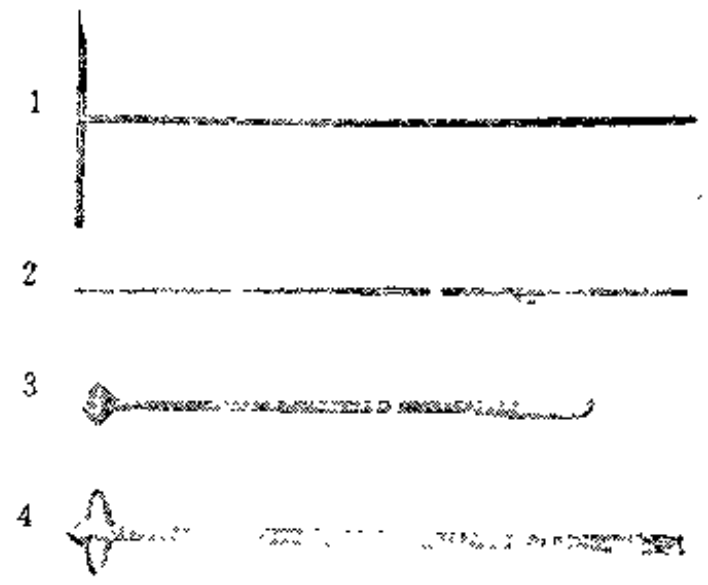


图 1-2-27 胶乳导管
1—T形胆囊引流管；2—早产儿鼻饲管；3—菌状头导尿管；4—双翼开花留置导尿管

1．生产方法

均采用一次浸渍法，浸渍时间根据导管的厚度而定。现以菌状头导尿管（工艺流程见图1-2-28）为例简述如下。

（1）模型　一般都用铝质或不锈钢模型，其结构示意见图1-2-29。

（2）硫化胶乳配制　按配方中规定的乳酪素及氢氧化钾在陶质容器中加适量蒸馏水润湿，再加入氨水搅拌溶解。把所有配合剂小心装入磁瓶内，并倒入上述已配制好的乳酪素氨水溶液，再加入适量蒸馏水，在球磨机上加工48小时以上。将已测定过氨含量、总固形物及干胶含量的离心胶乳移置于硫化水浴的容器中，容器内壁必须涂有干固的硫化胶乳或中性耐热耐碱涂料，加入适量的蒸馏水和氨水（视氨及干胶含量作适当调整），搅拌均匀，升温硫化。硫化后停放12小时以上，经过滤后即可使用。

（3）凝固剂配制　凝固剂应按所需胶乳制品厚薄分别配制。如遇陶土细度不合规格或视比容较小时应预加适量的水，在球磨机上加工24小时以上方可使用。淀粉及阿拉伯树胶必须在用温水溶解后方可投入定量氯化钙水溶液，再在80～90℃温度下加热半小时。

（4）浸渍　清洗模型后装上浸渍架，并在70～80℃烘箱中干燥后浸凝固剂，再放入烘箱干燥，贴上涂胶绸布后浸硫化胶乳。浸毕后移入烘箱中倒挂干燥约15分钟，加盖规格印章，再继续干燥1小时后在菌状头烫孔，在水中脱模。

（5）表面处理　为了使产品表面光滑，内壁没有粘搭现象并有一定的刚性，胶乳导管在水硫化后，需作表面氯化处理，即在2%左右的次氯酸钠溶液中（用盐酸调节其pH值到4.5～6.5）浸3～5分钟，再用清水冲洗烘干。

（七）粘贴制品

这类制品多系薄壁制品。因其几何形状特殊，一般均不采用模压工艺生产，而用压延胶

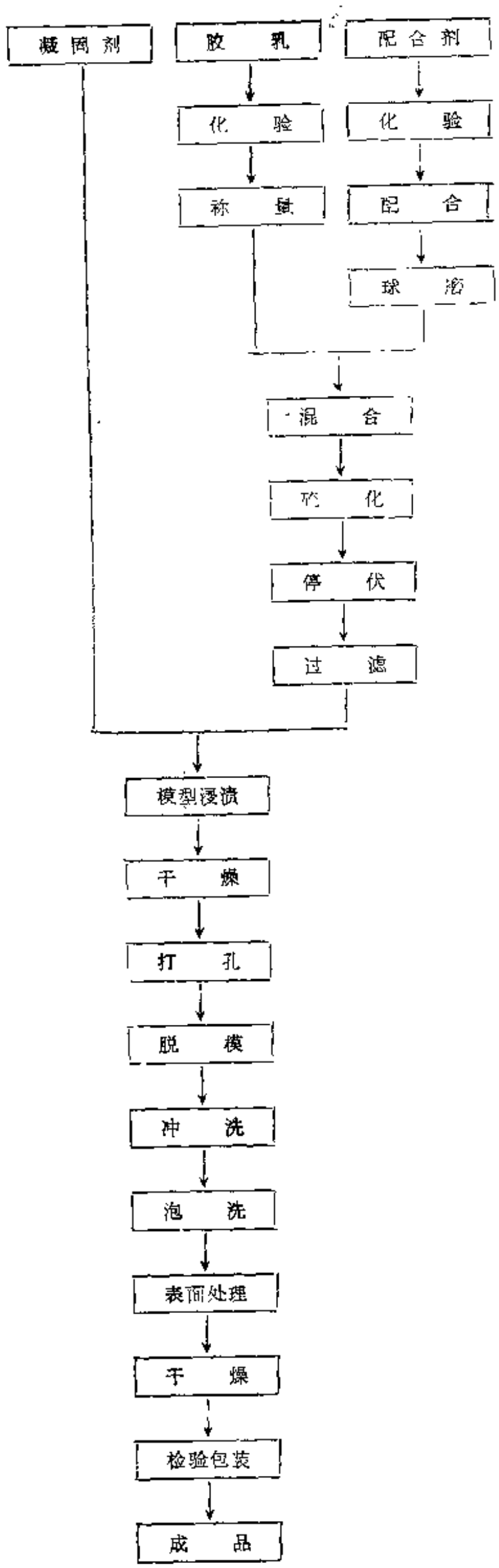


图 1-2-28 菌状头导尿管工艺流程

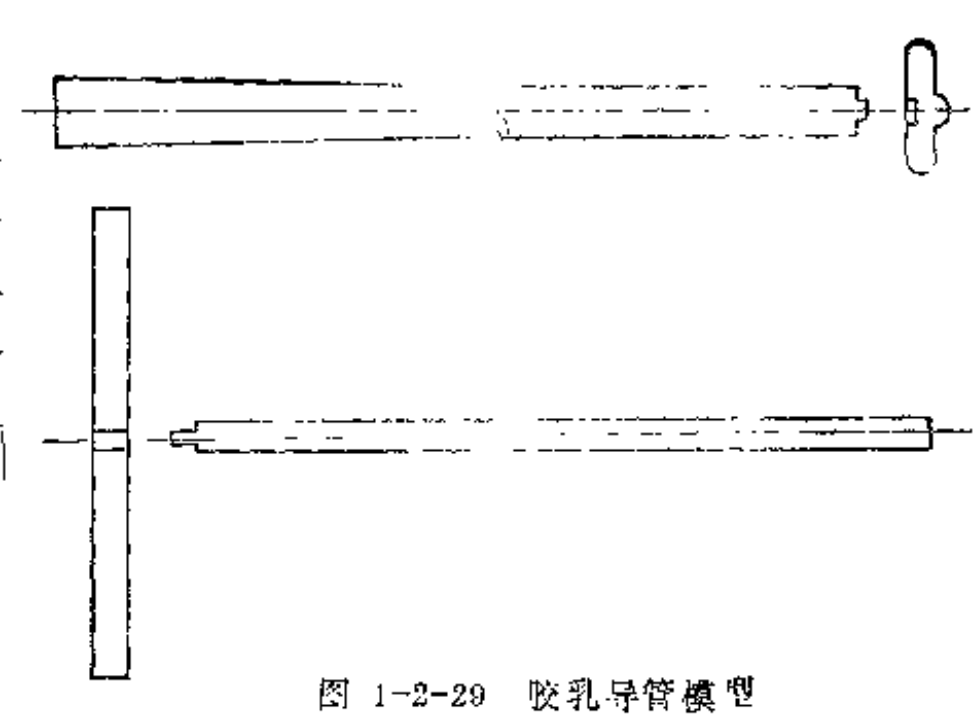


图 1-2-29 胶乳导管模型

片粘贴方法进行成型硫化。多数制品采用单层胶片粘贴，部分产品也有用织物衬里的。用粘贴法工艺生产的医疗制品很多，如医用贮气袋、双连球、麻醉器囊；吸入器囊、人工呼吸器胸脾、产科气垫、二小时呼吸气囊、吸入器面罩和防X射线手套、防X射线围裙等（部分产品见图1-2-30）。

现以防X射线手套为例简述如下。X射线穿透力较大，能损伤人体。因而经常与X射线接触的人，必须采用防X射线的特种橡胶制品作防护。防X射线制品的防射线能力，取决于胶料中配合剂的性质、用量以及在胶料中的分散均匀度等。

防X射线胶料一般采用重金属及其氧化物配合，其中以氧化铅为最普遍。但氧化铅含量愈高则胶料密度亦愈大。防X射线能力用"铅当量"表示，橡胶的铅当量即在相同试验条件下和单位厚度的橡胶有同样吸收X射线能力的铅厚度。铅当量高表示防X射线能力强。铅当量大小与材料的质量和厚度有关，不同材料有不同的铅当量，对同一材料来说厚度大，铅当量高。

1. 规格

分男式和女式两种，其尺寸如表1-2-27。

2. 纺织材料

里布用60支汗衫布，外布套用60支×3双面蓝咔叽布。

3. 配方举例

配方举例见表1-2-28。

4. 工艺流程

工艺流程见图1-2-31。

5. 工艺简述

（1）原材料加工烟片胶去除外表皮，使不含有垃圾、木屑等杂质；氧化铅和硫黄需经100目过筛，过筛后的氧化铅要用塑料袋密封保管，防止风化、结块及受潮。

（2）混炼　加料顺序和操作方法见表1-2-29。

混炼注意事项

① 混炼时待硫黄完全分散均匀后，再加入软化剂。

② 软化剂未吃完，不得加氧化铅，加入氧化铅后严禁开刀，不得让氧化铅分散不良、结块，影响产品质量。

③ 混炼用的扫帚要用布包严，不能有破洞，以防止杂质进入胶内。

出片厚度　胶片为1.25mm，沿条为0.75mm。

成型　胶片裁剪——→刷一层胶浆——→贴合在套有汗衫布里的模型上。

硫化　在硫化罐中以间接蒸汽进行硫化，硫化罐需先预热到95～100℃，空气压力为0.2MPa，硫化温度为132～138℃，时间为60分钟。

6. 检验条件

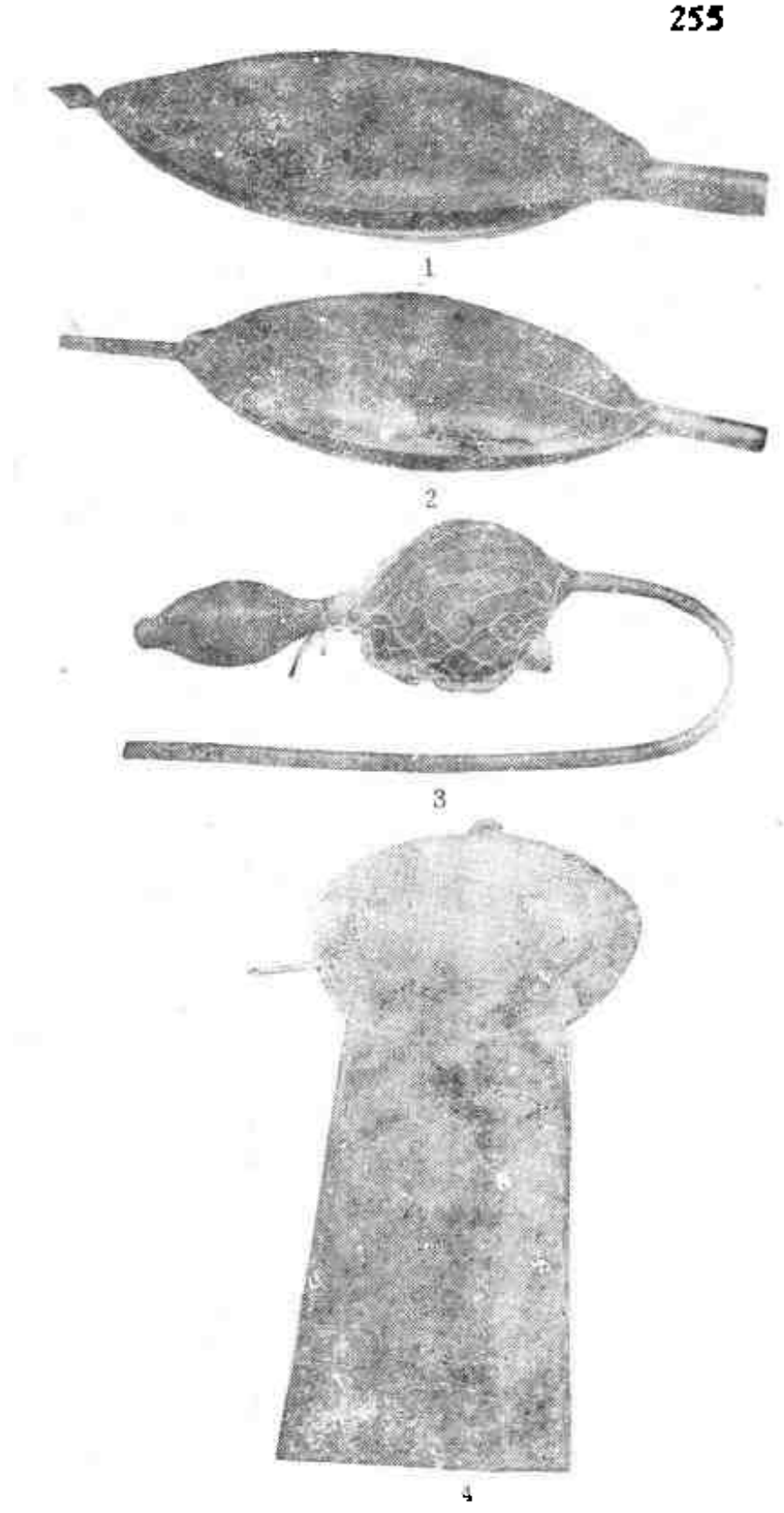


图 1-2-30　医疗橡胶粘贴制品

1—麻醉器囊；2—吸入器囊；3—双连球；4—产科气垫

表 1-2-27　防X射线手套的尺寸　　单位：mm

名　称	长　度	掌部宽	套口宽	厚　度
男　式	360	130	170	1.25
女　式	360	115	170	1.25

检验条件如表1-2-30。

7. 医疗护理用品——冰囊、冰袋和冰帽

（1）种类和规格　冰囊、冰袋和冰帽（见图1-2-32）都是医疗护理用品。冰囊和冰袋用于盛置碎冰供发高烧病人冷敷用，以达到降低体温，它们都是模压制品。冰帽用于戴在高热病人颅脑部位作大面积冷敷降温，它由橡胶薄片内衬电力纺复合粘贴而成的帽身、橡胶放

表 1-2-28 防X射线手套配方

原材料名称	防X射线手套	胶 浆	原材料名称	防X射线手套	胶 浆
1号烟片胶	100	100	促进剂M	0.5	
氧化铅	1000		促进剂DM		2.2
氧化锌	8	7.5	促进剂D		0.6
硬脂酸	1.5	1	碳酸钙		5.7
钙基脂	15		碳酸镁		5
硫黄	9.3	2.5	锌钡白		7.6
防老剂D	1.5	0.5	松香		1.5

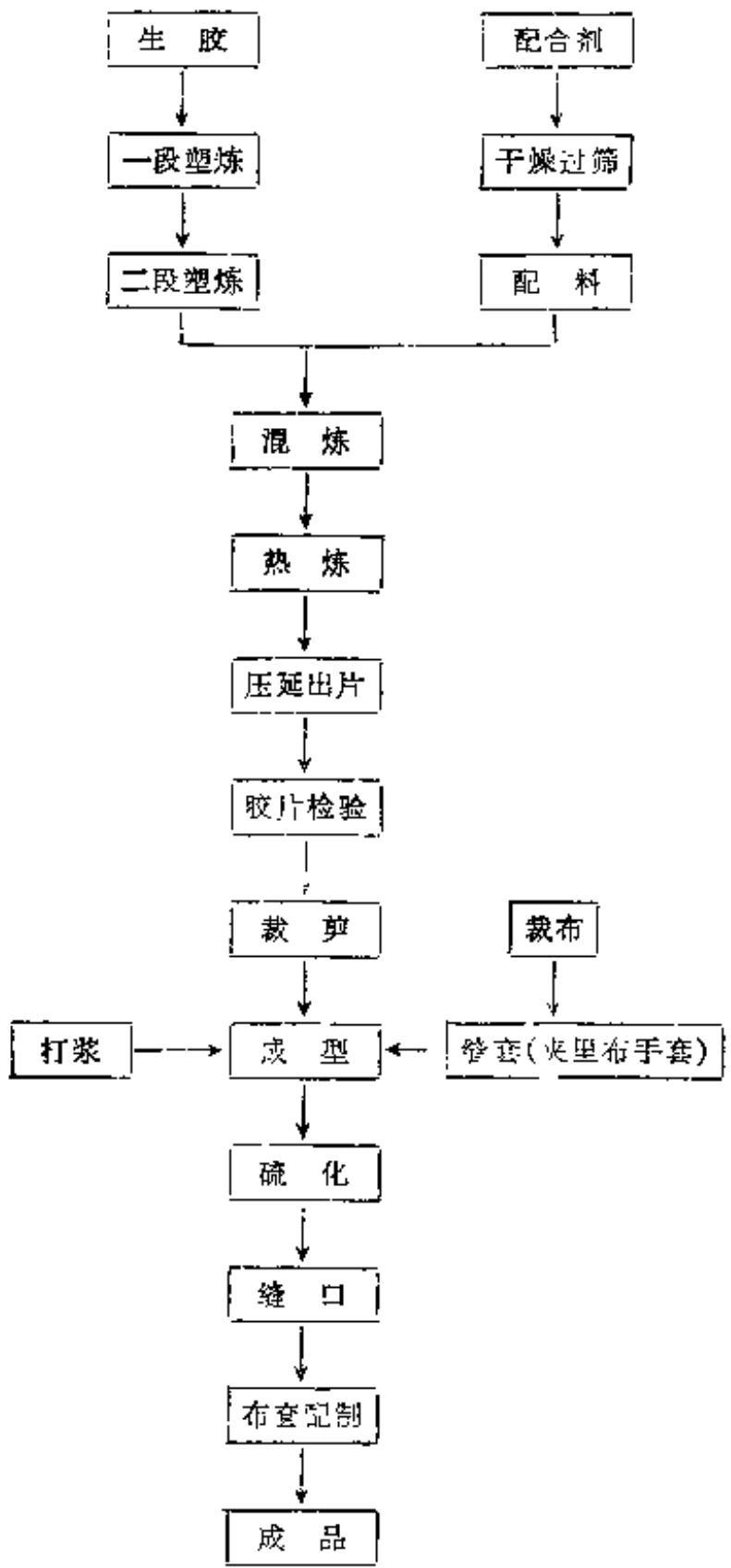


图 1-2-31 防X射线手套工艺流程

水管及胶木螺纹盖所组成，在帽身中间隔层用胶布隔开，胶布上有蜂蜗状洞孔，以防止冰块落入后部刺伤病人后脑部位的表皮组织，其规格见表1-2-31。

（2）配方和工艺

① **配方举例** 冰囊、冰袋和冰帽均系薄壁制品，并要与多棱角的碎冰接触，成品要求柔软和抗撕性好，其配方举例见表1-2-32。

② 工艺简述 冰囊和冰袋用模压成型硫化方法生产，其工艺可参见本分册热水袋部分。冰帽用压延粘贴法生产，其工艺流程见图1-2-33。

工艺注意事项：

i 橡胶应剥去外包皮，配合剂使用前必须过筛和干燥。

ii 硫化好的冰囊和冰袋在脱模芯前必须放入清水中冷却，以防脱模时造成破裂，成品还需在稀碱液中处理，最后用热水清洗，干燥后方可装配和包装。

iii 冰帽的粘贴必须牢固，要逐只检验是否有渗漏现象，成品不需用碱液和热水处理。

（八）兽医器械类橡胶制品

本类橡胶制品作为兽医器械的配件和人工配种方面作为人工采精及授精器工具用。其部分产品见图1-2-34。现按其产品的结构、性能、工艺和特点等予以叙述。

1. 兽用导尿管

这类产品的一般要求和人用导尿管类似，即表面光滑，具有一定的硬度和弹性，使之容易插入牲畜的体内而不致弯瘪，而且不擦伤牲畜体内的粘膜组织，并应考虑到耐寒性，以利在寒冷地区室外使用。

表 1-2-29 防X射线手套的混炼操作方法

次 序	加 料 顺 序	操 作 方 法	辊距,mm
1	塑炼胶	靠大齿轮放入轧炼滚光	0.8～1
2	硫黄	用80目筛均匀筛入胶内,盘底扫干净	3～4
3	钙基脂	分散均匀后左右开刀,翻包2～3次	4～5
4	氧化铅及其它配合剂	未分散均匀时严禁开刀	5～6
5	促进剂、防老剂	分散均匀后左右开刀,翻包2次	5～6
6	薄通	翻三角包4～5次	0.8～1
7	出片	轧光出片	6～7

表 1-2-30 防X射线手套的检验条件

名 称	距离焦点,mm	电流,A	时间,s	电压,kV
防X射线手套	920	100	1	65

注：防X射线手套要求含铅当量大（0.4左右），重量轻，质地柔软。

兽用导管类制品，一般均采用压出后直接硫化的方法制造，其硫化方法同单腔压出胶管。某些导管因外壁光洁度要求高，需采用入模充气硫化的方法，这里以兽用导尿管为例介绍如下。

兽用导尿管用于马、驴、骡、骆驼等大牲畜，供通导尿路阻塞之用，要求管身的硬度（邵尔）在80以上，以便于插入牲畜尿道，而导管的顶部要柔软些，硬度需在50（邵尔）以下，使插入牲畜尿道时不致擦伤组织。所以整支导管分前后两段硬度不同，其简要工艺如下。

（1）工艺流程 见图1-2-35。

（2）压出 将两种不同硬度的胶料压出成内外径一致的胶管，压出工艺同单腔压出胶管。

（3）粘贴 两种不同硬度的管坯，用电热刀切成一定长度，接口处切成斜面，在斜面上涂抹汽油，然后相互粘结。

（4）入模、充气、硫化、打孔等均参照单腔入模导管同一工艺操作。

2. 兽用人工采精器

兽用人工采精器的橡胶部件较多，包括采精用的假阴道内胎、外壳、集精瓶的保护套、集精杯以及授精用的输精管等。在设计人工采精器橡胶制品的配方时，必须考虑所选用的原材料不能对精液有杀害作用。不能用酸性物质及杀菌性配合剂（如秋兰姆类促进剂等）；也不能用吸水性较高的原材料（如天然胶乳等）。

（1）配方举例 见表1-2-33。

（2）假阴道内胎

①规格 假阴道内胎的规格根据各种牲畜而不同，见表1-2-34。

②工艺简述 假阴道内胎系压出薄壁制品，胶料需用60目滤胶机过滤，去除所含杂质。在压出时，内壁喷上隔离剂。假阴道内胎要求柔软、光滑并富有一定弹性。因此压出后的胶管，还需穿入模芯（无缝钢管）才能硫化。

（3）假阴道外壳 是硬质胶或半硬质胶的模压制品，由于胶料的含硫量较高，一般均

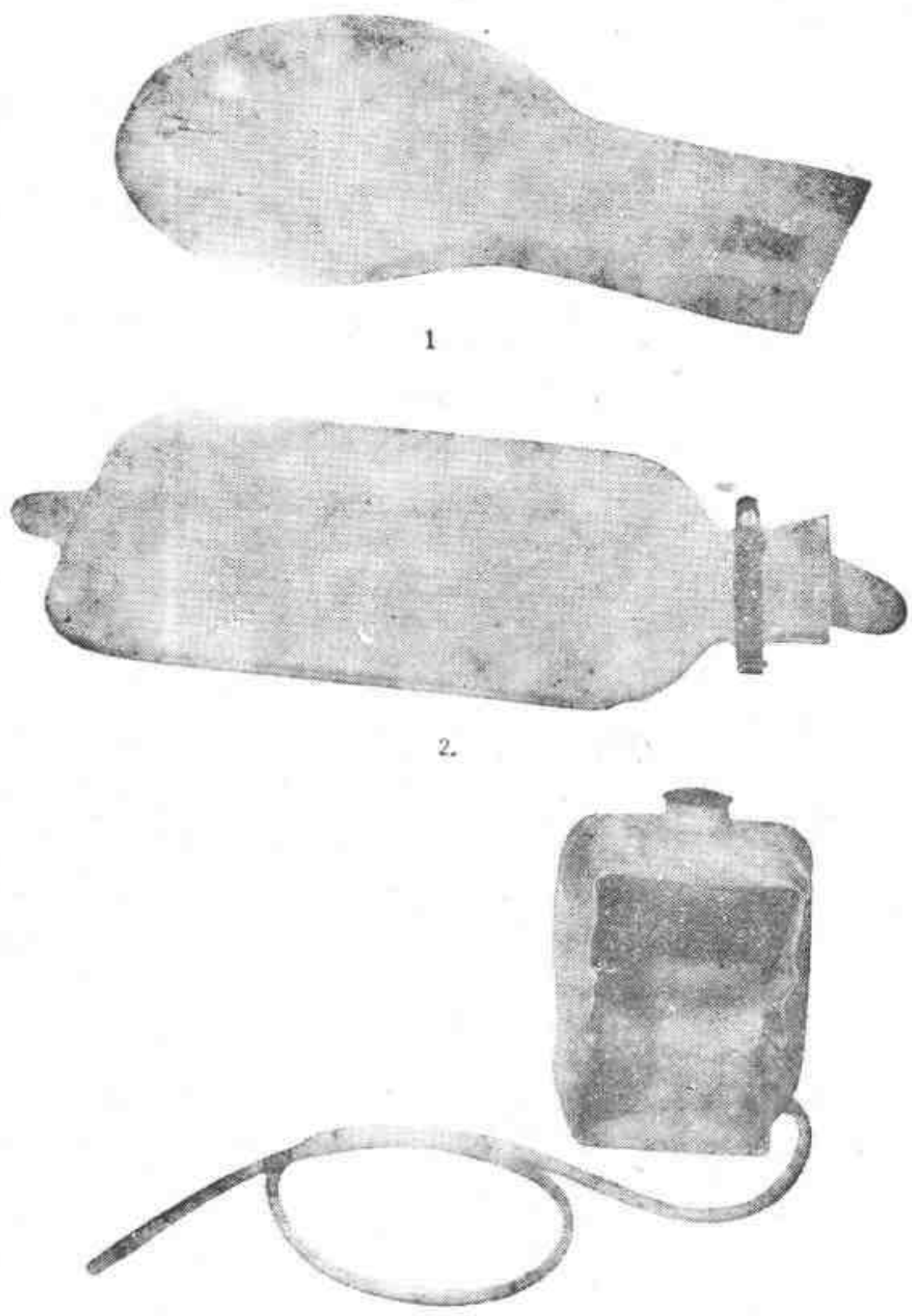


图 1-2-32 冰囊、冰袋和冰帽

1—冰囊；2—冰袋；3—冰帽

表 1-2-31 冰囊、冰袋和冰帽的规格

品　　名	式　　样	长,mm	宽,mm	高或直径mm	容量,ml
喉头小袋(项囊)	横开口螺旋盖式	360	80		400
圆形冰囊	横开口螺旋盖式			200	900
腰形冰囊	横开口螺旋盖式	290	170		1170
冰袋	中口夹闭式	480	220		4000
冰帽	横开口螺旋盖式	240	165	270	7000

表 1-2-32 冰囊、冰袋和冰帽配方

原 材 料	冰囊、冰袋	冰 帽	原 材 料	冰囊、冰袋	冰 帽
1号烟片胶	100	100	硬脂酸	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.8	锌钡白	3.0	
氧化锌	10	5	碳酸钙	74.5	100
促进剂M	1.0	1.2	氧化铁红	0.3	3
促进剂DM	0.5	0.4	机 油	5.0	
促进剂D	0.15	0.1	有机颜料	0.8	
防老剂D	1.0	1.0	凡士林		5
石蜡	0.75	1.0			

采用二次硫化，前一次使制品定型，后一次达到正硫化点。

五、成品试验方法

医用橡胶制品因与人体或药物接触，其成品试验除必须测试常用的物理机械性能项目外，还需增加医用制品必须考虑的检验项目和试验方法，才能保证产品使用时的可靠性和安全性。如成品中由于配合剂的迁移会引起亚急性或慢性中毒问题或造成药物变质，此外还必须严格控制有害元素和测定某些生物试验项目。

1. 内脏导管的内腔通畅检验法

用带刻度的玻璃滴定管装清水50ml，另外用内径大于所测定导管内径的短橡皮管及玻璃管为接引管，与导管的漏斗状尾端相连接，然后开启玻璃活塞（或放松橡皮管）使50ml清水在常压下流展，用秒表准确记录所耗时间（单位：s）。

2. 酸碱度测定

称取经蒸馏水清洗并干燥的成品胶料10g，放入100ml蒸馏水，盖上表面皿加热煮沸30分钟，煮沸时要适时加水，以补充蒸发掉的水分。另用蒸馏水同样处理作为对照，冷却后用蒸馏水补足至100ml，用pH计测定两者的pH值。

3. 胶管扯力试验

橡皮管两端以垂直方向拉长到规定内径尺寸的300%；另一方法是将橡皮管一端套于锥形棒上，一直套到锥形棒的直径等于橡皮管内径的300%为止，取下后观察橡皮管内径有无裂痕和损伤现象。

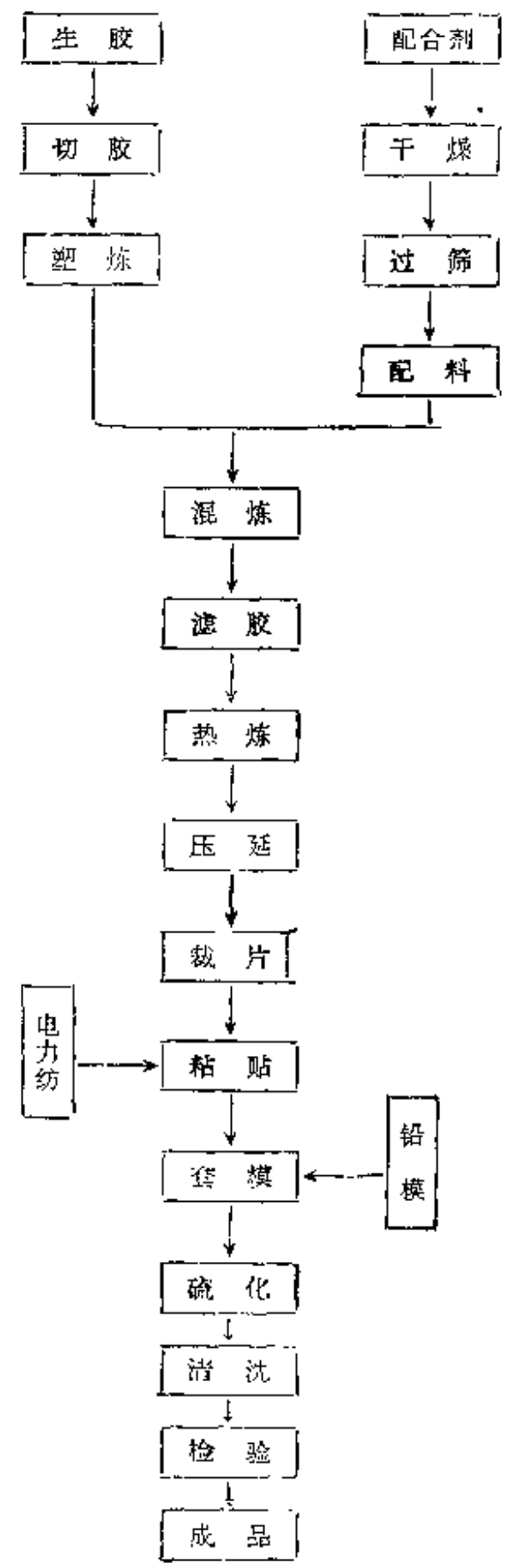


图 1-2-33 冰帽工艺流程

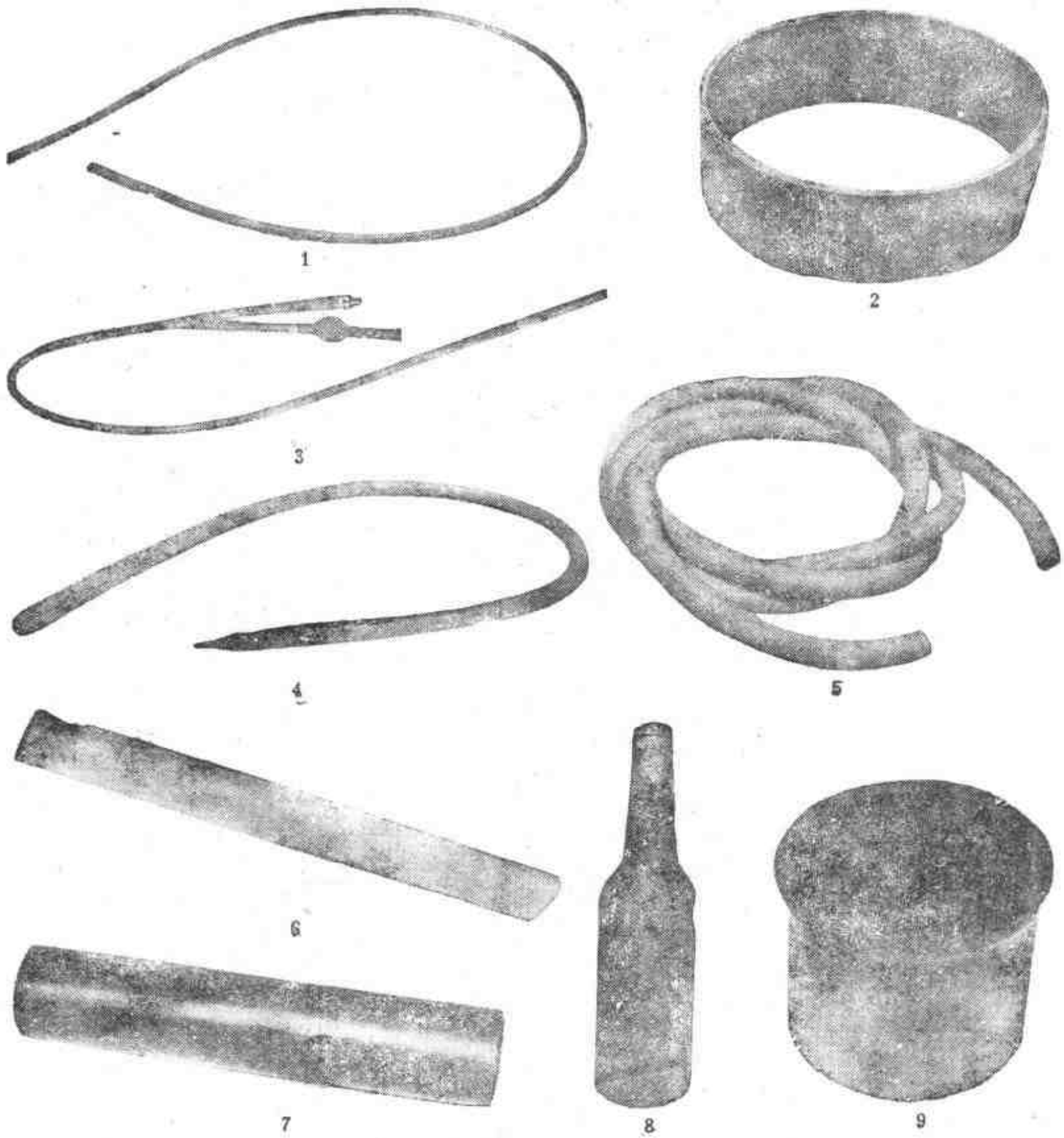


图 1-2-34 兽医用橡胶制品

1—兽用导尿管；2—假阴道胶皮圈；3—牛采卵器；4—马用输精管；5—胃导管；6—假阴道内胎；7—假阴道外壳，8—喂药瓶；9—集精杯

4. 抗生素胶塞针刺试验

（1）注射针头为$6\frac{1}{2}$#不锈钢标准针头，针头斜面角度为$14\pm^{0}_{3}$°，并应光滑，边缘无加工后留下的毛刺和粗糙面。

（2）针刺试验用药瓶为透明拉管玻璃瓶，药瓶先用过滤的蒸馏水洗涤干净，而后注入

约$\frac{1}{2}$容量的过滤蒸馏水以备使用。

（3）取出处理后的胶塞，塞在注入蒸馏水的瓶上，而后用挑选好的针头套在5ml注射器上，在刺针圈内垂直下刺到底，并注入蒸馏水1ml，取出针头，将瓶放置在黑色背面的前面，在日光灯下目测瓶内有无橡皮屑落下（其它悬浮物不计）。以上操作重复两次，共刺3针。

5. 可溶性金属盐（钡、汞、铅、砷）的鉴定

称取经蒸馏水清洗并干燥的成品胶料10g，放入容量为150ml的烧杯中，加2%乙酸100ml，浸泡24小时，然后取出10ml，放入50ml的比色管中，加10ml新鲜制备的饱和硫化氢水溶液，经10分钟后不得呈色（空白试验为10ml2%乙酸加上10ml新鲜制备的饱和硫化氢水溶液）。如出现混浊，应做另一项试验，即在硫化氢溶液加入前，先在试验及空白试验液中，各加0.5g抗败血酸，待溶解后再加入硫化氢水溶液，不得呈色。

6. 药塞自封性试验

取处理后的胶塞5只，干净玻璃瓶5只，并注入约相当于$\frac{1}{2}$容量的1%甲基橙溶液中，盖好胶塞，压紧铝盖，用规定的标准针头在胶塞针刺圈中垂直下刺10针，拔出针头，倒置玻璃瓶，观察针刺部位有无甲基橙溶液渗漏，然后把玻璃瓶倒置于培养皿内，皿内加蒸馏水使整个铝盖浸没于水面下，放置于真空度为80.0 kPa（600mmHg）的容器中30分钟，取出观察，如无甲基橙溶液渗透，视为试验合格。

7. 急性毒性试验

取健康无伤、体重17～20g的小白鼠5只，各取试品萃取液0.5ml注入每只小白鼠的尾静脉，应在4～5秒内匀速注射完毕，规定全部小白鼠在注射后的48小时内不得有死亡。

8. 刺激性试验

取健康家兔1只放于固定箱中，待安定后观察正常时眼结膜的色泽及血管分布。然后将

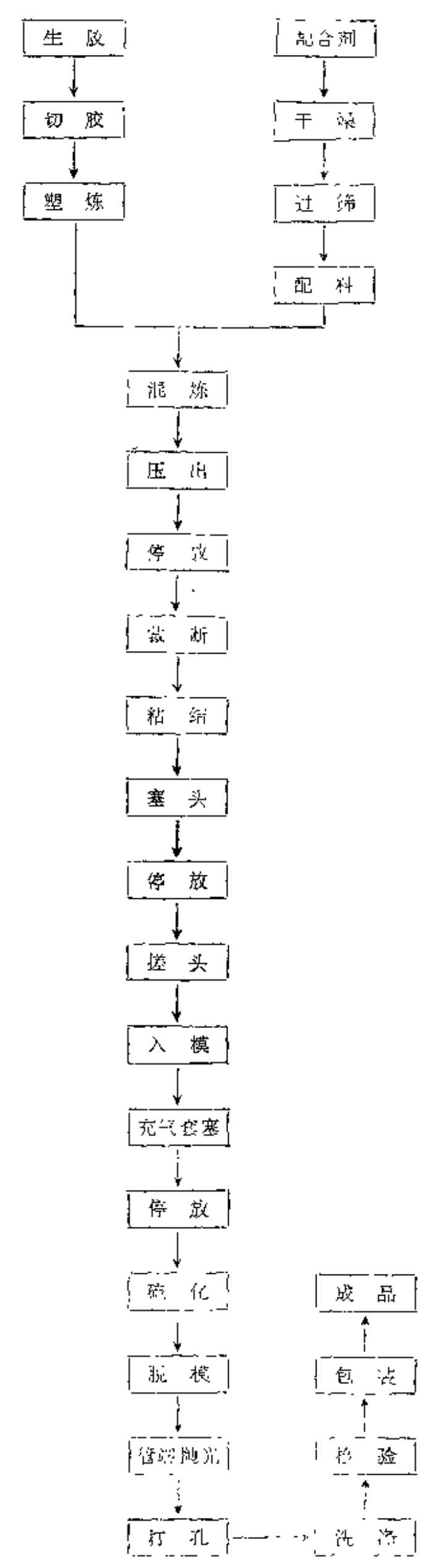


图 1-2-35 兽用导尿管工艺流程

表 1-2-33 兽用采精器配方

原材料名称	假阴道内胎	羊假阴道外壳	马用输精管	原材料名称	假阴道内胎	羊假阴道外壳	马用输精管
1号烟片皮	100	100	100	石蜡	1.5	10	1.5
氧化锌	13		13	凡士林	3.5	10	2
碳酸钙	16	30	16	硫黄	1.6	40	2.5
防老剂264	1		1	陶土		30	
促进剂808	1.3		1.4	碳酸镁		30	
促进剂D		2.5		沥青		5	
促进剂M		0.3		半补强炉黑		10	
硬脂酸	1.2		1.2	二丁酯			5

表 1-2-34 假阴道内胎规格

名　　称	长度,mm	阔度,mm	厚度,mm
马内胎	840～860	135～140	0.8～1.3
牛内胎	710～730	92～96	0.7～1.2
猪内胎	490～510	92～96	0.7～1.2
羊内胎	320～340	50～54	0.5～0.9

下眼睑拉成环形，并用手指压住鼻泪管，分别于左右眼内滴入试品萃取液和生理盐水各0.1ml。1分钟放手任萃取液自然流出。在3小时内，每隔1小时轻轻翻开眼皮，观察结膜的反应1次，以无明显的充血、流泪、羞明、水肿等刺激症状者为合格。

9. 过敏性试验

取豚鼠6只，隔天肌肉注射试品萃取液0.2～0.5ml，连续3次，然后将豚鼠均分两组。第一组于首次注射后的第14天由外颈静脉或后脚掌外侧的静脉注射试品萃取液1～2ml，观察注射后有无用爪搔鼻、喷嚏、竖毛、抽搐、呼吸困难，大小便失禁、休克和死亡等反应。第二组于首次注射后的第21天同样在静脉注射试品萃取液，并进行观察。如两组豚鼠均未出现明显的过敏反应，即可认为过敏反应试验为阴性。

（黄嘉祺）

第三节　体内医用橡胶制品

一、材料及配合

（一）主体材料

1. 硅橡胶

（1）基本性能　硅橡胶是一种特种合成橡胶，按硫化体系可以划分为热硫化硅橡胶、室温硫化硅橡胶和加成硫化硅橡胶。室温硫化硅橡胶按包装又可以分为单组分和双组分。这几种硅橡胶均是由$\left(\begin{matrix}|\\ Si\text{—}O\\ |\end{matrix}\right)_n$构成主链的线型高聚物，它之所以能应用于人体体内，是因为具有以下特点。

① 生物相容性好，组织反应轻，且在体内受活组织和体液影响少，与其它高分子材料相

比，在生物体内稳定性明显优越。见表1-2-35和表1-2-36。

表 1-2-35 生物环境对各种聚合物的效应影响

材料名称	效应
尼龙66	拉伸强度下降
尼龙6	几星期后仅有轻微吸收
聚氨酯	降解，拉伸强度下降
聚酯	无明显降解，拉伸强度有轻微变化
聚丙烯酯	无明显降解，拉伸强度下降
聚四氟乙烯	无明显降解
硅橡胶	无明显降解
聚甲基丙烯酸甲酯	拉伸强度有轻微变化
聚乙烯	无明显脆化或降解

表 1-2-36 机体内移植高分子材料的物理性能变化

材料名称	移植前		17个月后	
	拉伸强度 MPa(psi)	相对伸长率,%	拉伸强度 MPa(psi)	相对伸长率,%
尼龙	64.12(9300)	550	35.85(5200)	140
聚四氟乙烯	20.34(2950)	220	25.65(3720)	350
硅橡胶	6.55(950)	800	6.41(930)	890
聚乙烯	18.62(2700)	780	13.31(1930)	420
聚酯	126.17(18300)	100	120.24(17440)	100

硅橡胶埋藏于体内的不同部位时，其力学性能变化不大，具有良好的生物老化性。Seininger曾经将硅橡胶植入狗的腹壁肌肉内17个月，对比其物理机械性能没有发生显著变化。又有人将硅橡胶埋置于肾脏内40个月后，对比其物理机械性能很少变化；Sanislow曾将硅橡胶置于狗的胆管内9个月后，未发现硅橡胶表面出现不正常沉积物，与硅橡胶接触的部位，未发现有明显的组织反应。

② 血液相容性好。由于硅橡胶的Si—O主链被侧链上甲基等烷基屏蔽而成为疏水性材料。硅橡胶植入体内后，与周围组织不会发生粘连，最后在材料周围形成一个纤维包膜。硅橡胶与血液的相容性也较好，与血液接触后的凝血时间较长，从下列数据就能看出。各种高分子材料用勒宁格尔（Leininge）法引起血栓时间的对比，如表1-2-37所示。

表 1-2-37 在各种高分子材料上形成血栓的时间

材料	时间,min	材料	时间,min
聚苯乙烯	9	天然橡胶	10
聚乙烯	11	乙丙橡胶	5
丁二烯吡啶橡胶	12	氟硅橡胶	18
聚氯乙烯	12	硅橡胶	15

③ 链间吸引力弱，具有良好的透气性和选择性透气率，见表1-2-38。

表 1-2-38 各种橡胶对氧气的渗透率（P）①对比

橡胶名称	$P_{O_2}\times10^9$	橡胶名称	$P_{O_2}\times10^4$
二甲基硅橡胶	45.0 (60.0)	天然橡胶	1.8 (2.4)
氟硅橡胶	8.25 (11.0)	丁基橡胶	0.11 (0.14)
丁腈-硅橡胶	6.4 (8.5)	氟橡胶	0.0075(0.01)

① P的单位是$\frac{cm^3(STP)\cdot cm}{cm^2\cdot s\cdot kPa}$ $\left(\frac{cm^3(STP)\cdot cm}{cm^2\cdot s\cdot cmHg}\right)$（$cm^3(STP)$表示标准状态下的体积）。

硅橡胶的这种特性使它作为药物释放载体已有许多实际应用。

④耐化学介质的性能较好。室温浸泡168小时和200小时后测体积膨胀、重量增加的情况见表1-2-39。

表 1-2-39 硅橡胶的耐介质性能

介质名称	试验条件	增重(Δg),%	体积膨胀(ΔV),%	介质名称	试验条件	增重(Δg),%	体积膨胀(ΔV),%
10%甲醛水溶液	室温×168h	0.55	0.59	20%盐酸	室温×100h	−0.16	−0.24
生理食盐水	室温×200h	0.27	0.16	20%硫酸	室温×100h	0.04	0.17
5%乙酸	室温×200h	0.64	0.47	20%硝酸	室温×100h	0.15	—
5%碳酸钠	室温×200h	0.27	0.20	20%氢氧化钠	室温×100h	−0.11	−0.04
人造体液①	37℃×200h	0.20	0.12	甲基硅油(100mPa·s)	室温×100h	73	84
蒸馏水	37℃×168h	0	−0.09				

① 人造体液配方：100ml水中含NaCl 0.68g，KCl 0.22g，$NaHCO_3$ 2.5g，NaH_2PO_4 0.35g。

⑤ 耐天候老化性能 据美国Dow Corning公司报道，在美国南部佛罗里达州对硅橡胶进行挂片老化试验表明，经18年后其性能仍无明显变化。

⑥ 耐高温消毒性能优异。大多数医用高分子制品的消毒是在低温下以氧化乙烯(EO)气体处理的。由于橡胶对EO气体的吸附量较大，见表1-2-40。残留的EO往往在灭菌后经过数日也不逸出，以致对人体产生危害。

表 1-2-40 EO在高分子中的残留浓度

高分子材料	残留物氧化乙烯,ppm	高分子材料	残留物氧化乙烯,ppm
聚氯乙烯	10000～30000	天然橡胶	20000～35000
聚砜	15000～25000	一般合成橡胶	20000
聚乙烯	5000～10000	硅橡胶	15000～20000
聚丙烯	15000		

硅橡胶由于耐热性好，可以经受高温消毒（见表1-2-41），按常规在高压釜中，经高压蒸汽131℃〔0.21MPa(30lbf/in²)〕消毒20分钟，或121℃〔0.10MPa(15lbf/in²)〕消毒30分钟。有时为了彻底消除热源，对应用于重要部位的硅橡胶人工脏器作更为严格的消毒。先用蒸馏水洗净后，再放在10%甲醛水溶液中浸泡4小时，冲洗干净后再煮沸消毒4小时，灭菌备用，

在手术前再煮沸消毒1小时，要求性能基本不下降，见表1-2-41及表1-2-42。

表 1-2-41 医用热硫化硅橡胶①制品经高温高压消毒后的性能要求

测试项目 / 消毒次数	拉伸强度 MPa(kgf/cm²)	伸长率 %	硬度 (邵尔A)	测试项目 / 消毒次数	拉伸强度 MPa(kgf/cm²)	伸长率 %	硬度 (邵尔A)
0	9.3(95)	410	60	20	8.9(91)	380	60
5	8.6(88)	390	60	25	9.4(96)	398	61
10	8.6(88)	380	60	30	8.7(89)	360	60
15	8.2(84)	364	60				

① 该配方采用2#D_4处理白炭黑为填充剂；
消毒试验条件：每次经120℃×30min (0.1MPa)。

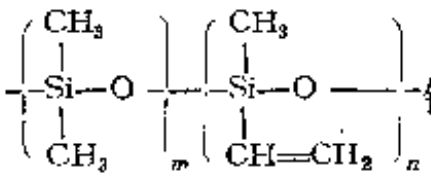
表 1-2-42 医用硅橡胶①消毒后的性能

试验条件 \ 测试项目	拉伸强度 MPa(kgf/cm²)	伸长率,%	变形,%	硬度(Sh)
试验前	10.5(107)	482	9	73
经 0.15MPa(1.5kgf/cm²)×4h×2次高压水蒸汽	8.9(91)	392	9	74
经10%甲醛水溶液37℃×4h	11.3(115)	505	7	69

① 该配方中填充剂采用4#D_4处理白炭黑。

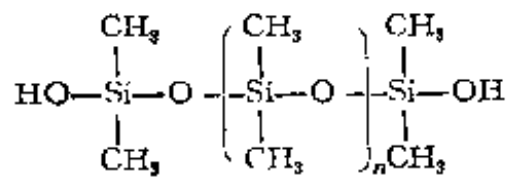
（2）分类　硅橡胶按其硫化体系可分成以下三类。

① 热硫化硅橡胶　生胶是由乙烯基甲基硅氧链节和二甲基硅氧链节组成的线型聚合物，



链节乙烯基含量在0.2%左右，分子量在40～70万，挥发分小于2%(150℃×3h的低沸点含量)，生胶清彻透明，不含杂质。

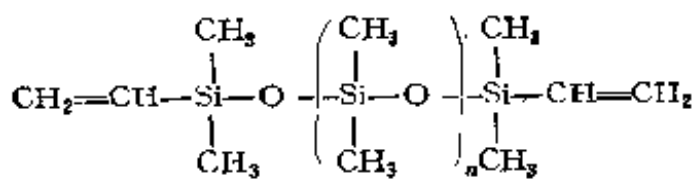
② 室温硫化硅橡胶　该生胶成分是α,ω-端羟基聚二甲基硅氧烷，其分子结构式为



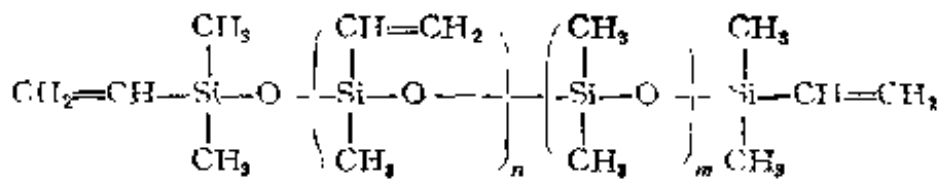
粘度一般在1～50Pa·s，分子量在2～15万之间，150℃×3h的低沸点挥发分含量应控制在1%以下。

其中医用注射型硅橡胶的粘度为1.5～3.0Pa·s (25℃)，粘均分子量为2.5～3.5万，挥发分(150℃×3h的低沸点含量)在0.5%以下。

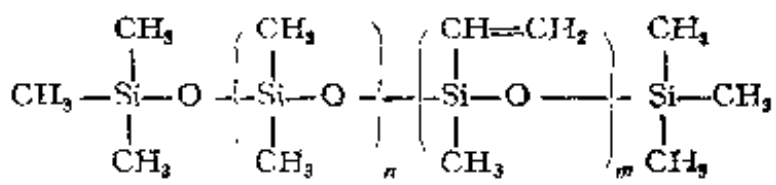
③加成硫化硅橡胶　根据乙烯基在分子中的位置不同，加成硫化硅橡胶可以有如下三种结构的乙烯基甲基聚硅氧烷：



(I)



(Ⅱ)



(Ⅲ)

结构Ⅰ为液态硅橡胶（LSR），可在室温或中温下硫化，结构Ⅱ及Ⅲ一般作为高温加成硫化硅橡胶使用。这种硅橡胶通过聚硅氧烷上的乙烯基和硅氢基之间的加成反应而完成硫化过程，具有以下几个优点，因而特别适合于人体医用：

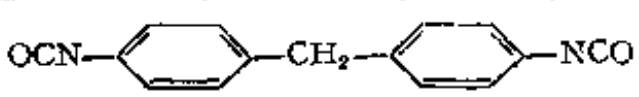
i 无硫化剂的分解物或副产物残留；

ii 硫化温度广泛，一般不需要后硫化；

iii 产品透明度和抗撕裂强度高；

iv 液态橡胶可采用注模硫化。

2．聚氨酯弹性体

聚氨酯弹性体又称聚氨基甲酸酯橡胶，是一种主链上含有较多氨基甲酸酯基团 $\left(NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\right)$ 的弹性体材料。一般由聚酯、聚醚和聚烯烃等低聚物与多元醇、多异氰酸酯或二胺类扩链剂逐步加成聚合而成，它是一种介于一般橡胶与塑料之间的高分子材料，既具有橡胶的一般高弹性，又具有塑料的高强度；它的伸长率大，硬度范围宽广，耐磨、生物相容性特别是抗凝血性突出。故多用作人工心脏的血泵材料。目前认为用于体内较好的材料是聚醚型聚氨酯，如Biomer是由四甲基醚醇（$H[O(CH_2)_4]_{n+1}OH$）与二苯甲烷-4,4′-二异氰酸酯（  ），又由二胺作为扩链剂逐步聚合而成的，是一种热塑性材料，国外已用于人工心脏辅助泵的材料，疲劳试验数据已超过1.5亿次。

3．纯化天然橡胶

天然橡胶是最早使用的医用弹性体，由于它含有杂质较多，所用的配合剂等对人体反应较大，只有经过纯化改性后，才能用于人体。

对天然橡胶进行纯化，有脱酸乳蛋白的净化方法以及掺入肝素、蛋白质、非离子型表面活性剂等方法，经过净化的天然橡胶要选用适宜的硫化体系，如用有机过氧化物硫化或进行辐射硫化制成体内应用的橡胶制品。辐射硫化的天然胶乳无毒，强度高。天然橡胶经过两次离心处理后，灰分从0.54%降到0.26%，氮含量从0.38%降到0.21%，使胶乳中的蛋白质、多糖以及无机盐化合物等杂质都可大大地降低。

（二）辅助材料

体内医用的生胶品种一般有硅橡胶、聚氨酯弹性体、纯化天然橡胶三种，但是国内外应用较多的是硅橡胶，所以，以下就介绍硅橡胶制品所需的几种配合剂和硫化剂。

1．白炭黑

白炭黑即二氧化硅，是硅橡胶的主要补强剂，在体内医用硅橡胶制品中应用最多的有2号气相白炭黑、2号D_4处理白炭黑和硅氮烷处理的气相白炭黑三种。

2号气相白炭黑的规格（沈阳化工厂73年修订技术标准）如下：

比表面积（染料吸收法），m^2/g	75～105	Fe_2O_3，%	—
吸油值（蓖麻油），kg/g	2.6～2.9	铵以NH_3，%	≤0.03

表观密度，g/cm³	≤0.05	机械杂质	微量
pH值	4～6	110℃×2h干燥减量，%	≤3
Al_2O_3，%	—	900℃×2h灼烧减量，%	≤5

（但是该标准不能全部反映白炭黑的色泽及工艺性、补强性能，作为医用的补强填料往往要经过小样测试进行挑选。）

2号D_4处理白炭黑是2号气相白炭黑经八甲基环四硅氧烷表面处理而成，可用来改善硅橡胶混炼胶的结构化现象。用于体内医用硅橡胶的2号D_4处理白炭黑可以用下法制备：2号气相白炭黑与D_4（八甲基环四硅氧烷）按100:15比例配合，搅拌加热回流6小时，冷却至室温，然后于250℃烘箱中加热处理2小时。

用硅氮烷处理白炭黑也可以改善硅橡胶混炼胶的结构化现象，同时提高硅橡胶的拉伸强度及撕裂强度。它的制备方法有干法和湿法两种。湿法加溶剂，温度较低，如4#气相白炭黑加入石油醚（150重量份）在搅拌升温下，出现回流（66℃），然后按配比开始滴加六甲基二硅氮烷（20重量份）、甲基乙烯基环硅氧烷与石油醚的混合物（1.3重量份）。滴加历时1小时以后，继续回流12小时，停止加热，冷至室温，进行过滤。滤液石油醚回收后再利用，过滤得到的半成品，先用红外灯加热烘干，在真空96.0～97.3kPa（720～730mmHg），170～180℃条件下处理5小时，就得到硅氮烷处理白炭黑，即高抗撕白炭黑。其物理化学性能如下：

外观　白色粉末	pH值　7～8
挥发分　≤2.5%	比表面积（色谱法）200～400m²/g
灼烧减量　≤2.0%	

干法处理不加溶剂，处理温度为90～120℃，时间3～6小时，处理完毕，抽真空。在150℃下脱低沸物3～5小时。

2. 硫化剂和催化剂

热硫化硅橡胶所用的硫化剂一般是过氧化物，如2,4-二氯过氧化苯甲酰（DCBP）、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷（DBPMH）。

二氯过氧化苯甲酰可用于热空气硫化制品，在热空气中硫化不产生气泡。

2,4-二氯过氧化苯甲酰的物理化学性能：熔点162～163℃，分解温度96～96.5℃，含量96%。国外商品牌号有Cadox TS-50，Luperco CST，均为50%活性的膏状物。

2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷的物理化学性能：分解温度140～148℃，沸点60℃（13.3Pa（0.1mmHg））。国外商品牌号有Varox（50%）、Lupersol 101（90%）、Lupersol 101 XL（50%）。

双组分室温硫化硅橡胶所用的交联剂为正硅酸酯类，烷基烷氧基硅烷等，能够用作医用催化剂的为2-乙基己酸亚锡，即异辛酸亚锡

$$(CH_3-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O)_2Sn$$

单组分室温硫化硅橡胶有乙酸型、酮肟型、胺型、酰胺型等，一般作为胶粘剂、密封腻子。其中乙酸型硅橡胶作为医用胶粘剂使用的历史最长，其结构式为

$$(CH_3COO)_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}-O-\left(\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}-O\underset{\underset{CH_3}{|}}{}\right)_n-\overset{\overset{CH_3}{|}}{Si}(OOCCH_3)_2$$

在隔绝潮气的条件下可稳定地存放在软管中，当与大气中潮气接触时，酰氧基即发生水解及缩合而使硅橡胶交联：

$$\equiv Si-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O \longrightarrow \equiv Si-OH + CH_3COOH$$

$$\equiv Si-OH + \equiv Si-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + CH_3COOH$$

$$\equiv Si-OH + \equiv Si-OH \longrightarrow \equiv Si-O-Si\equiv + H_2O$$

美国Dow corning公司的Silastic® medical Adhesive Type A即为典型产品。

加成型硅橡胶常用氯铂酸与带有不饱和链状或环状硅氧烷的络合物，以及氯铂酸的各种溶液作为催化剂，其中以氯铂酸与四甲基二乙烯基二硅醚的络合物的催化活性较高，它的制备方法举例如下。

按50g $(Me_2ViSi)_2$比1g $(H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O)$ 的比例投料，搅拌加热回流（120℃）1小时，冷至室温，过滤，将滤液水洗至中性，用无水氯化钙干燥再过滤，于棕色瓶内保存。使用后盖紧瓶塞以免铂黑析出。

3. 操作助剂

在硅橡胶（特别是热硫化硅橡胶）的加工过程中，为了操作方便以及防止结构化倾向，往往加入少量操作助剂，如羟基硅油、烷氧基硅烷等。

（三）配合

体内医用硅橡胶制品因用在体内，所以它的配合原则是：①配方力求简单，可加可不加的辅助材料尽量不加；②各种配合材料要求纯净，有毒物质严禁加入。现将配方示例介绍如下。

（1）模压硫化硅橡胶配方

甲基乙烯基硅橡胶	100	2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷	0.5～1
2号D_4处理白炭黑	45～50	膏状二氯过氧化苯甲酰（40%）	—
羟基硅油	2～3		

（2）高抗撕硅橡胶配方

配方1　用于热空气硫化、挤出制品

甲基乙烯基硅橡胶	100	膏状二氯过氧化苯甲酰（40%）	1.5
高抗撕白炭黑	50		

配方2　用于模压硫化

甲基乙烯基硅橡胶	100	六甲基环三硅氮烷和八甲基环四硅氮烷的混合物 $(D_3^N+D_4^N)$	6～9
4号气相白炭黑	50	2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷	0.1
羟基硅油	2～3	过氧化苯甲酰（膏状）	0.2

（3）高硬度硅橡胶配方

甲基乙烯基硅橡胶	100	甲基硅树脂	5～10
高抗撕白炭黑	50～70		

（4）压出制品用硅橡胶配方

甲基乙烯基硅橡胶	100	羟基硅油	2～3
2号D_4处理白炭黑	45～50	膏状二氯过氧化苯甲酰（1:1）	2～4

二、体内医用硅橡胶制品分类

体内医用硅橡胶制品按用途一般可分为三大类：①整形材料及制品，用于整复组织畸形或凹陷缺损；②人工脏器，是替代人体内脏器官的人工器官；③药物载体及包囊材料，植入体内或放置于关键部位，药物通过载体或包囊进行缓慢稳定释放，达到治疗的目的。根据具体应用部位，每类又可划分为若干品种，如下所示：

- 体内医用硅橡胶制品分类
  - 整形材料及制品
    - RTV 注射型硅橡胶
    - 加成型注射硅橡胶
    - 人工乳房
    - 人工睾丸
    - 皮肤扩张器
    - 人工耳廓、人工鼻梁
    - 硅橡胶胶块
    - 硅橡胶海绵
  - 人工脏器
    - 五官科
      - 活动义眼
      - 视网膜剥离垫块
      - 环扎带（轮形、点形）
      - 人工鼓膜
      - 人工喉
      - 上颌窦对扎引流管
      - 人工晶状体
    - 神经科
      - 脑积水引流装置
      - 人工脑膜
      - 人工脑颅骨
    - 骨科
      - 人工肌腱
      - 人造镫骨
      - 人工尺骨小头
      - 人工月骨、人工身状骨
      - 人工手指关节
      - 人工足指关节
      - 人工扎带
    - 胸外科
      - 人工心脏
      - 人工肺（膜式）
      - 人工心脏二尖瓣、生物瓣缝环
      - 人工食道
    - 泌尿科
      - 腹膜透析管
      - 显影栓塞剂
      - 导尿管
    - 普外科
      - 肝腹水引流装置
      - 静脉导管
      - 胆囊管
  - 药物释放载体
    - 阴道避孕环
      - 甲地孕酮避孕环
      - 十八甲基炔诺酮避孕环
    - 药头导尿管
    - 抗癌药物载体
    - 长效皮下埋植剂

三、体内医用硅橡胶制品的加工工艺

（一）体内医用热硫化硅橡胶的配炼

热硫化硅橡胶胶料是聚二甲基硅氧烷和少许甲基乙烯基硅氧烷的共聚物，配加填料、操作助剂和硫化剂而成的混炼胶，要求避免不必要的添加剂。

美国 Dow Corning 公司近年来生产的医用级硅橡胶除了公开物理机械性能外，还报道了金属杂质含量的最大允许值、化学性能以及生物学性能。见表1-2-43。

1. 机械设备

医用硅橡胶的混炼一般在6in或 10in 的开炼机上进行，它的两个辊筒是用冷硬铸铁制成的，辊距可调，两辊的转速是不等的，速比一般控制在1.2:1到1.4:1之间，辊筒必须能通水冷却，以使混炼时保持橡胶温度低于44℃。

炼胶机上装有挡胶板，一般使用聚四氟乙烯塑料制成，以免在混炼时，硅橡胶挤到挡板的下面而会粘附污物，挡胶板应该是可卸式，在每次混炼后都要卸下清洗，在混炼前也必须再清洗，以保持聚四氟乙烯挡板的洁净。

炼胶机上还要装上防尘罩，以防在混炼过程中白炭黑到处飞扬，防尘罩连结排风管道，外接收集粉尘的防尘器。

一般胶料在薄通时可以用刀割下，打成三角包或枕头包的形状。而硅橡胶胶料是柔软的、粘搭的，用刀割下后不能成片地下片，只有在快速辊筒的一边装上一把刮刀，可使胶料沿着刮刀移下辊筒。这种刮刀可用45号钢制成。

混炼时，为防止白炭黑及胶料脱落，可在两辊下面放置一只不锈钢盘或搪瓷接料盘，承接掉落下来的胶片及填料。

2. 混炼顺序

先将炼胶机、辊筒、挡胶板、刮刀、盘及刀清扫干净，检查机械设备，然后开动机器，让生胶在炼胶机上包辊，通冷却水冷却，然后逐步加入填料、助剂和硫化剂。加填料要缓慢，不能过快，以防止胶料脱辊。如果使用液体状的硫化剂，可以在填料接近加完时加入，

表 1-2-43 医用级硅橡胶特性

性　　能	试 验 方 法		4515	4516
颜　色	CTM0063		透明	透明
相对密度	CTM0022	ASTM D792	1.14	
硬度(邵尔A)	CTM009	ASTM D2240	50	70
拉伸强度,MPa(psi)	CTM0137A	ASTM D412	8.274(1200)	7.929(1150)
伸长率,%		ASTM D412	430	360
脆性温度,℃		ASTM D746		
抗电强度,MV/m(V/mil)		ASTM D149	21.3(540)	21.3(540)
介电常数(10^2Hz)		ASTM D150	2.8	2.8
介电常数(10^6Hz)			2.8	2.8
介质损耗(10^2Hz)		ASTM D150	0.0008	0.0008
介质损耗(10^5Hz)			0.0009	0.0009

如果在填料全部加入后再加，会飞溅出来，使操作不便，同时耗失也较大。如果是使用膏状硫化剂，可在填料加完后加入，混匀后再从辊筒上取下胶料。

在快速辊筒的一边装上刮刀，调整辊距至零点，将混炼好的胶料放入两辊间进行簿通，使填充剂更好地分散，胶料混合均匀。

（二）体内医用热硫化硅橡胶的模压硫化

大部分医用硅橡胶件都要经过模压硫化制得，由于医用橡胶制品需在清洁的环境中生产，因此，一般较多采用电热平板机硫化，以减少蒸汽管道及不必要的污染。

半成品的准备是硫化前的重要一环，将混炼胶按要求在炼胶机上回炼、出片，然后将符合形状的胶料放在涤纶布的料板上，模具一般用45号钢制成，为了获得无气孔、不缺损的制品，要注意半成品的形状和容积，模具必须开有导气槽。

平板温度应根据胶料硫化剂的性能来确定，为了防止胶件粘模，每次硫化前在热模具上要涂上一层肥皂水作脱模剂，特别是形状复杂的胶件硫化时更有必要。肥皂水的浓度不能太高，以防止在模具上积污而产生胶件缺损，但也不要过稀而起不到作用。

（三）体内医用热硫化硫橡胶的压出

各种不同形状和尺寸的连续长度的医用硅橡胶制品都可以用压出法制造，硅橡胶粘性较大，所用的压出机的长径比为10:1～12:1，压缩比为3:1或4:1，螺杆以单螺纹较好。

在螺杆的出料口要装一个滤胶板，可装各种不同规格的钢丝滤网，对应用的硅橡胶制品一般要用200目网眼或更细的滤网，将杂质、凝胶粒子及未分散的填料积聚体滤出。

医用硅橡胶压出制品的尺寸是由口型来调节的，形状也是由口型来保证的，压出制品的硫化用连续热空气硫化法进行，连续热空气加热管就接在压出机的出口处，可以使压出来的制品直接通过传动带进入热空气加热管，由于刚压出成型的未硫化半成品相当软，易变形，所以压出后要立即进行硫化，热空气温度在230℃以上，连续加热，通道在4m以内，半成品热空气硫化是用不锈钢带输送运载传递的，装有无级变速，可以根据制品的尺寸、厚薄来调节输送的速度，以保证制品一段硫化完全。

（四）体内医用热硫化硅橡胶制品的二次硫化

为了进一步完善硅橡胶的性能，去除硫化剂分解物残余和生胶中的微量低挥发分，一般硅橡胶制品都要进行二次硫化，这对医用硅橡胶制品更为重要，根据采用硫化剂的品种不同，二次硫化的温度和时间也不一样，温度一般在180～200℃，时间从6～48小时不等。

二次硫化是放在有鼓风的烘箱中进行的。

（五）体内医用热硫化硅橡胶制品的粘合

医用硅橡胶制品的形状比较复杂，有些制品无法一次成型，可以用医用胶粘剂或硅橡胶胶浆贴合，将整个部件连结成一体，如脑积水引流装置。

1．单组分医用硅橡胶粘合

可采用医用级单组分室温硫化硅橡胶胶粘剂(SDG-A(M))，它依赖空气中的水分进行缩合反应完成硫化过程。使用前必须密封贮存。

2．硅橡胶胶浆热粘合

先对被粘合面进行清洁，然后涂上一层硅橡胶胶浆，隔2小时后溶剂已充分挥发，然后将两层粘合面贴合，放入模具内进行硫化，平板压力不宜过高，一般在2.0MPa(20kgf/cm²)左右即可。为了使两层粘合面粘得牢固，必须在硅橡胶胶浆中加入增粘剂。增粘剂在硫化中参与反应后，不再显示它原来的性能。

四、影响生物医学性能的因素

植入人体的医用橡胶制品，无论是物理、化学还是生物学试验和临床应用，均应考虑下列因素：

（1）植入物对组织的局部作用和全身作用；

（2）组织对植入物的作用；

（3）植入物应发挥的功能。

为了避免累赘的评价方案，在进行理化和生物学测试项目时，应该根据使用条件选择，但是即使如此，还是存在许多影响医用制品临床效果的因素，这些因素使得理化和生物学试验结果不能完全反映制品使用时的生物医学性能。其原因如下。

（一）加工环境和消毒的影响

对于理化和生物学检验合格的医用材料，在加工过程中必须保证自始至终不被污染，这就要求定期测定生产环境的净化程度，预防生产设备上的残留物（金属屑或油性），如果产品采用氧化乙烯（EO）气体消毒，应保证氧化乙烯的吸附残留量不超过规定（见表1-2-44），因为氧化乙烯具有溶血性和对粘膜的刺激性。

表 1-2-44　FDA提出的残留痕量(ppm)

埋入体内的器具	氧化乙烯	埋入体内的器具	氧化乙烯
小(10g以下)	250	眼内透镜	25
中(10～100g)	100	接触粘膜器具	250
大(100g以上)	25	接触血液器具(体外)	25
子宫内节育器(IUD)	15	接触皮肤器具	250

对于不耐高温的医用橡胶，不能用蒸汽或高温干热消毒，可采用氧化乙烯、福尔马林等低温灭菌方法消毒。

（二）植入材料的形状与表面光洁度对组织反应的影响

引起植入件对周围组织产生反应的主要因素是机械因素，即植入件的光洁度和在组织

中的运动。一般认为组织反应程度、纤维囊腔厚度均随植入件表面光洁程度和活动状况而增减。美国Dow Corning公司对医用硅橡胶制品表面光洁度及外来杂质均作了具体规定。人工心脏血泵无论取材于聚氨酯还是其它橡胶，均要求内壁极为光滑，以减少血栓现象。植入件可以是固体的制品，也可以是就地硫化成型的液态橡胶或泡沫材料，均须考虑最终形状对于组织反应的影响，才能取得良好的临床效果。

（三）加工工艺和配合的影响

二种或二种以上的医用材料的复合，往往可以满足最终产品的生物医学性能要求，业已证明不加白炭黑填料的硅橡胶抗凝血性能远比加填料的为好，因此接触血液的导管或膜式氧合器，均在硅橡胶制品表面涂上纯胶。

美国Dow Corning公司所制Ⅱ型人工乳房，即在硅橡胶囊的内壁浸上一层氟硅橡胶，以阻止硅凝胶的渗透。实践证明，辐射硫化或加成反应硫化的制品，比用过氧化物硫化的制品具有更好的生物相容性，但是过氧化物硫化体系的硅橡胶制品，可以通过长时间的后硫化或用热水处理的方法除去硫化剂分解物，也可获得良好的生物学性能。此外，对已知合格配方进行变动时必须慎重，因为某一配合剂的变动可能会引起制品对组织反应程度的改变，包括生物老化性能的改变。表1-2-45列出了Silastic硅橡胶在物体内不同部位埋植2年后物理机

表 1-2-45 Silastic硅橡胶埋植后的性能变化

试验项目	对照值	腹腔内	肌肉内	皮下
硬度(邵尔A)	40	44	43	43
拉伸强度,MPa	9.2	8.7	8.1	7.0
扯断伸长率,%	660	554	520	498
200%定伸应力,MPa	1.6	2.6	2.2	2.1

械性能的变化。

在加工过程中还要避免聚合物的降解，因为这些低分子物在植入时会进入周围组织。

（四）聚合物化学结构的影响

带有不同侧基的硅橡胶与血液和组织的相容性不尽相同。无填料的甲基、乙烯基、甲基苯基以及三氟丙基甲基乙烯基硅橡胶在卷筒式膜式人工肺中的血液相容性试验证明，甲基硅橡胶具有最好的血液相容性，但是在与组织接触的植入件中，却很少采用二甲基硅橡胶，因为它具有较大的压缩永久变形，且不能采用弱的过氧化物硫化。美国Dow Corning公司停止了MDX-4-4514胶料的生产，因为这种含有苯基的甲基乙烯基硅橡胶胶料在临床多年后认为是不够安全的，在现今所有牌号的医用级硅橡胶中均不含苯基链节。

五、理化性能质量控制与测试

迄今为止体内医用橡胶制品用量最大、品种最多的仍然是医用硅橡胶制品，因此各国对医用硅橡胶的理化性能质量控制，已形成一些标准和测试方法。

（一）生胶和混炼胶性能的测定

苏联已对医用级甲基乙烯基硅橡胶CKTB-M和CKTB-1M生胶的各项性能规定了指标（表1-2-46）。

表 1-2-46 苏联医用硅橡胶的性能指标

性能指标		CKTB-M	CKTB-1M
光学特性，%/mm	≥		
消光系数		3.0	3.0
光散射系数		2.0	2.0
分子量，万		60.0～95.0	60.0～95.0
甲基乙烯基硅氧烷链节的摩尔比，%		0.07～0.12	0.45～0.55
干燥失重，%	≤	2.0	3.0
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥	6.9(70)	5.9(60)
相对伸长率，%	≥	400	300
硬度(邵尔A)		46～65	50～65
回弹率，%	≥	25	45
撕裂强度，kN/m(kgf/cm)		19.8(20)	—
在200℃下热老化72小时后拉伸强度，MPa	≥	5.4	—
相对伸长率，%	≥	400	—

对于低分子量硅橡胶CKTHB-2SM的特性指标
外观 不含机械杂质的无色粘性液体
150℃下的失重，%≤2.5
甲基乙烯基硅氧烷链节的摩尔比，%1.7～2.1
透光系数，%/mm≥98.0
光散射系数，%/mm≥1.5

卫生部中国药品生物制品检定所对医用热硫化甲基乙烯基硅橡胶硫化胶基础配方的物理机械性能的要求如表1-2-47所示。

表 1-2-47 医用硅橡胶物理机械性能

项目名称	技术要求	方法	项目名称	技术要求	方法
拉伸强度，MPa	≥7.00	GB528—82	扯断永久变形，%	≤8	GB528—82
扯断伸长率，%	≥250	GB528—82	撕裂强度，kN/m	≥1.40	GB529—81
100%定伸应力，MPa	≥1.50	GB528—82	硬度(邵尔A)	35～70	GB531—83

苏联以CKTB-M为基础的混炼胶52-336/4，用于制造各种医用胶管及其它模压制品。其各项物理机械性能指标如表1-2-48。

表 1-2-48 医用硅橡胶混炼胶52-336/4的物理机械性能指标

项目名称	技术条件TY 38—103212—80	项目名称	技术条件TY 38—103212—80
卡列尔可塑度	0.45～0.60	扯断伸长率，%	300
硬度(邵尔A)	48～63	扯断永久变形，%	8
拉伸强度，MPa	6.4	回弹率，%	≥25

美国Dow Corning公司QT-4700系列医用级高抗断硅橡胶胶料(此系列属加成硫化型)的物理机械性能见表1-2-49。

表 1-2-49 Q7-4700系列胶料的物理机械性能

试 验 项 目	Q7-4735	Q7-4750	Q7-4765
相对密度	1.10	1.14	1.20
硬度(邵尔A)	35	50	61
撕裂强度(B型),kN/m(lbf/in)	35.0(200)	40.3(230)	42.0(240)
拉伸强度(C型),MPa(psi)	9.032(1310)	8.687(1260)	7.584(1100)
200%定伸应力,MPa(psi)	1.03(150)	2.28(330)	3.03(440)
扯断伸长率,%	1310	810	900
拉伸300%变形,%	14.1	11.6	27.1
收缩率,%	2.09	1.75	1.65

从以上物理机械性能可以看出，一般提供的均为静态力学性能。事实上许多配方是根据使用时的物理性能要求来设计的，如制作气囊和药囊的胶料应在规定伸长范围内具有尽可能少的应力松弛、滞后损失和永久变形，而过多的补强填料会造成滞后损失和应力松弛增大，如制造硅橡胶气囊的胶料物理机械性能推荐如下：

硬度（邵尔A）	30～50
拉伸强度，MPa	>7.0
相对伸长率，%	>900

某些制品应当增加有关的物理机械性能试验项目，如人工掌指关节应该按 ASTM D813 的方法检测多次变形条件下的抗裂纹性能，并在专门设计的模拟屈挠试验台架上测定屈挠次数；人工乳房则百分之百要作压缩检漏试验，实际上体内整复用植入件也会经受无数次的动态摩擦作用，必要时可以测定耐磨性能。对于承受重量的修复材料即在负荷下长期使用的制品，可按ASTM D 674测定应力松弛进行评价。

（二）硫化胶溶出物试验（浸出液试验）

根据美国药典二十版有关"塑料容器"的规定以及日本、联邦德国的注射和药瓶用橡胶塞标准，卫生部中国药品生物制品检定所制定了医用硅橡胶的浸出液试验技术指标，要求各指标不低于其它各国标准的相应指标。

1. 试样制备

将厚度为0.5～1.0mm，二面累计总表面积为 300cm² 的硫化胶试样切成5×0.3cm的细条，以注射用水洗涤数次，将试样置于磨口三角烧瓶中，加入100ml注射用水，置于70±1℃的烘箱中浸泡24小时（或121±0.5℃浸泡1小时，或50±1℃浸泡72小时），取出冷却至室温，以同批注射用水作对照，供进行各项浸出液试验使用（以上浸出液制备方法同样适用于生物学试验，但萃取介质可以根据试验要求而定，如生理盐水、植物油等）。

2. 测试项目及技术指标

外观	无色透明	紫外吸收度(200～220μm)	<0.3
pH值变化值	<1.5	重金属	<0.0001%
蒸发残留量	<50mg/L	氯离子 (Cl^-)	<0.00025%
高锰酸钾消耗量	<20mg/L	铵离子 (NH_4^+)	<0.00025%

3. 测试方法

（1）外观　取溶出液于纳氏比色管内，肉眼平视观察，应无色透明。

（2）pH变化值　取溶出液与同批注射用水，用酸度计测定。

（3）氯化物测定　取溶出液15ml于比色管内，加稀硝酸 10ml 与硝酸银溶液1ml，加水至50ml，按《中华人民共和国药典》85 年版二部附录 35 页检查，如发生浑浊，则与标准

氯化钠溶液（1ml相当于2.5μg的Cl）15ml制成的对照液比较，不得更浓。

（4）铵的测定　取出溶出液15ml置于比色管内，加NaOH试液呈碱性，加0.3ml碱性碘化汞钾试液，振摇后放置5分钟，与标准氯化铵溶液（1ml相当2.5μg的NH_4^+）比较，不得更浓。

（5）重金属　取溶出液15ml置于比色管内，加NaOH试液5ml，加硫化钠5滴，依《中华人民共和国药典》85年版二部38页，方法三检查。

（6）蒸发残留物　取溶出液20ml，置于称重过的蒸发皿，用水浴蒸发至干，残渣在105℃恒温箱中干燥2小时，依法作空白试验，按下式计算蒸发残留物：

$$R=\frac{(a-n)\times 1000}{S}\times 1000$$

式中　a——蒸发皿和样品试验前后重量差，g；

n——蒸发皿空白试验前后重量差，g；

S——溶出液量，ml；

R——蒸发残留物，mg/L。

（7）高锰酸钾消耗量　250ml三角瓶中放蒸馏水100ml，1:2硫酸5ml，0.002mol/L $KMnO_4$溶液5ml，蒸沸5分钟后弃去，用蒸馏水冲洗数次。置入20ml溶出液，加1:2硫酸5ml，准确加入浓度为0.002mol/L的$KMnO_4$溶液10ml，加热煮沸5分钟，立即准确加入0.02mol/L草酸钠溶液10ml，脱色后趁热用0.002mol/L $KMnO_4$溶液滴定至显微红色。按同样方法进行空白试验。高锰酸钾消耗量（mg/L）按下式计算：

$$\text{高锰酸钾消耗量(mg/L)}=\frac{(a-b)\times M\times 31.6}{V}\times 1000$$

式中　a——溶出液消耗高锰酸钾量，ml；

b——空白液消耗高锰酸钾量，ml；

M——高锰酸钾摩尔浓度；

V——溶出液吸取毫升数，ml。

（8）吸收度　取溶出液，按分光光度法（《中华人民共和国药典》85年版二部附录20页紫外分光光度法）测定，在220nm的波长处，其吸收度不应大于0.3。

（三）金属含量测定

ISO/DIS 5834/1～2、日本医用塑料协会制定的含量要求及美国药典二十版有关规定，确定了医用硅橡胶中六种金属元素（Pb、Cd、As、Zn、Cr、Fe）和重金属总含量的要求。国外一般使用原子吸收光谱法测定。由于国内还未普及这种仪器，因此参照《中华人民共和国药典》85年版，主要采用化学分析方法进行检测，但其中锌的限量待订。

六、生物学试验方法及标准

（一）细胞培养毒性试验（琼脂覆盖法）

1. 方法原理

主要参照ISO文件（S_9）介绍的组织培养琼脂覆盖试验方法，用于直接检验固体试验样品中的可浸出毒性成分的存在。将1cm²大小的试验材料对称地放于琼脂单层表面与其接触，而琼脂单层覆盖于用中性红活性染料染色的L-929小鼠或纤维细胞单层上37℃培养24小时后，在显微镜下观察材料周围和材料下面的脱色区范围及脱色活性细胞形态变化。如果扩散

物质有较高的浓度和毒性，则从样品浸出的可溶性物质扩散区域内的细胞染色会褪去，甚至引起褪色区内细胞溶解，由此证明浸出毒性物质的存在。根据褪色区的大小和区域中细胞溶解的百分率反应指标即可报告毒性反应。此法简便、快速、比较灵敏。

2．试样制备和要求

将材料制成1cm²的圆片试样，要求边缘光滑整齐，用中性皂片水清洗，去除油污，用清水及双蒸水漂洗，进行紫外消毒或高压灭菌。

阳性对照材料推荐：涂有邻苯二甲酸二丁酯的聚氯乙烯薄膜的反应指标为2/2（ISO推荐含有二乙酸二丁基锡的聚氯乙烯）。

阴性对照材料推荐：聚酯（涤纶）薄片，反应指标为0/0（ISO推荐聚乙烯）。

细胞株：L-929（小鼠成纤维细胞），传代48～72小时生长旺盛。

培养基：生长培养基和琼脂培养基。

3．试验步骤

制备好细胞悬浮液和Petii平板细胞单层，用中性红以直接法染色并覆盖琼脂，放置1cm²大小的二个料试样于凝固的琼脂表面，并对称地放置阴性和阳性对照材料于琼脂表面，放入CO_2培养箱中24小时后取出判断及评价。

4．评价

反应的大小用"反应指标"R报告。

$$R=Z/L$$

式中　Z——区域指标与褪色区大小有关，分为0、1、2、3、4、5六种；

L——细胞溶解指标与区域内细胞溶介范围有关，也分0～5六种。

反应指标要用二个分数来报告，而不是一个分数。

（二）急性全身毒性试验

进行静脉注射以判断材料的浸出液中是否含毒性物质。参照美国药典二十版及ISOTR 7405（E）文件制订。

1．动物和试样制备

动物：纯种小鼠（体重18～23g）或纯种大鼠（体重130～150g），将动物分成对照组和实验组，每组10只，雌雄各半。

试样浸出液制备：同溶出液试验的试样制备，萃取液为生理盐水，于121℃×1h下浸提。浸出液应在24小时内注射。

2．试验方法

按50ml/kg体重的量对动物静脉内注射受试材料浸出液，对照组动物注射同批0.9%氯化钠溶液。注射后14天内记录动物全身毒性表现、体重变化和死亡数。实验结束后取二组动物主要脏器进行病理观察对照。

3．评价

在观察期间，如注射浸出液动物的反应不大于对照组，则材料合格。根据体重变化、中毒症状、死亡等，确定无毒、轻度毒性、明显毒性和重度毒性四级评价指标。

（三）皮内刺激试验

参照ASTM F 749—82制订，本试验是对医用生物材料非特异性的急性毒性测试，通过将材料浸出液注射到试验动物皮肤内，观察不同时间的局部组织的反应，以评价浸出液对组织的刺激性。

1. 试样制备

医用橡胶浸出液：试样规格同浸出液试验，萃取介质为医用植物油和生理盐水，在121±2℃条件下提取1小时，在24小时内试验。生理盐水及植物油作为空白对照，在同样条件下处理。

2. 试验动物及方法

试验动物：健康白毛兔。

方法：每种材料选用4只家兔（生理盐水和植物油浸出液各2只），每只兔背脊柱二侧各选择十个位点，每点间隔2cm，一侧位点皮内注射材料浸出液0.2ml，另一侧位点注射0.2ml生理盐水或植物油作为对照。

3. 评价

测试组的皮肤反应不超过对照组，则测试材料浸出液对皮肤无刺激作用。见表1-2-50。

表 1-2-50 评分表

红斑范围	评分	水肿范围	评分
无红斑	0	无水肿	0
轻度红斑	1	轻度水肿	1
明显红斑	2	中度水肿(肿起近1mm)	3
中度红斑	3	明显水肿	2
重度红斑伴轻度焦痂	4	重度水肿(超过1mm)	4

（四）口腔粘膜刺激试验

参照美国牙科协会（ADA）1979年41号文件第4.4.1节制订。

本试验目的是检测医用生物材料对试验动物口腔粘膜的刺激作用。

1. 试样制备和试验动物

试验材料规格　直径5mm，厚度0.5mm的圆片，表面周边均应光滑、经清洗、消毒。

试验动物　选用60～70天金色仓鼠，口腔颊囊正常。

对照材料　阳性对照材料为工业聚氯乙烯，阴性对照材料为口腔科用牙胶。

2. 试验方法

每种被测材料需10只仓鼠，作为一组，动物麻醉后将被测物——牙胶、聚氯乙烯试样缝合固定于仓鼠双鼠颊部粘膜表面。术后2周内每日观察记录固定部位的组织反应。术后14天处死动物，对固定各材料的周部组织取标本，进行病理切片检查。

3. 评价

根据肉眼观察和病理切刀检查有无糜烂、溃疡、充血、肿胀、过度角化、空泡变性、组织增生、异物反应等情况可将组织反应划分为无、轻、中、重度等四个等级。

（五）热原试验

参照中华人民共和国药典85版、英国药典8版、美国药典二十版制订，将一定量医用材料浸出液静脉注入家兔体内，在规定时间内观察家兔体温升高情况是否符合规定。

1. 试样制备和试验动物

试样规格及制备方法见浸出液试验，萃取介质为生理盐水，121±2℃×1h。

2. 试验方法

家兔的准备，检查法均按《中华人民共和国药典》85版附录有关热原检查法进行。

3．判断

若初试结果3只家兔中体温升高均低于0.6℃，且3只家兔体温升高总数在1.4℃以下时，认为供试样品符合热原检查规定。

（六）过敏试验

豚鼠极化试验（GPMT法）参照美国ASTM F 720—81和ISO推荐的豚鼠接触变应原试验标准制订。

为了保证医用材料或其浸出液中无刺激免疫系统产生变态反应的有害微量物质能够游离出来，应用本方法进行检测。方法是将一定量的材料或其浸出液与豚鼠皮肤接触，以检测材料或其浸出液有无引起接触性皮肤变态反应的可能。

试验动物　白色健康豚鼠，体重300～500g，每组10只。

1．试样准备

供皮内注射的试验材料　以生理盐水（或植物油）为萃取介质，萃取液制取方法同前。

供局部应用试验材料　取固体试验材料剪成细粒状，按重量比与凡士林混合均匀，配制成25%浓度的试液。

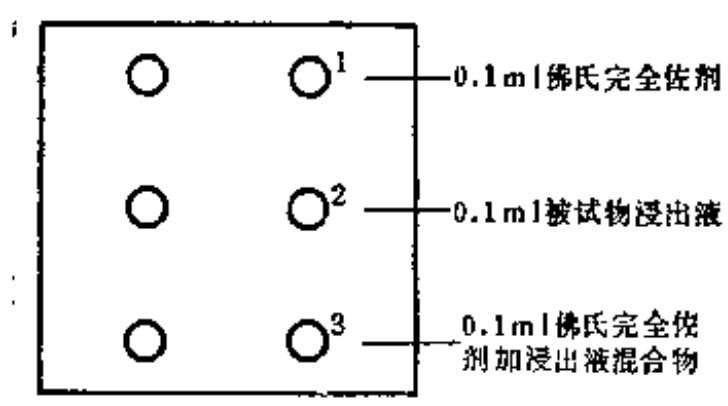


图 1-2-36　注射点定位

2．试验方法

采用GPMT法——皮内注射和涂皮相结合的豚鼠极化试验致敏法。在豚鼠颈背区脊柱两侧，进行6点皮内注射（见图1-2-36）。

试验第7天，在同一区域去毛，用10%十二烷基硫酸钠石蜡液涂擦颈背去毛区。第8天用2×4cm²滤纸上滴被试物浸出液至饱和，贴于注射部位，固定48小时，用生理盐水（或植物油）敷贴作阴性对照3%甲醛液敷贴作阳性对照，于致敏后14～28天分别用2×2cm²滤纸固定24小时，去除敷贴物观察。

3．判别

按1小时、24小时、48小时取下敷贴，观察该处红斑和水肿。按表1-2-51给各点记分及

表 1-2-51　红斑和水肿的记分标准

红斑反应		水肿反应	
说明	记分	说明	记分
无红斑	0	无水肿	0
很轻微红斑	1	很轻微水肿	1
局限性红斑	2	轻微水肿	2
中等到严重红斑	3	中等度水肿	3
严重红斑	4	严重水肿	4

分级，若分级为2或大于2，则认为是致敏。

致敏反应率分级标准见表1-2-52。

表 1-2-52 致敏反应率分级标准

致敏率,%	分 度	分 级	致敏率,%	分 度	分 级
0～8	Ⅰ	与对照无区别	65～80	Ⅳ	强烈反应
9～28	Ⅱ	温和反应	81～100	Ⅴ	极强反应
29～64	Ⅲ	中等反应			

（七）短期肌肉埋植试验

医用橡胶材料肌肉植入试验是将试样植入家兔背部深层肌肉，按不同时间处死动物，取试样周围组织、肉眼及镜下观察组织反应，以判断材料有无毒性及毒性大小，从而确定是否符合医用标准。

1. 试样制备

用蒸馏水冲洗表面光滑直径0.1cm，长1cm的硫化胶条三次，生理盐水浸洗三次，然后以121℃×30min高压蒸汽消毒。

对照物：已知合格医用橡胶。

试验动物：体重2.5kg以上健康家兔2只。

2. 试验方法

按外科常规要求，在家兔脊柱两侧肌肉等距各选四个植入点，各点间距约2cm，二侧分别植入四条试样及对照物，深度约1～2cm，植入后分别在7天、15天、30天、60天和90天处死动物，取样品周围肌肉组织，进行肉眼及组织病理学检查。

3. 判断

炎症标准分为5级，结果应符合以下规定。

植入7天炎性反应程度≤Ⅳ级

植入15天炎性反应程度≤Ⅱ级

植入30天炎性反应程度≤Ⅰ级

植入60天炎性反应程度≤Ⅰ级

植入90天后炎性反应程度应≤0级

（八）溶血试验

主要参照ISO和ADA、ASTM的有关方法制订。

溶血试验是通过材料与红细胞直接接触后，测定红细胞释放的血红旦白（Hb）量，以此评价材料的溶血程度。

1. 试样

取材料或制品5g，剪成5×25～30mm小条。

2. 方法

将试样5g放入有10ml生理盐水试管中（每种试样各做三份），置于37℃水浴中30分钟后，每一试管加入0.2ml新鲜抗凝兔血，混匀后在37℃水浴中保温60分钟，另设阴性和阳性对照，分别为10ml生理盐水和10ml蒸馏水，各加0.2ml抗凝兔血（各三份重复）37℃保温60分钟，750g离心5分钟，取各试管上清液于比色杯内，用分光光度计以波长540nm测定各试管消光值。

3. 评价

溶血程度用%表示，按下列公式计算：

$$材料溶血率=\frac{测试材料消光值-阴性对照的消光值}{阳性对照消光值-阴性对照消光值}\times 100$$

若材料溶血率<5%，符合试验要求。

（九）眼结膜刺激试验

将材料的眼生理盐水浸出液滴入家兔眼内，检测材料浸出液中是否含有有害物质。

1. 试样准备

以0.6%眼生理盐水作为萃取介质，按上法制备浸出液，同时以0.6%空白盐水作为对照。

试验动物：2kg以上健康家兔，无眼病。

2. 方法

以材料浸出液和眼生理盐水分别滴入家兔左、右二眼，每次2～3滴，每天上下午各滴一次，滴后15分钟观察有无流泪、充血、分泌物增加等刺激现象，连续14天后，刮取被检家兔的上下眼睑结膜表皮细胞作涂片染色镜检查。

3. 评价

分为五级。

0级：无肉眼可见任何刺激现象，涂片镜检无炎性细胞。

Ⅰ级：有轻微流泪，但无充血和分泌物增加，涂片镜检无炎性细胞。

Ⅱ级：有轻微流泪与充血现象，涂片镜检有少量炎性细胞。

Ⅲ级：有流泪、充血和分泌物增加现象，涂片镜检有较多炎性细胞。

Ⅳ级：有明显流泪、充血和分泌物增加现象，涂片镜检有大量炎性细胞。

被测试样品眼结膜刺微试验结果不得超过Ⅰ级。

（十）致畸性试验

致畸性试验是评价医用材料的潜在胚胎毒性、胎儿毒性和致畸性的检测项目，日本医药局规定医用橡胶的安全性试验中，浸出液进行致畸性试验被列为生物学试验必测项目。

1. 试样制备

材料的浸出液制备方法同前，萃取介质为三蒸水，经115℃×30min热压灭菌备用。

实验动物：纯种大鼠，鼠龄2～3个月，未交配，雌雄各半。

2. 试验方法

按传统的致畸试验方法，参照美国的标准操作程序，选用SP大鼠作为实验动物，研究医用硅橡胶的致畸性，侧试物按定时研究法投予，实验中设阴性对照、阳性对照和给药组。肌注给药，观察其对母体及胎儿的毒性、胚胎毒性和致畸作用，观察的指标有母体增重、生长发育指标、胎鼠外观畸形检查，用Staples法作内脏畸形检查，Wilson头部切片检查和骨骼畸形学检查，实验用受孕母鼠104只，检查胎鼠540只。

3. 结果判别

（1）母体增重

（2）胚胎毒性　吸收胎及死胎发生率和阴性对照组有无差异。

（3）对生长发育影响　根据胎鼠体重、身长和尾长检查结果。

（4）致畸作用　有无任何外部、内脏及骨骼畸形。

（5）致枯双（阳性对照物）除应表现出明显的胚胎毒性外，还应在外观、内脏及骨骼等方面均复制出各种畸形。

（十一）Ames法致突变试验

Ames法试验是目前检验医用高分子致突变性应用最广的方法，其测定结果与致癌性之间的相关率约为83%，故有人称之为快速致癌试验。

1. 试样制备

材料的浸出液制备方法同前，萃取介质为三蒸水，经 115℃×30min，热压灭菌备用。

2. 试验方法

标准平板掺入法加预培养，检测医用橡胶对TA 98和TA100的致突变性，试验分别在加代谢活化系统S_9和不加S_9条件下进行，同时设阴性对照、阳性对照及溶剂对照，每个样品，各个浓度均倒于三个平皿，取其均值，实验均重复二次以上。

3. 结果判别

对测试菌株的诱发回变菌落数和自发回变菌落数之比小于 2 的为阴性，最好接近自发回变菌落数。

由于生物学评价方法主要以离体活细胞或动物作为实验对象，面此把试验结果外推到人时并不总是准确的，必须考虑到各种试验方法的局限性。在评价任何医用橡胶的安全性时，需要专家对一组毒性试验的结果进行综合分析，才能作出比较符合实际的结论。

（李佐邦　苏美英）

主 要 参 考 文 献

〔1〕 "橡胶常用数据常数与图表"，上海橡胶制品研究所，1970年。
〔2〕（日）长野早男，"ブチルゴム"，p63 昭和58年。
〔3〕 Leeper, H.M., Wright, R. M., Elastomers in Medicine, 3, 56, 535 (1983).
〔4〕 ASTM Standards, F748 Selecing Generic Biological Test Methods For Materials And Devices(1982).
〔5〕 中华人民共和国卫生部药典委员会编，《中华人民共和国药典》一九八五年版 二部，附录P86，化学工业出版社 人民卫生出版社，1985年。

第三章　接触食品用橡胶制品

第一节　概　　论

橡胶制品和我们日常生活密切相关。从广义来说，我们平时使用的保暖瓶、桶、军用水壶中的橡胶垫圈，日用压力锅锅圈，瓶装食品、容器和罐头的橡胶密封圈，婴儿食用奶瓶上的橡胶奶嘴，液体饮料的输送胶管，以及药瓶的橡胶瓶塞，食用手套，热水袋，人体外用医用橡胶制品和儿童玩具等，都属于日常生活用橡胶制品。橡胶不仅可直接用作食品包装材料，而且还可用作食品工业所用机器设备的配件，如传送带、设备中的内衬胶等。可以说橡胶制品已经渗透到我们生活的每一部分，而其中接触食品用的橡胶制品，随着食品加工工业的发达而日益占有重要的地位。

然而，由于制造这些橡胶制品的主体材料、配合剂大都是有机化合物和食重金属元素的无机化合物，因此人们担心使用橡胶制品时会带来不安全是很自然的。例如由于配方的不合理，橡胶手套和橡胶拖鞋会在皮肤接触部位引起炎症，食品用密封垫圈也会给蒸煮的食品带来极不愉使的异味等情况。这些现象都显示着橡胶制品对食品应用的不适应性。所以，接触食品用橡胶制品必须具有必要的卫生安全性，以确保人们食用食品时的安全与使康。

一、接触食品用橡胶制品的一般要求

与食品接触的橡胶制品，就其功能而言，极大多数是属于反复使用的制品，因此，重要的问题之一是严格控制制品中的溶出物和"迁移"量，如橡胶制品中的配合剂氧化锌、防老剂D等，都会通过溶解在食物液体中而转移到食品中去，所以对橡胶原材料、配合剂的品种选择和用量的控制都很重要。特别在设计配方时，应尽可能减少胶料中的配合剂种类，尽量简化配方组成。在配合剂的使用上，还要尽量避免使用中的隐患，使最终产品具有卫生安全性。也就是在应用中与食品接触后不会析出有害物质，迁移到食品中去，或者对这些迁移物质经过试验后控制在一定范围内，不致于对人体使康有危害和对食品造成污染。

根据我国"食品卫生管理条例"第十二条规定，食品包装材料的原料涂料必须无毒无害，符合国家卫生标准和卫生要求。接触食品用橡胶制品也必须服从这一条。

与食品接触的橡胶制品属于"食品卫生管理条例"中的一种包装材料。为此，一是应根据我国各个生产厂的具体情况，使它们在使用条件下与食品接触后，其组成物不会迁移到食品中去，或者使这些迁移量控制在不危害人类健康的水平；二是不破坏食品的传入感觉系统，或使食品的性质和质量发生不能容忍的变化，传入感觉系统会影响人体器官或感官，特别是味觉和嗅觉。

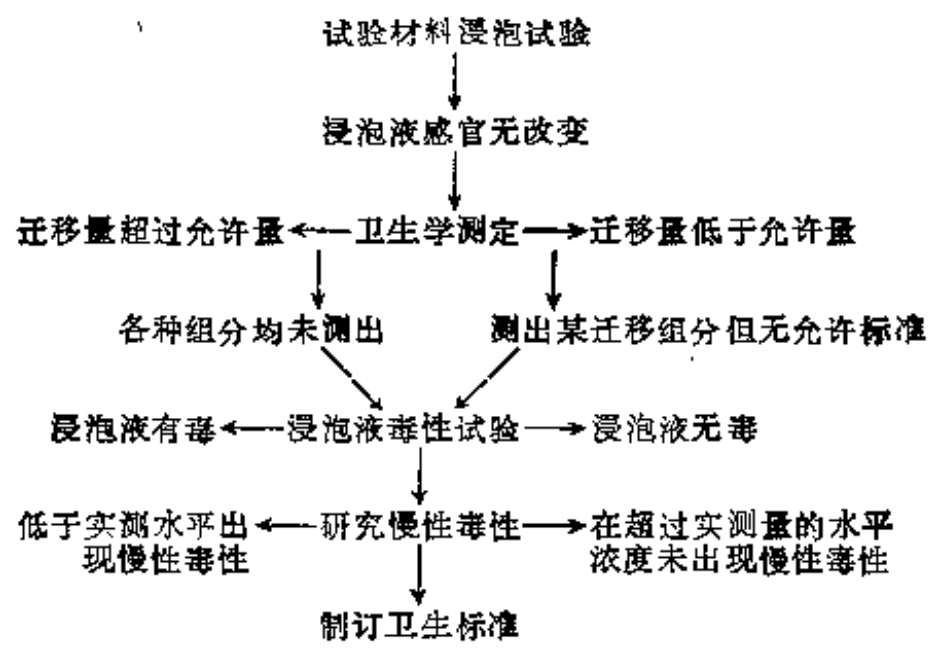
根据上述二条要求，对接触食品用的橡胶制品必须经过卫生学的评价，或借鉴国外的有关规定，如美国的FDA、联邦德国的BGA等，生产出符合卫生安全要求的橡胶制品。

1．卫生学评价

对制品用材料的卫生学评价是通过一系列试验来完成的，这也是在设计接触食品用制品

配方时选材的主要依据。卫生学评价程序是通过一系列卫生学试验来得出结论的，如得出不良试验结果则视为不安全。

试验程序如下：



2. 有关金属含量的规定

某些金属元素的存在对人体是有害的，如砷、汞、镉。在接触食品用橡胶配合中，应该严格控制含有这些元素的化合物。

如果人体摄入含锌化合物量过多，以致超出它从体内的排泄量，将会在人体内积累，不利于人体的健康。据报道，国际上对食用水中锌含量的规定为5ppm，美国也是5ppm，日本是1ppm。因而在食品用橡胶配方中的配合助剂应注意其用量的适当和有害金属的含量，并且对每一接触食品的橡胶制品都应制订有关金属的含量，以保证使用该产品的安全性。

二、有关材料的规定

由于最终制品的卫生学评价有一定的周期，所费时间很长，所用资金很多，且不能对各类材料进行卫生学的评价，为此国外对橡胶和配合剂单独进行了卫生学的评价，并规定它们在橡胶制品中的使用量。我国职业病防治研究所和卫生防疫站也正在进行这方面的研究。现列出美国FDA和联邦德国BGA对有关生产与食品、人体相接触的橡胶制品所使用的橡胶种类和配合剂，以及它们使用量的规定。

1. 美国FDA允许使用的材料及控制的使用量规定

美国FDA（食物与药品管理局）§1212562对允许在重复使用的橡胶制品（即对供食品制造、填充、加工包装、运送、贮藏等重复使用橡胶制品）中使用的原材料作了如下规定。

（1）生胶（控制单体或催化剂的残留量）

丁苯橡胶

丁二烯-丙烯腈-乙二醇二甲基丙烯酸酯的共聚物，其中乙二醇二甲基丙烯酸酯不得超过5%。

丁二烯-丙烯腈-甲基丙烯酸共聚物

氯丁橡胶

三氟氯乙烯-偏氟乙烯共聚物

三元乙丙橡胶

使用5-亚甲基—降冰片烯的 ~5%

使用5-乙叉—降冰片烯的 ~5%

使用二环戊二烯的

使用1,4-已二烯的 8%

丁基橡胶

异戊橡胶

顺丁橡胶

聚氨酯橡胶（由二苯基甲烷二异腈酸

酯、己二酸、1,4-丁烷二醇合成）
天然橡胶
硅橡胶
ASTM D 1418—61T规定的品种
甲基硅橡胶以及含苯基的甲基硅橡胶
乙烯基硅橡胶、氟硅橡胶
丁苯橡胶
偏氟乙烯-氟化丙烯的共聚物
偏氟乙烯-氟化丙烯-氟化乙烯共聚物

（2）硫化剂

4,4-双（氨基环己基）甲烷（仅指作氟橡胶交联剂的场合） 2.4%以下
六亚甲基二氨基甲酸酯（仅指作氟橡胶交联剂的场合） 1.5%以下
硫黄

（3）硫化促进剂（总用量在橡胶制品的1.5%以下）

2-苯并噻唑基-N,N′-二乙基硫代氨荒酰硫化物
过氧化苯甲酰
1,3-双（2-苯并噻唑硫基甲基）脲
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺
丁醛-苯胺树脂（碘值670～705）
二硫化碳与1,1-亚甲基二哌啶的反应物
二甲基二硫代氨基甲酸铜
N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺
二苯甲酰-对酸二肟
二苄胺
二叔丁基过氧
二丁基黄原酸二硫化物
2,4-二氯苯甲酰过氧
二枯基过氧
二丁基二硫代氨基甲酸-N,N′-二甲基环己基胺
2,6-二甲基吗啉苯并噻唑
TRA（Tetrone A）四硫化双（1,5-亚戊基）秋兰姆
二苯胍
二苯胍酞酸酯
1,3-二苯基-2-硫脲
2,2′-二硫代双（苯并噻唑）
4,4′-二硫代二吗啉
二邻甲苯胍
邻苯二酚硼酸的二-邻甲苯胍盐
二亚甲基二胺基甲酸酯
戊醛苯胺树脂（碘值430～445）
六亚甲基四胺
促进剂M
2-硫醇基咪唑啉
N-氧乙撑苯并噻唑-2-次磺酰胺
哌啶五亚甲基二硫代氨基甲酸酯
五亚甲基二硫代氨基甲酸钾
对醌二肟
二丁基二硫代氨基甲酸钠
二甲基二硫代氨基甲酸钠
油酸亚锡（仅用于硅橡胶）
一硫化四丁基秋兰姆
二硫化四乙基秋兰姆
（1,1,4,4-四甲基四亚甲基）双（叔丁基过氧）
一硫化四甲基秋兰姆
二硫化四甲基秋兰姆
三烯丙基氰尿酸酯
三乙烯基四胺
三苯胍
丁基黄原酸锌
二苄基二硫代氨基甲酸锌
二丁基二硫代氨基甲酸锌
二乙基二硫代氨基甲酸锌
2-硫醇基苯并噻唑锌
ziram（二甲基硫代氨基甲酸锌）

（4）防焦剂（总用量在橡胶制品的10%以下）

氰基胍
邻苯二甲酸酐

水杨酸

（5）活性剂（总用量应占橡胶制品的5%以下，但氧化镁允许多用）

二乙胺
脂肪酸铵混合物
脂肪酸
碳酸镁
氧化镁
油酸二丁胺
氯化亚锡
妥尔油脂肪酸
四氯对苯醌
三乙醇胺
脂肪酸锌盐

（6）防老剂、抗臭氧剂（总用量在橡胶的5%以下）

羟基丁醛-α-萘胺
烷基化（C_4或C_8）酚
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（防老剂264）
丁基化苯乙烯甲酚（FDA § 121256(6) 规定的产品）
4,4′-丁叉-双（6-叔丁基间甲酚）
N-环已基-N′-苯基苯撑二胺
对,对′-二氨基二苯基甲烷
2,5-二-特戊基氢醌
二苯基或二甲苯基或两个二甲苯基对苯二胺
2,6-二-叔丁基对苯二胺
1,2-二氢-2,2,4-三甲基-6-十二烷基喹啉
1,2-二氢-2,2,4-三甲基-6-乙氧基喹啉
1,2-二氧-2,2,4-三甲基-6-苯基喹啉
4,4′-二甲氧基二苯基二胺
4,6-二壬基邻甲酚
N,N′-二辛基对苯二胺
二苯胺与丙酮的缩合物
二苯胺、丙酮与甲醛的缩合物
N,N′-二苯基二亚甲基二胺
N,N′-二水杨酰丙烯二胺
N,N′-二-邻甲苯基乙烯基二胺
氯醌单苄酸
异丙基二苯胺
N-异丙基-N′-苯基对苯二胺
2,2′-亚甲基双（6-叔丁基-4-乙基苯酚）
2,2′-亚甲基双（4-甲基-6-叔丁基苯酚）
2,2′-亚甲基双（4-甲基-5-壬基苯酚）
2,2′-亚甲基双（4-甲基-6-特辛基苯酚）
一辛基或二辛基二苯胺
N,N′-二-p-萘基对苯二胺
苯基-α-萘胺
苯基-p-萘胺
苯基-β-萘胺丙酮芳胺树脂
聚丁基（混合）4,4′-异丙叉二苯酚
五氯硫酚钠
苯乙烯化甲酚
苯乙烯化苯酚
4,4′-硫代双（6-叔丁基间甲酚）
甲苯撑-2,4-二胺
N-邻甲苯基-N′-苯基对苯二胺
对（对甲苯基亚磺酰胺）二苯胺
三壬基苯基亚磷酸酯
三（壬基苯基）亚磷酸酯-甲醛反应生成物

（7）增塑剂（总用量占橡胶制品的30%以下）

正戊基正癸基酞酸酯
丁基乙酸蓖麻醇酸酯
妥尔油脂肪酸正丁酯
月桂酸丁酸
硬脂酸丁酯
油酯丁酯
硬脂酸钙
蓖麻籽油
古马隆茚树脂
2,2′-二甲酰胺基二硫化物

二苄基己二酸酯
二丁氧基乙氧基乙基乙二酸酯
邻苯二甲酸二丁酯
癸二酸二丁酯
己二酸二癸酯
邻苯二甲酸二癸酯
己二酸二异癸酯
邻苯二甲酸二异癸酯
己二酸二异辛酯
癸二酸二异辛酯
己二酸二辛酯
邻苯二甲酸二辛酯
癸二酸二辛酯
二戊烯树脂
二苯甲酮
脂肪酸
氢化脂肪酸
妥尔油脂肪酸异辛酯
羊毛脂
甲基苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物
矿物油
煤焦油

（8）填充剂

氢氧化铝
硅酸铝
石棉
硫酸钡
炭黑（槽法、炉法：总炭黑量占橡胶总量的50%以下，炉法炭黑用于牛奶、食油的场合应在10%以下）
软木

（9）着色剂（总用量占橡胶制品的10%以下）

氧化铬（Cr_2O_3）
G·I·红色颜料38
氧化铁
酞花青

（10）润滑剂（总用量占橡胶制品的2%以下）

聚苯乙烯

（11）分散剂

脂肪酸的钠盐或钾盐

正辛基正癸基己二酸酯
正辛基正癸基酞酸酯
凡士林
石油系烃树脂（环戊二烯型）氢化物
石油润滑油、磺化物
酚醛树脂
松焦油
聚丁烯
聚苯乙烯
丙二醇
妥尔油脂肪酸正丙酯
硫黄硫化菜籽油
FDA § 1212520规定的松香衍生物
硫黄硫化的大豆油
丁腈橡胶
萜烯树脂
三甘醇二癸酸酯
三甘醇二辛酸酯
石油蜡
用二环戊二烯烷基化的二甲苯或甲苯
2-苯甲酰硫酚锌

棉（短纤维、纤维、布）
云母
尼龙（短纤维、纤维、布）
二氧化硅
氧化钛
碳酸锌
硫化锌

酞青蓝
氧化钛
群青
铬酸锌

硬脂酸钠

萘磺酸与甲醛的反应物，钠盐

FDA § 1212520规定的松香或松香的衍生物

癸基苯磺酸钠

（12）其它（总用量占橡胶制品的5%以下）

FDA § 1212534规定的动物骨胶

发泡剂偶氮甲酰胺

葱醌酸钠，作为氯丁橡胶的聚合抑制剂，用量0.03%以下

丁基锂（顺丁橡胶聚合催化剂）

4-叔丁基邻硫代甲酚（塑解剂）

过乙酸叔丁酯

对叔丁基邻苯二酚

氯化二烷基（C_8～C_{18}）二甲基铵（制造白炭黑用）

二或三乙醇胺

二乙基黄原酸二硫化物

十二烷基硫醇异构体

2-乙氧基乙醇

碘仿

十二烷基苯磺酸钠

月桂基硫酸钠

妥尔油混合皂（钙、钾、钠）

仲甲烷氢过氧化物

4′,4-氧化双（苯磺酰肼）（作为发泡剂）

吩噻嗪

过硫酸钾

甲醛化次硫酸钠

多硫化钠

亚硝酸钠

EDTA，甘氨酸钠

硫化钠

苯乙烯单体

妥尔油

硫代二甲苯酚（塑解剂）

十二烷基硫醇（作合成时的调节剂）

4-叔丁基硫酚的锌盐

2. 联邦德国联邦卫生局（简称BGA）允许使用的材料

在保证制品具有适当功能的前提下，BGA还规定对材料的使用必须具有特别许可。

联邦德国联邦卫生局按照与食品相接触的情况，把所用的橡胶制品分成五类。五类的划分情况见表1-3-1。每类橡胶制品允许使用的范围如下。

表 1-3-1 BGA对接触食品用橡胶的分类表

类别	橡胶制品使用的名称与场所
第一类	贮存容器 容器衬里、衬垫 大面积接触食品的密封隔离装置 听、罐、玻璃瓶等的密封垫圈
第二类	食品输送管道与软管 瓶子和烧瓶的盖子和塞子 日用压力锅与咖啡磨具的密封圈 乳品罐盖密封垫 球阀
第三类	充奶器具 输奶胶管 奶场设备的密封装置 隔膜与隔板 泵用挡板 胶辊外套胶、输送带 > 用于输送油脂和以油脂作分散相的乳液 加工食品时使用的橡胶围裙和手套

续表

类　别	橡胶制品使用的名称与场所
第四类	输送带和胶辊外套胶 输送干食品的吸管与耐压管 管道密封垫、泵部件、水龙头垫圈等所有用于饮水的部件
特别类	儿童玩具、气球 奶瓶上的橡皮奶嘴，婴儿止哭用橡皮奶头 给奶头太小或发痛的喂奶妈妈用的奶头保护器 给婴儿长牙时咬的橡皮环，即出牙环 婴幼儿用橡胶围罩

（1）BGA对各类制品允许使用的生胶　见表1-3-2。

表 1-3-2　BGA对各生胶的要求

胶　种	限　制　物　质	使　用　情　况
天然橡胶	丙酮溶解物不超过3.5%	准许使用
丁苯橡胶	甲醇溶解物不超过8%	准许使用
顺丁橡胶	甲醇溶解物不超过8%	准许使用
氯丁橡胶	甲醇溶解物不超过8%	准许使用
丁腈橡胶	甲醇溶解物不超过8%	准许使用
丁基橡胶	甲醇溶解物不超过8%	准许使用
三元乙丙橡胶	甲醇溶解物不超过8%	准许使用
氯磺化聚乙烯	甲醇溶解物不超过2%	准许使用
聚氨酯橡胶	甲醇溶解物不超过2%	准许使用
硅橡胶	甲醇溶解物不超过2%	准许使用

（2）炭黑　除非必要，否则胶料中不应含有炭黑。在表1-3-1中对第一类与食品接触的橡胶制品规定，炭黑作为颜料用不得超过2.5%；第二类和第四类对炭黑不限量；第三类允许炭黑用量在30%以内，特别类则严格禁止使用。对炭黑的质量要求是其甲苯溶解物在规定条件下不超过0.15%，即使用炭黑的原则是甲苯提取物中炭黑含量低于0.15%，并且滤液悬浮体的消光系数极限值也应符合标准规定的要求。

（3）填充剂　与食品接触的橡胶制品一般应使用纯度高的填充剂，不含有其它杂质即可。唯对碳酸钡有具体规定，即不准含有可溶性钡盐。

（4）软化剂与增塑剂　对第一类准许使用5%的石蜡或棕榈仁油和附加20%明确规定的酸助剂，对第二类允许增加使用10%的烷基磺酸苯酯，但只适用于氯丁橡胶、丁腈橡胶和三元乙丙橡胶。

在第三类中，除了第一类和第二类准许使用的软化剂之外，还准许　用邻苯二甲酸二辛酯和己二酸二辛酯，第四类准许使用工业上通常使用的软化剂和增塑剂，但要求橡胶制品在使用前须经洗涤。对于特别类则一概不准使用软化剂与增塑剂。

从长远看，软化剂与增塑剂系统应逐步用植物油脂来取代。但对于沥青、古马隆和煤焦油现在就应禁止使用。

（5）硫化剂　准许使用硫黄、多硫化秋兰姆及氟橡胶的特殊硫化剂以及过氧化物和活性助剂。但不准使用天然硫黄。

（6）硫化促进剂　准许使用秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类和二邻甲苯基胍类，其容许量为制品的1.2～3%。而不准许使用胍类、噻唑类、醛胺类和硫脲类。噻唑类因含有杂质异硫氰基苯和异氮苯，此种杂质有苦味，而使食品污染变质。

（7）活性剂　准许使用的活性剂有：氧化锌、碳酸盐，硬脂酸盐和过氧化物。对氧化锌的用量控制是：第一类、第二类和第三类容许量是金属锌3%；特别类是1%（都以制品的百分比重量计）。铅杂质第一类至第四类都限制在0.003%以下，特别类则为0.001%。

（8）防焦剂　准许使用的防焦剂有：邻苯二甲酸酐、苯甲酸和硬脂酸，用量为橡胶制品重量的2.5～10%之间。

（9）防老剂　防老剂应用非污染型的，有10种产品都可使用，他们的用量在1～5%之间，但是禁止使用防老剂甲和防老剂丁，因为它们含有杂质β-萘胺，或进入人体内进行代谢后转化为β-萘胺，导致膀胱癌。

3．我国对有关材料的规定

为贯彻"中华人民共和国食品卫生管理条例"和"全国防治食品污染规划"，根据"食品用化工产品生产管理暂行办法"的精神，要求生产高质量的符合卫生要求的接触食品用橡胶制品，原材料本身的卫生质量是最基本的条件。为此，对使用的原材料规定要求如下。

（1）生胶不含或少含有毒成分。合成橡胶不得含有防老剂甲和防老剂丁。游离单体和残存触媒含量应降至最低限度，包括丁苯橡胶中的苯乙烯、丁腈橡胶中的丙烯腈、氯丁橡胶中的氯丁二烯、丁基橡胶中的触媒三氯化铝等。这些化合物有致癌、致畸，或引起神经、肝、肾等方面疾病的作用。天然橡胶则应选用白绉片，因烟片胶含3，4-苯并芘，此化合物有致癌作用。

（2）硫化系统不采用胍类、噻唑类、醛胺类和硫脲类促进剂以及天然硫黄。

（3）禁止使用防老剂甲和防老剂丁。

（4）软化剂系统应逐步用植物油脂取代矿物油脂。禁止使用沥青、古马隆和煤焦油。

三、生产工艺的管理控制

与食品多次接触或连续接触的橡胶制品，除了在配方设计和原材料选用上要满足上述几方面要求外，在生产工艺管理上也应满足食品卫生学评价的要求。为此，各生产厂应该做到下述几方面的要求。

1．生产工艺

（1）原材料必须经检验确认符合卫生标准后，才可投入生产。

（2）所用天然橡胶表皮应剥除弃去。

（3）生胶切块及胶块堆放场地必须保持清洁。

（4）胶料不准落地，必须保持不沾粘砂粒、杂物、脏物，不得随意堆放和贮存。

（5）生产车间必须保持清洁。

（6）机台必须做到专机专用。

（7）生产配方要从严管理，要保持相对稳定，不得随意更改。必须变动时，一定要有充足的试验数据，并经厂部批准；有重大变动时要报上级主管部门审批。

2．成品后处理

（1）产品都应经流动的沸水浸煮消毒。

（2）定期按产品技术标准进行卫生检验，或送当地卫生检验所和标准化技术归口单位

（上海橡胶制品研究所）检验。

3．产品的包装、运输与贮存

（1）产品应密封包装，有“食品专用”的明显标志，并附使用说明书。

（2）其它有关要求，应严格按产品技术标准规定执行。

四、接触食品用橡胶制品的卫生管理办法

第一条　本办法管理范围系指直接接触食品的橡胶制品，如奶嘴、食品输送管带、高压锅垫圈、罐头垫圈、瓶盖垫片等，以及生产食品用橡胶制品时加入的各种配合剂、添加剂。

第二条　食品用橡胶制品必须符合卫生指标，检验合格后方可出厂，凡不符合标准的产品各单位不得收购、销售和使用。卫生部门要加强监督监测，并按手续无偿抽取所需样品。

第三条　食品用橡胶制品生产、加工、运输及贮存过程中必须防止有害物质污染。

第四条　下列原料及配合剂禁止在食品用橡胶制品中使用：

再生胶
乌洛托品（促进剂H）
二亚甲基硫脲
α-硫基咪唑啉
α-硫醇基苯并噻唑（促进剂M）
二硫化二苯并噻唑（促进剂DM）
乙苯基-β-萘胺（防老剂D）
对苯二胺类
苯乙烯化苯酚
防老剂124（苯乙烯化苯酚）

第五条　食品用橡胶制品应按规定的配方和工艺生产，如需更改原材料品种时应按“中华人民共和国食品卫生管理条例”的规定办理。

第六条　食品加工、销售及使用上述橡胶制品的单位均应遵守本办法规定。

接触食品用橡胶制品卫生管理办法，已被批准为国家标准，其标准编号为GB4808-84。执行本办法是颁发生产许可证的条件之一。

五、接触食品用橡胶制品的标准与卫生学试验

1．我国接触食品用橡胶制品的标准

根据橡胶制品与食品接触或人体接触的情况及其使用时的条件与环境，在参照国外先进工业国的有关标准下，结合我国具体情况，已着手对使用覆盖面广、使用量大及与人体健康有直接关系的橡胶制品制订出下列国家级的技术与卫生学标准。

（1）产品卫生标准

GB 4806—84　橡胶奶嘴卫生标准

GB 4807—84　食品用橡胶垫片（圈）卫生标准

GB 4808—84　食品用高压锅密封圈卫生标准

（2）产品的技术标准

GB 4849—84　橡胶奶头

GB 4847～4848—84　食品容器橡胶垫片和垫圈

GB 4846—84　日用压力锅橡胶密封圈

2．接触食品用橡胶制品的卫生学试验方法

为了确保人民身体的健康，贯彻预防为主的方针，对接触食品用的橡胶制品的卫生安全采取适当的保证措施是很重要的，除了对生胶和配合剂应选择毒性小（即ZD 50值较大）、慢性毒性试验不致癌，没有催畸性的生胶和配合剂，以及生产工艺上严格加以控制外，还要求对成品进行卫生安全检验，即测定橡胶制品在使用中，其组分向食品中迁移情况及对有害物质

溶出量作出限制的规定，以达到卫生安全性的目的。

一般采用蒸馏水、乙酸溶液、乙醇溶液、正己烷等为代表水、酸性、酒和脂肪性液体等与食品相接触的试验介质。根据接触的持续方式又可分为持续接触和短期接触，以全面评价橡胶制品的卫生安全性。

现将各国的情况介绍如下。

（1）美国 FDA21 Part177,2600中，对要反复使用的橡胶制品作如下的限制。

① 对于与水性食品接触的条件下反复使用的橡胶制品，必须符合如下规定：对与食品接触的最终橡胶制品，以其与食品接触的表面，用蒸馏水在回流温度下抽提，在抽提的最初7小时内，总抽提量不应超过31g/m²，在以后2小时内，抽出量不超过1.55g/m²。

② 在与脂肪性食品接触的条件下使用的橡胶制品，必须符合如下规定：对与食品接触的最终橡胶制品，以其与食品接触的表面用正己烷在回流温度下抽提，在最初7小时内，总抽出量不应超过271.25g/m²，在以后的2小时内，抽出量不应超过1.55g/m²，但此规定不适用于奶瓶用吸嘴。

（2）联邦德国 用完整的橡胶制品或组成与该制品相同的2mm厚试片，在实际使用条件下与相应的食品作模拟物理接触。

食品模拟物采用下列抽提溶剂：蒸馏水，3%（重量）乙酸，10%（体积）乙醇，精制椰子油。

试验物体的表面积对试验液体体积的比率应尽可能保持为1:2（如果试验溶剂为200ml，则接触表面积100cm²）。

试验时间和温度规定如下。

① 在室温或低于室温下使用的制品的试验条件为40℃×10d。

② 对于在高温下使用，低温灭菌又处于类似情况的制品，试验条件为：在70℃下贮藏2小时后再进行抽提试验。

③ 用于煮沸食品的制品，试验条件为100℃×30min。

④ 要经受灭菌处理的制品试验条件：在实验室高压釜中以121℃保持30分钟后，进行抽提试验。

⑤ 处于其它使用条件下的制品的试验条件，根据实际使用条件来选定试验条件。这时通常要考虑到被认为是最苛刻的实际使用条件。

以天然橡胶和合成橡胶为基础的橡胶制品，可分别进行如下试验。

a. 分别用蒸馏水、3%（重量）乙酸、10%（体积）乙醇，在40℃×10d条件下抽提，抽出液体的干燥残余物（总溶出量）不得超过下列数据：

蒸馏水	150	15g/m²	3%（重量）乙酸	150（有机物）	15g/m²
10%（体积）乙醇	150	15g/m²		600（无机物）	60g/m²

以上数据不适用某些特殊橡胶制品，如奶嘴、容器、密封圈。

b. 把1ml抽出液中所含的丙烯基伯胺和N-烷基丙烯基伯胺换算为苯胺的盐酸盐或N-乙基苯胺，其总和不得超过1μg。

c. 在最终制品中不得含有脂肪族及脂环族仲胺。

d. 在1ml抽出液中的甲醛含量不得超过3μg。

对于特殊橡胶制品（奶嘴、容器、密封圈），采用如下测试方法。

a. 分别用蒸馏水、3%（重量）乙酸和10%（体积）乙醇，在40℃×240h的条件下抽

提橡胶，得到的非挥发性物质（表面溶解物）总量不得超过下列规定：

蒸馏水　5g/m²　　3%（重量）乙酸　5g/m²（有机物）

10%（体积）乙醇5g/m²　　10g/m²（无机物）

b. 奶嘴的表面溶解物　分别用蒸馏水、3%（重量）乙酸、10%（体积）乙醇，在40℃×240h的条件下抽提，从奶嘴表面溶解出非挥发性物质总量不得超过2g/m²。

（3）意大利　规定使用制造橡胶制品的生胶不得含有单体、低分子聚合物、中间体、催化剂、溶剂、乳化剂等有损于健康的物质溶解出来，在要与表1-3-3所示的食品相接触时

表 1-3-3　意大利标准对于食品的分类及其模拟物

种类	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
定义	酸性或非酸性水基食品 Ⅰ—a，pH5以上 Ⅰ—b，pH6以下	油性、脂肪性食品	酸性或非酸性的水性及油性，脂肪性食品 Ⅲ—a，pH5以上 Ⅲ—b，pH5以下	酒精和含酒精的食品（乙醇含量5%以上） Ⅳ—a，pH5以上 Ⅳ—b，pH5以下	物理状态、形态不确定的食品
具体例	1. 水、冰 2. 液体食品 3. 果实 4. 肉、蛋 5. 其它	1. 油脂 2. 乳制品（奶油类） 3. 食油脂食品	1. 肉制品 2. 水产制品 3. 乳制品（牛奶等） 4. 其它蛋黄酱等	1. 酒精类 2. 用酒精贮存的食品	1. 谷物及其制品 2. 面包 3. 水果、蔬菜 4. 其它（砂糖等）
模拟溶剂	Ⅰ—a. 蒸馏水 Ⅰ—b. 3%乙酸或浓度与实际相同的溶液	葵籽油	Ⅲ—a. 葵籽油或蒸馏水。 Ⅲ—b. 葵籽油，3%乙酸或浓度与实际相同的溶液	Ⅳ—a. 浓度与实际情况相同的乙醇。 Ⅳ—b. 浓度与实际使用情况相同的乙醇和3%乙酸，指15%以上的场合	不需作"移栖"试验

必须按表1-3-4所示的试验条件进行试验，对于特定溶出物量规定如下。

表 1-3-4　接触条件和试验条件

实际使用时的接触条件	试验条件				
	蒸馏水	乙酸	葵籽油	乙醇	乙醇+乙酸
持续接触					
+5℃以下			5℃×240h		
5～40℃			40℃×240h		
短期接触					
室温下瞬时接触			40℃×2h		
室温下短时间接触			40℃×24h		
40～80℃			80℃×2h		
80～100℃		100℃×0.5h			
100℃以上		120℃×0.5h			

① 甲醛0.1g/m²或6ppm以下。

② 二硫代氨基甲酸盐、秋兰姆、黄原酸盐　检测二硫化碳，应在0.02g/m²或1ppm以下。

③ 过氧化物　测活性氧，应在0.05g/m²或3ppm以下。

④ 促进剂M及其锌盐、促进剂DM 以硫醇基苯并噻唑计算，应在0.02g/m²或1ppm以下。

⑤ 芳香族伯胺 检测苯胺，应在0.002g/m²或0.1ppm以下。

⑥ 芳香族仲胺 检测苯胺，应在0.002g/m²或0.1ppm以下。

⑦ 苯酚、甲酚 应在0.002g/m²或0.1ppm以下。

⑧ 着色剂 在400～750nm的分光光度计上的透过率在95%以上。

（4）荷兰 把橡胶制品分为如下三类。

Ⅰ类：哺乳用奶嘴以及用于含在婴儿口中的类似制品。

Ⅱ类：与食品及饮料相接触时，估计有可能测得某些由制品往食品和饮料"移栖"出来的成分。

Ⅲ类：经过技术加工，但与食品及饮料仍保持微小接触面积或短时间接触的制品（如自来水管的密封圈、输送液体的胶管）。"移栖"极限根据类别确定。规定的食品分类和模拟溶剂如表1-3-5所示，"移栖"试验条件如表1-3-6所示。各类别的"移栖"量规定为

表 1-3-5 荷兰标准对于食品分类和模拟溶剂的规定

包装食品	模拟溶剂
pH值7以上的食品	蒸馏水、矿泉水
酸性食品	1%乙酸
含酒精食品	10%乙醇
油性食品	合成甘油三酯

表 1-3-6 荷兰标准对"移栖"试验的时间和温度规定

实际接触状态		"移栖"状态	
时间	温度，℃	时间	温度，℃
数个月	<5	240h	5
数个月	<30 （室温）	240h	40
较短时间	<70 （加热）	2h	70
较短时间	<100 （灭菌）	0.5h	100
较短时间	>100 （消毒）	0.5h	120
较短时间	>100 （烧煮）	2h	150
较短时间	>100 （烘烤）	2h	175

Ⅰ类：2g/m²以下。

Ⅱ类：5g/m²以下，用乙酸时无机物的"移栖"量可增至10g/m²。

对于溶出物，一般有如下限制性规定：

过氧化物 无

芳香族胺 无

脂肪族仲胺 0.3g/m²

脂肪族伯胺 0.3g/m²

酚类化合物（以酚为主） 1.5g/m²

（5）日本 在日本食品卫生法中，对于橡胶制品没有作专门的规定，根据日本药物学会以卫生试验法注释的形式在1976年4月所作的决定制品分类如表1-3-7；抽提用溶剂和条件如

表 1-3-7 日本食品卫生法对接触食品用橡胶制品的分类表

分类	种类
一般用（70℃以下使用）	胶管、各种密封垫、切菜板、刮板、食品工业用辊筒及输送带、热塞垫、密封收
高温用（70℃以上使用）	保温瓶及保温水桶用塞子、大口保温瓶密封圈、炊事器具密封圈、面粉糕的用具、温水器部件、咖啡壶配件

表1-3-8；试验结果如表1-3-9和表1-3-10。

表 1-3-8 日本卫生法对接触食品用橡胶制品的抽出溶剂和抽出条件的规定

分类	食品种类	抽出溶剂和条件							
		水		4%乙酸		20%乙醇		正庚烷	
		温度,℃	时间,min	温度,℃	时间,min	温度,℃	时间,min	温度,℃	时间,min
一般用	油脂与脂肪性食品	60	30	60	30	—	—	25	60
	酒 类	60	30	60	30	60	30	—	—
	其 它	60	30	60	30	—	—	—	—
高温用	油脂与脂肪性食品	90	30	90	30	—	—	25	60
	其 它	90	30	90	30	—	—	—	—
高压用	油脂与脂肪性食品	120	30	120	30	—	—	25	60
	其 它	120	30	120	30	—	—	—	—
奶嘴①	脂肪性食品及其它	40	24h	—	—	—	—	—	—

① 1g试料用20ml水。

表 1-3-9 奶嘴试验结果之一

分类	材料质地试验		蒸发残渣	高锰酸钾消费量	重金属,	锌,
	铅,ppm	镉,ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
天然胶乳	检出限度以下	检出限度以下	16	10.8	<1	0.34
		1.8	64	41.5	<1	1.97
异戊橡胶胶乳		检出限度以下	8	7.7	<1	0.4
			6	2.9	<1	0.12
硅橡胶			39	8.9	<1	0.72
			2	0.2	<1	

注：检出限度 铅—5ppm，镉—0.3ppm。

表 1-3-10 橡胶器具试验结果

种类	橡胶品种	120℃×30min 水		120℃×30min 乙酸	25℃×60min 正庚烷
		蒸发残渣,ppm	高锰酸钾消费量,ppm	蒸发残渣,ppm	蒸发残渣,ppm
压力锅密封圈	丁苯橡胶	65	140.5	170	424
	丁腈橡胶	71	170.8	1,007	183
	氯磺化聚乙烯	54	224.6	195	814
	硅橡胶	4	4.6	11	398

注：以1cm²面积用2ml液体的比率抽提。

另外，日本对水管用橡胶，除规定物理性能外，还需作橡胶中游离硫的测定，游离硫量不应超过0.5%。同时，溶解试验应符合下列要求（将20cm²橡胶试样放置在含有2ppm氯的蒸馏水中，在22℃下经过24小时后，对水作检验）：

① 浊度、色泽；

② 高锰酸钾用量在5ppm以下；

③ 残留氯减量为1.5ppm以下。

（6）我国正在根据橡胶制品的实际使用情况，参照工业先进国家的试验条件，在保证人民健康的前提下制订出符合我国国情的接触食品的橡胶制品的卫生质量指标，每个具体的橡胶制品都有各自的卫生指标，且有各项卫生指标的试验方法，具体可见本章第二节。

（金晟娟）

第二节　各类接触食品用橡胶制品

橡胶制品的应用范围极其广泛，接触食品是其中一个重要部分。确切地讲是应用于食品包装及接触食品的橡胶制品。例如橡胶管、清凉饮料瓶塞、酒瓶盖垫片、罐头瓶垫圈、高压锅密封圈、婴儿用奶嘴等。这些制品由于有可能接触人体而与人们的健康有关，因而其原材料选择必须谨慎，生产管理必须严格，生产场地、环境要求清洁，产品必须符合国家卫生部规定的卫生指标和质量要求。适用于接触食品用橡胶制品的胶种以天然橡胶中质地纯净、色白的白绉片为宜。国产烟片胶因其烟熏味较淡，杂质较少也适用于一般食品用橡胶制品，而褐绉片因杂质多而不适用。合成橡胶尽管自然杂质较少，但合成过程中残留了一些合成添加剂，因此作为生胶原料也要根据产品的使用要求及加工工艺、经济核算综合考虑，可以单独使用或适量掺用。如硅橡胶质纯、色白、无毒，对人体无副作用，是极为理想的胶种，但由于其价格昂贵，加工工艺要求高，因而应用于接触食品用橡胶制品时受到一定限制，但近年来其应用也有所扩大。橡胶加工时需添加很多配合剂，如硫化剂、防老剂、活性剂、填充剂、着色剂等，这些配合剂中有的具有一定毒性，有的在橡胶制品使用过程中可能会迁移至食品中对人体造成不良影响，因而在制取食品用橡胶制品时必须十分注意。

一、橡胶滤酒板

橡胶滤酒板（俗称大栅板）是酿酒工业中作为酒液榨滤机隔膜用的橡胶部件（见图1-3-

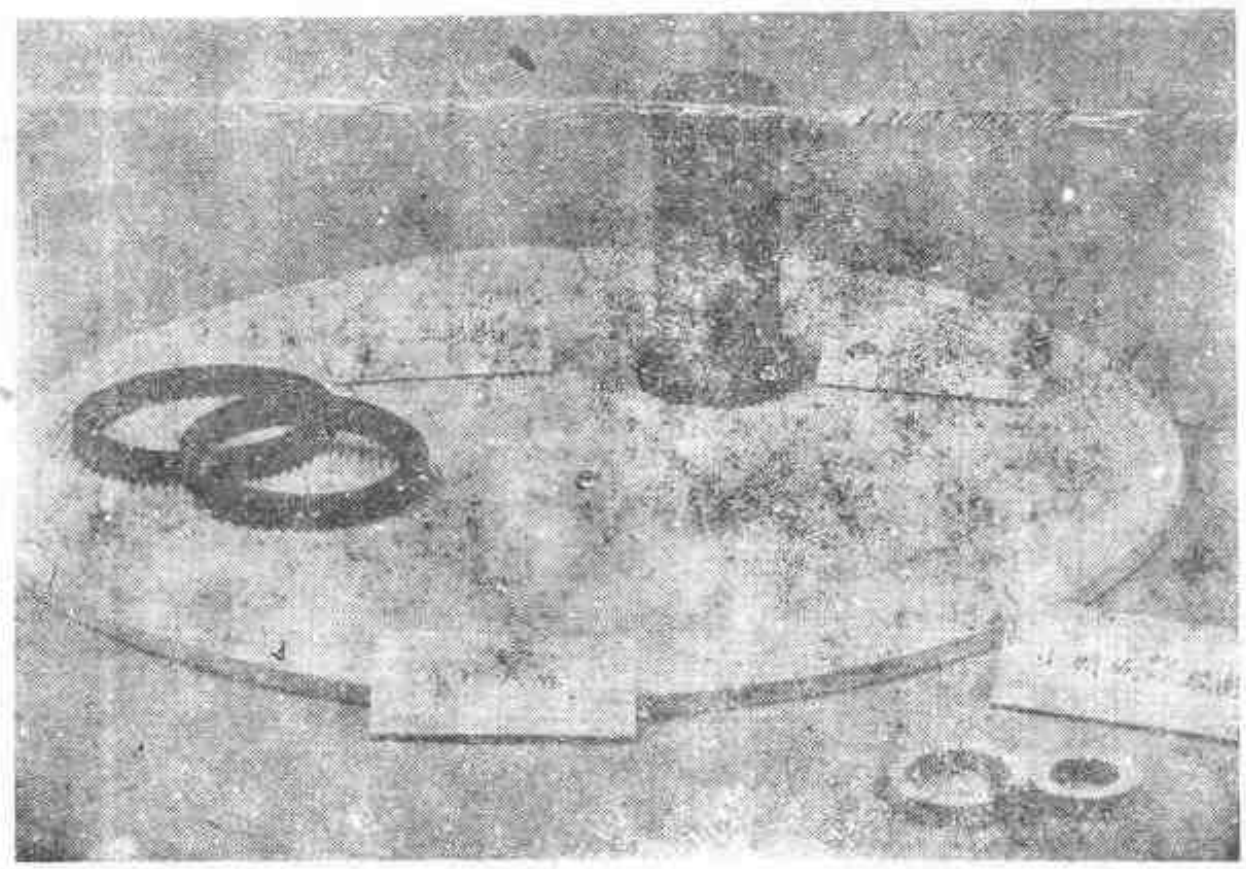


图 1-3-1　橡胶滤酒板

1)。榨滤机工作时，澄清的酒液通过橡胶板的环形槽，经下端出口处流出，这种榨滤机大都用于黄酒制造，亦有少量用于其它场合，如发酵工业用于液体过滤。橡胶板除应无毒、无臭、无苦味等外，还应柔软和富有弹性，表面光洁，易于清洗。滤酒板一般均为白色橡胶制品，以避免污染酒液色泽。

表 1-3-11 橡胶滤酒板配方

原材料名称	用量
天然橡胶	100
氧化锌	5
硫酸钡	50
轻质炭酸钙	43
沉淀白炭黑	22
硬脂酸	3
防老剂264	2
工业脂	16
硫黄	0.3
促进剂TMTD	2
邻苯二甲酸二丁酯	8
合　计	251.3
含胶率,%	40

1. 橡胶滤酒板的配方

根据滤酒板的性能要求，其主体材料多取天然橡胶，以白炭黑补强及无硫硫化体系，典型配方见表1-3-11。

2. 物理机械性能要求

物理机械性能要求见表1-3-12。

3. 工艺简述

生胶的塑炼和混炼无特殊要求，可参见第三分册"基本工艺"部分。由于胶料配方属有效硫化体系及接触食品的需要，因此炼胶时应特别注意盛器粉盘的清洁，避免其它杂质混入而影响产品质量。混炼胶出片后应采取冷却措施，否则容易自硫，为避免发生胶料早期硫化，配方中的硫黄和促进剂TMTD应现加现用，胶料勿贮存过多。橡胶滤酒板可在1000×1000的平板硫化机上进行模压硫化。硫化条件为39.2N（4kgf）×18min，出模经修边后即为成品。橡胶板的冲孔部位可用粘贴纱布（1～2层）进行增强，有利于使用寿命的延长。

表 1-3-12 橡胶滤酒板的物理机械性能指标

名　称	指　标	名　称	指　标
硬度(邵尔)	50±5	扯断伸长率，%	450～550
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	7.4～8.8(75～90)	永久变形，%	30～40

每块橡胶板的净重约在4.4～4.6kg左右。

（张荣江）

二、压力锅橡胶圈

（一）用途

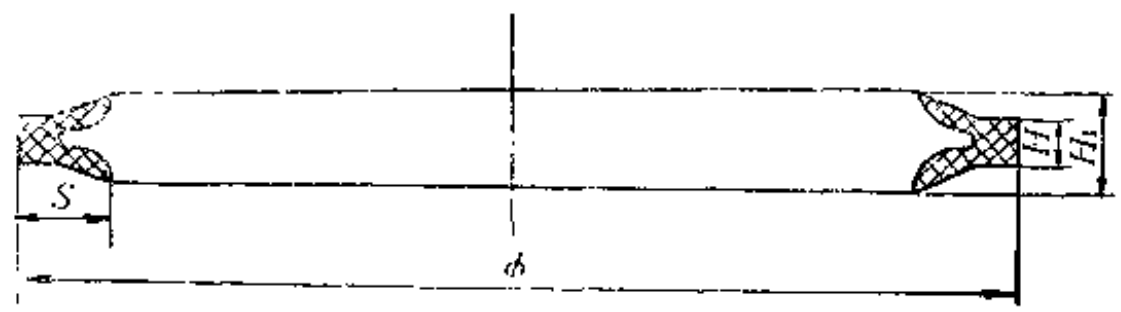
压力锅橡胶圈为日常生活中使用的铝合金压力锅不可缺少的橡胶密封配件，与压力锅配套后，适合于家庭炊事使用，亦可用于医疗消毒，特别是高原低气压地区，更是炊事用具中必备的橡胶配件。

（二）性能要求

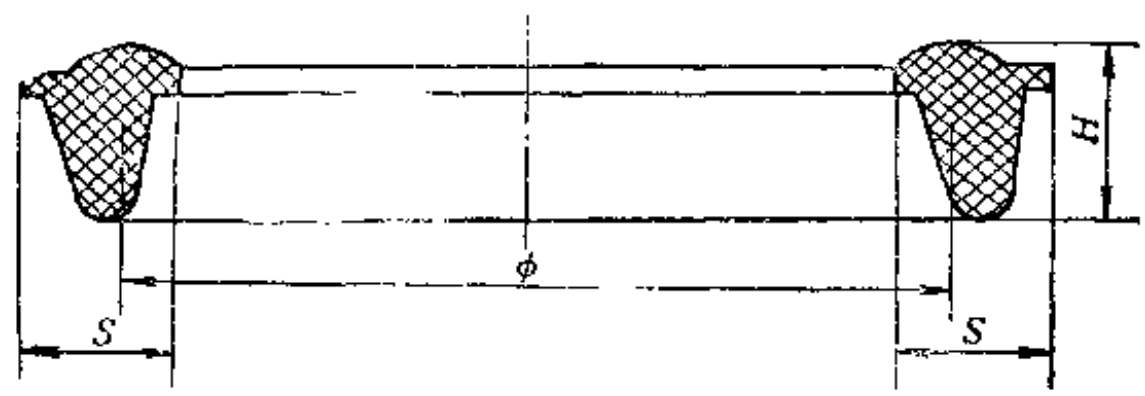
压力锅橡胶圈跟其它接触食品用橡胶制品一样，应无毒、无味，并具有耐热、耐食用油、盐、酸、碱等性能。锅圈以水为介质，耐久性是它的主要考核性能指标，在表压0.1MPa（1kgf/cm²）的蒸汽压力下，每次使用8小时，使用间歇不超过24小时，累计使用寿命应不少于200小时。

1. 结构形状

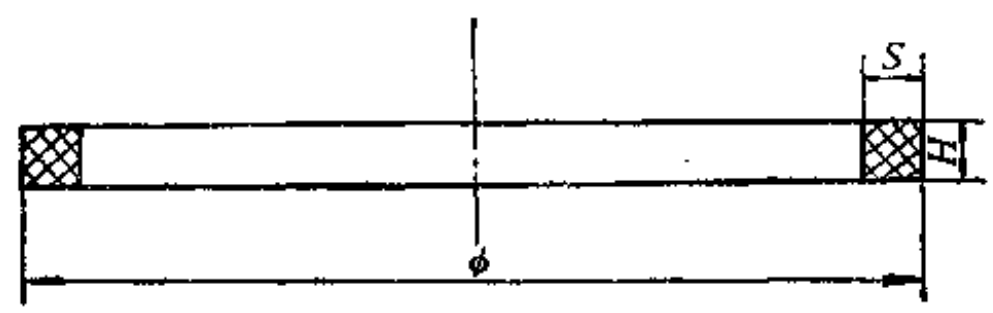
压力锅橡胶圈结构形状如图1-3-2。



1



2



3

图 1-3-2 压力锅橡胶圈结构外形

1—我国民用压力锅圈的常用结构；2—匈牙利压力锅使用的密封圈结构；
3—高山用中、大型压力锅使用的密封圈结构

2. 压力锅橡胶圈常用规格

现市售压力锅橡胶圈大致包括六种常用规格，如表1-3-13。

3. 物理机械性能

物理机械性能如表1-3-14。

4. 化学与卫生性能

表 1-3-13 压力锅橡胶圈规格尺寸 单位：mm

规格	ϕ	S	H	H_1
200	226^{+2}	$8^{+0.4}$	$4.5^{+0.2}_{-0.1}$	8.2 ± 0.2
220	249^{+2}	$8^{+0.4}$	$4.5^{+0.2}_{-0.1}$	8.2 ± 0.2
240	271^{+2}	$9^{+0.4}$	$4.5^{+0.2}_{-0.1}$	8.2 ± 0.2
260	291^{+2}	$9^{+0.4}$	$4.5^{+0.2}_{-0.1}$	8.2 ± 0.2
200(匈)	180^{+2}	$6.5^{+0.4}$	—	8 ± 0.2
高山用	396^{+4}	10 ± 0.4	—	8 ± 0.2

注：ϕ—外径；S—断面宽；H—装配边高；H_1—唇口总高。

表 1-3-14 压力锅橡胶圈物理机械性能

项目	指标	项目	指标
拉伸强度，MPa(kgf/cm²) ≥	4.9(50)	耐热系数〔蒸汽老化 0.3MPa (3kgf/cm²)×24h〕≥	0.5
扯断伸长率，% ≥	300		
扯断永久变形，% ≤	20	耐食用油重量变化率(130℃×24h)，%	−3～7
硬度(邵尔A)	65～75		

压力锅橡胶圈的化学与卫生项目应符合表1-3-15规定，同时还应遵守中华人民共和国卫

表 1-3-15 压力锅橡胶圈化学与卫生测试项目指标

项目		指标
蒸发残渣	蒸馏水浸泡液中微沸0.5小时，mg/L	≤50
	正己烷浸泡液中沸点回流0.5小时，mg/L	≤300
高锰酸钾消耗量(蒸馏水提取液)微沸0.5小时 mg/L		≤40
锌含量(4%乙酸提取液)沸点回流0.5小时 mg/L		≤100
铅含量(4%乙酸提取液)沸点回流0.5小时 mg/L		≤1

生法有关的规定。测试方法详见GB 4846—84附录A及本节附录一。

（三）配方设计

1. 配方原则

压力锅橡胶圈是直接接触食物的橡胶制品，并经常在100～120℃高温，压力在 0.1MPa (1kgf/cm²)（表压）特殊情况下可达 0.2～0.25MPa (2～2.5kgf/cm²) 下工作，有时还需在0℃以下贮藏，故对橡胶的物理化学性能要求较严，必须符合食品卫生法规定，在选择原材料和设计配方时必须考虑以下几个方面。

（1）胶种选择 压力锅橡胶圈经常与食物油接触，必须选择耐油性能好的非污染型丁

腈橡胶，生胶中不得含有防老剂D等有污染的物质。但也有用天然橡胶、丁基橡胶等的。丁苯橡胶中因有拉开粉，最好不要单独使用。

（2）硫化剂选择　如果用硫黄作硫化剂，用量超过0.5份时蒸发残渣将超过规定指标，最好采用过氧化物硫化或低硫高促系统，如硫黄0.3～0.5份与促进剂TMTD2.5～3份并用。

（3）促进剂选择　促进剂不能用促进剂M一类有苦味或有特殊难闻气味的品种。

（4）其它配合剂选择　其它配合剂应与各种食物接触后不变质、不分解，尽量少用易喷出的配合剂如白蜡、硬脂酸等。

（5）填充剂应选用在酸中稳定性好的品种，如果大量使用碳酸钙一类填充剂，在酸溶液中容易被溶解而使得4%乙酸提取液的蒸发残渣不易控制，所以建议在配方中填充硫酸钡、陶土等耐酸填充剂以利于达到规定指标。

（6）配方中不用或少用着色剂，以免污染食物。

（7）食用香精如香兰素一类，如香精用量过高则高锰酸钾的消耗量急骤上升，香兰素分子中有醛基$\left(-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}\right)$，很容易被强氧化剂高锰酸钾氧化。

（8）原材料应按卫生部的食品卫生法法规控制，原则上应采用国内允许食品用的各种配合剂，凡在国内已做过动物实验证明有致癌、致畸形，引起神经系统、肝、肾等疾病的配合剂应禁用。

（9）在保证各项性能指标的前提下配方的组分应尽量少，这样带来的杂质因素就会相应减少。

2．生产配方实例

（1）丁腈橡胶配方实例

例一

丁腈橡胶-26	100.00
促进剂TMTD	2.00
硫黄	0.50
氧化锌	5.00
石蜡	1.50
陶土	40.00
白炭黑（沉淀法）	20.00
硫酸钡	50.00
合计	219.00

例二

丁腈橡胶-26	100.00
DCP	1.50
石蜡	1.70
白炭黑（沉淀法）	43.00
白陶土	35.00
硫酸钡	40.00
合计	221.20

（2）天然橡胶配方实例

例一

天然橡胶	33.50
丁苯橡胶1500	66.50
促进剂TMTD	3.00
硫黄	0.50
石蜡	1.50
氧化锌	5.00
白炭黑（沉淀法）	50.00
陶土	50.00
合计	210.00

例二

天然橡胶	30.00
丁苯橡胶	70.00
硫黄	0.80
促进剂TMTD	3.00
硬脂酸	1.50
白炭黑（沉淀法）	35.00
陶土	50.00
硫酸钡	50.00
合计	240.30

（四）模具设计

1. 模具结构及设计依据

（1）模具组成　模具一般有上模、中模、下模、模芯构成，中模内侧根据GB 4846—84规定应刻上生产厂名与规格尺寸，模具材质一般使用经调质处理的45号钢。

（2）设计依据　根据产品使用要求和工艺条件、规格、厚度及公差范围确定胶料收缩率（一般取1.8～2.1%）来决定模具尺寸及配合精度。要求产品工作面光洁度保持7级以上，加工条件许可的话最好在型腔表面进行镀铬抛光，为便于模压加工及取出产品，撬口与配合面精度必须适当。建议采用全封闭模或半封闭模较为合理，用这种模具生产出来的产品表面光洁度和密封性能好。

2. 模具结构示例

模具结构示例见图1-3-3。

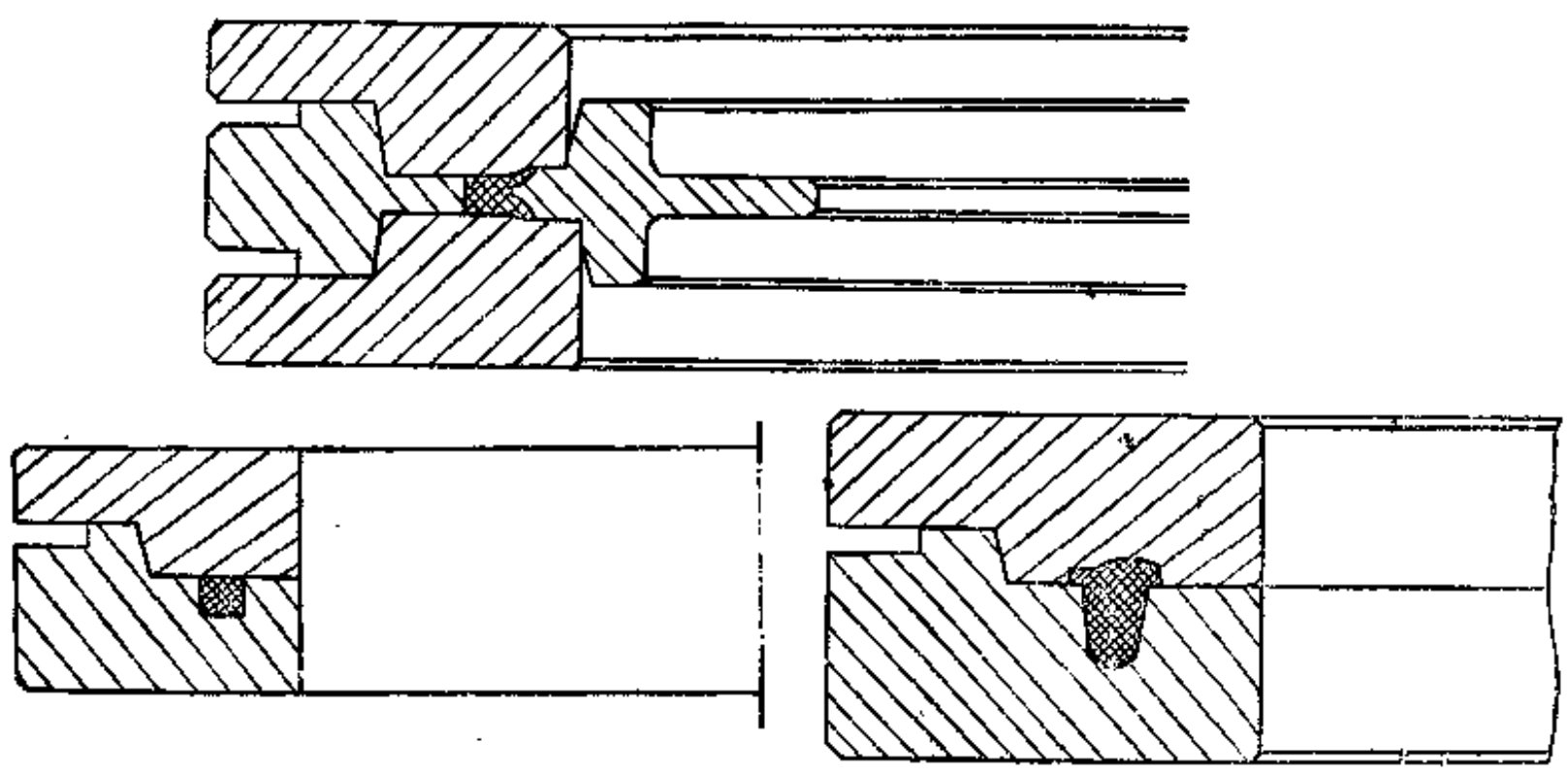


图 1-3-3　压力锅橡胶圈模具结构

（五）生产工艺

1. 工艺流程

生产工艺流程见图1-3-4。

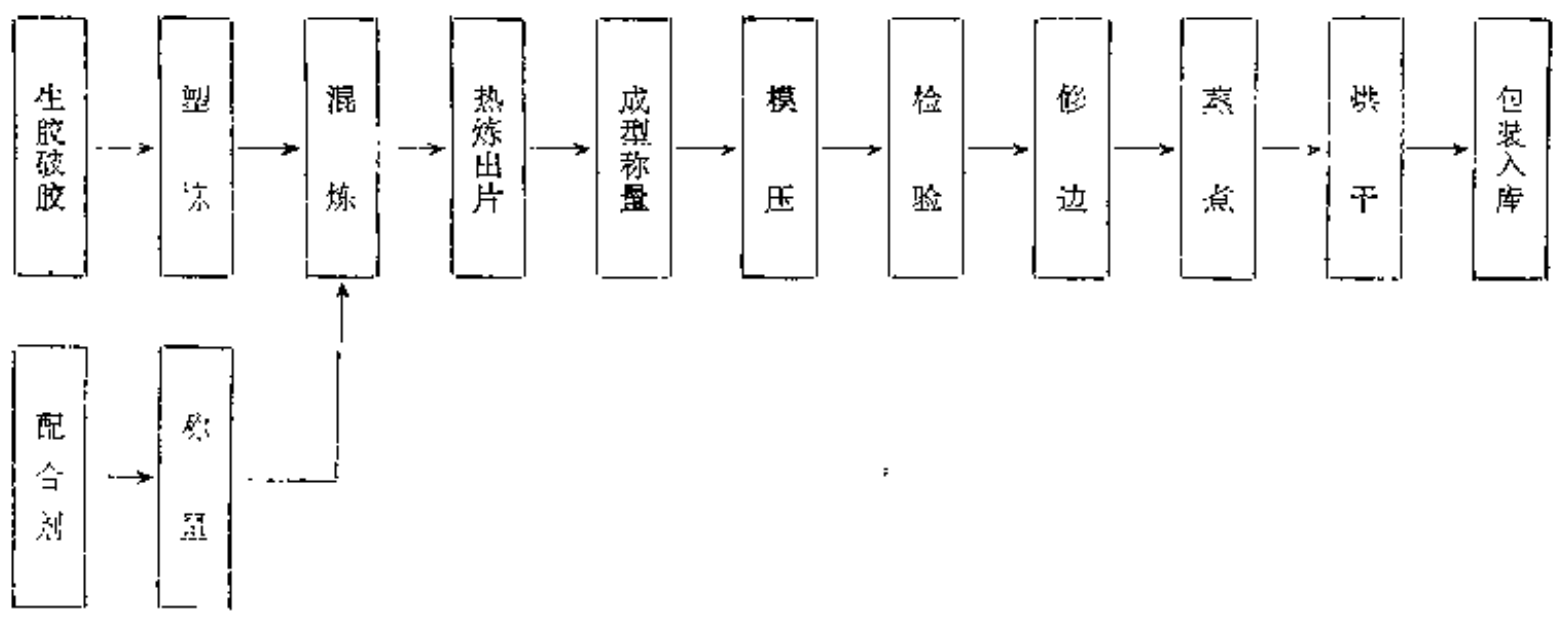


图 1-3-4　压力锅橡胶圈的生产工艺流程

2. 工艺简述

（1）塑炼工艺　设备φ400×1000mm开炼机，辊距0.8mm，塑炼丁腈橡胶时加入增塑剂，待门尼粘度达到50左右即可停止塑炼，直接称量进行混炼。天然橡胶/丁苯橡胶并用胶可先以厚辊并和，翻匀后进行塑炼，塑炼过程中须翻三角包多次，保证并用胶均匀。可塑度控制在0.45～0.50，塑炼完毕放厚辊距到6mm左右下卷测可塑度备用。

（2）混炼工艺　设备φ400×1000mm开炼机，生胶包辊后加入填充剂、补强剂等然后加入硫化剂，硫黄加入翻匀后再加其它组分。在整个混炼过程中不允许开刀，待各配合剂基本加完时才允许左右开刀翻炼均匀，薄通三次（二次三角包一次薄通），厚辊出片剪快检试片，每批胶料必须测物理机械性能，试验合格后方能使用，化学卫生性能按GB 4846—84规定，每季抽试一次。

（3）硫化工艺　设备400×400mm平板压力机，硫化条件视不同配方而异，温度宜在145～160℃，压力不小于2.5MPa（25kgf/cm²）

（4）注意事项

① 半成品胶料在运输过程中切忌接触污物及油类，避免与任何可能影响产品化学卫生性能的物质接触。

② 模压过程放下坯料时须脱手套。

③ 硫化好的高压锅圈须用洁净沸水煮8小时，除去产品中的水溶物。

④ 蒸煮后的产品须经烘箱干燥后用无毒塑料袋包装，残留的水分可能使产品在贮存过程中霉变，如经发现，应在使用前须再次蒸煮处理。

⑤ 产品经修边、检验后须每季抽取试样送卫生防疫机构进行各卫生项目检测，有一项不及格不准出厂。

附录一　卫生项目试验方法

1. 试样处理

取压力锅圈样品5只（供试验及复验用），每只剪取约三分之一，先用洗涤剂洗涤，自来水冲净，再用蒸馏水淋洗三次后晾干，称取3份，每份20g左右供浸泡用。

2. 浸泡条件

1g试样加浸泡液20ml。

（1）蒸馏水　微沸半小时后以蒸馏水补至原体积。

（2）4%乙酸　沸点回流半小时。

（3）正己烷　在回流器中用水浴加热回流半小时。

3. 高锰酸钾消耗量测定法

取250ml 三角烧瓶，内加玻璃珠数粒，蒸馏水100ml，1:2硫酸5ml，0.01mol/L高锰酸钾溶液5ml，煮沸5分钟弃去，用蒸馏水冲洗数次，瓶中精确加入水提取液25～50ml（视样品中氧化物迁移量而言），加水至体积达100ml，加硫酸：水（1:2）5ml，准确加入0.01mol/L高锰酸钾溶液10ml，加热煮沸5分钟，立即准确加入0.01mol/L草酸钠溶液10ml，脱色度趁热用0.01mol/L高锰酸钾溶液滴定至微红色（a）另取100ml蒸馏水以同法测得空白值（b）。

高锰酸钾消耗量（mg/L）按下式计算：

$$高锰酸钾消耗量(mg/L)=\frac{(a-b)\times N\times 31.6}{V}\times 1000$$

式中 a——样品提取液消耗高锰酸钾量，ml；

b——空白消耗高锰酸钾量，ml；

N——高锰酸钾摩尔浓度；

V——样品水提取液量，ml。

4．锌含量测定法

取25ml比色管6支分别加入锌标准液0、20、40、60、80、100ml（相当锌0、20、40、60、80、100μg），加1:1盐酸1ml，10%氯化铵液10ml，20%亚硫酸钠液0.1ml，混匀放置5分钟，加入0.5%亚铁氰化钾液0.5ml，加水至刻度，混匀放置数分钟，目视比浊，同时根据样品含锌量取4%乙酸提取液1～10ml，按上法自"加1:1盐酸……"起操作，并与标准系列比较浊度，求得锌含量。

锌含量（mg/L）按下式计算

$$锌含量(mg/L)=\frac{相当标准管锌(\mu g)}{提取液(ml)}$$

5．重金属（铅）测试法

精确吸取4%乙酸提取液20ml置于50ml比色管中，加50%柠檬酸溶液1ml，浓氨水3ml，10%氰化钾溶液1ml，加水至刻度混匀，加硫化钠溶液2滴摇匀，放置5分钟后与2ml铅标准液（相当铅20μg）所得的标准管比较，不得呈色更深，应以大于或小于1mg/L表示。

6．蒸发残渣测试法

蒸发皿（或KD浓缩器刻度浓缩管）预先于105℃恒温箱中烘2小时，在干燥器中放冷半小时，精确称量（a），精确吸取提取液（水提取液200ml，4%乙酸提取液100ml，20%乙醇提取液100ml，正己烷100ml）分别放置蒸发器（或刻度浓缩管）中，于水浴上蒸干，移入105℃恒温箱中烘2小时，取出置干燥器中冷却半小时，精确称量（b）。

蒸发残渣（mg/L）按下式计算

$$蒸发残渣(mg/L)=\frac{(b-a)\times 1000}{提取液量(ml)}\times 1000$$

（王岑绍）

三、橡胶奶头

（一）品种规格及质量要求

橡胶奶头主要供婴孩人工哺乳或婴孩、病人吮吸饮料之用。根据婴孩不同成长时期及哺乳量的增加，其规格有所不同。

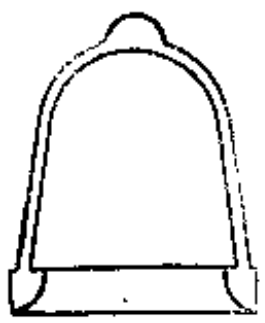
1．奶头品种

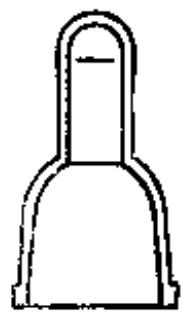
橡胶奶头品种可分为杯盖奶头、螺丝奶头、双口奶头、奶尾奶头及乳胶奶头五种，其结构见图1-3-5。

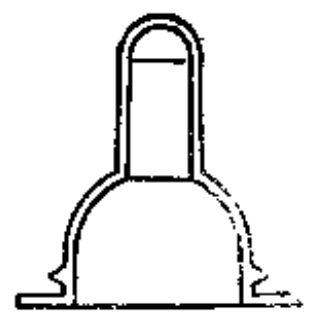
2．奶头规格

五种奶头的规格尺寸应符合表1-3-16规定。

3．奶头的质量要求


奶尾奶头


双口奶头


螺丝奶头

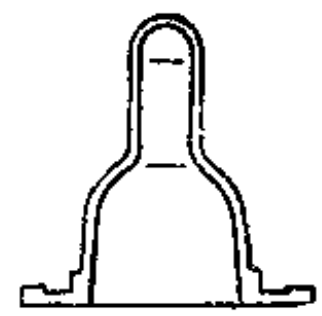

杯盖奶头

图 1-3-5 四种奶头

表 1-3-16 奶 头 规 格 单位：mm

品 种	型 号	高度 H	底部直径 ϕ	底部内径 ϕ_1	边部直径 ϕ_2	头部直径 h_1	身部直径 h_2	底部厚度 h_4
干胶杯盖奶头		53～55	40～42			$1.0^{+0.4}_{-0.2}$		$2.0^{+0.5}_{-0.2}$
干胶螺丝奶头		34～36	35～38			$0.9^{+0.3}_{-0.2}$		$2.0^{+0.5}_{-0.2}$
干胶双口奶头		40～42	23～25			$0.9^{+0.3}_{-0.2}$		
干胶奶尾奶头		18～20	19～20			$0.8^{+0.3}_{-0.2}$		
胶乳奶头	Ⅰ	45～49		15～18	3.7±0.7	1.0±0.2		
	Ⅱ	41～44		15～18	3.7±0.7	1.0±0.2		

奶头在使用中与婴孩嘴及哺乳物质都保持接触，考虑婴孩的体力很小，因此奶头必须十分柔软，富有弹性，色白清洁并要具有一定的机械强度和耐热性，不允许含有毒物质，其卫生质量指标应比一般接触食品用橡胶制品的指标更高。奶头胶料的物理机械性能应符合表1-3-17规定。奶头成品的卫生质量应符合表1-3-18规定。

表 1-3-17 奶头胶料的物理机械性能要求

项 目	指 标	项 目	指 标
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥16.7(170)	拉伸永久变形，%	≤20
扯断伸长率，%	≥700	老化系数(70℃×72h)	≥0.7

表 1-3-18 奶头的卫生质量要求

项 目	指 标	项 目	指 标
高锰酸钾消耗量(水浸泡液)，mg/L	≤70	4%乙酸浸泡液	≤120
蒸发残渣，mg/L		锌(4%乙酸浸泡液)，mg/L	≤30
水浸泡液	≤40	重金属(以Pb计)(4%乙酸浸泡液)，mg/L	≤1.0

感官指标应符合色泽正常、均匀、无异物、无臭。

（二）技术要求及原材料选择

奶头主要供婴孩或病人使用，必须根据使用对象的体力都较弱这一情况进行设计。奶头质量的好坏取决于模具精度、胶种、配合剂的选择恰当及加工工艺的严格控制。为了方便婴孩吮吸并能迅速弹回复原，奶头壁不宜过厚，一般以1.0mm左右较为适宜，但壁厚过薄会影响使用年度。在底部略上方处开一小气孔，利用大气压力使在吮吸时有自然弹性，可以减少婴孩或病人的体力消耗并方便使用。胶种选择上要求质纯、色白的白绉胶，以保证其外观色泽及具有透明度。如采用无毒、无副作用的硅橡胶则更为理想。国外已基本上采用硅橡胶生产奶头，我国目前也已有硅橡胶奶头产品，尽管目前硅橡胶价格较贵，但从提倡优生、少生及保障婴孩健康考虑还是值得推广的。橡胶奶头为淡黄色或乳白色透明浅色制品，其配合剂必须选择无毒、无迁移性、折射率与橡胶相近似的品种，使产品保持柔软、富有弹性并有一定透明度。配合剂使用前需经粉碎、干燥、过筛加工处理。炼胶过程须保证各种配合剂均匀混合，不产生粒状或结块现象。配合剂的品种选择必须十分注意，凡具有毒性或在使用过程中可能迁移到食品或其溶液中的都不允许使用。如果非用不可则其用量必须减小到最低限度，同时加以必要的处理以减少和消除对人体可能的影响。鉴于奶头在使用过程中经常要用沸水洗煮、消毒，因而还要求它具有一定耐高温性能。奶头生产工艺全过程及生产场地要求保持整齐、清洁，以保证半成品及成品的质量。成品须经过卫生质量项目的测试，符合要求的才能投入市场，以保障使用的安全可靠。奶头含胶率一般在90%左右。

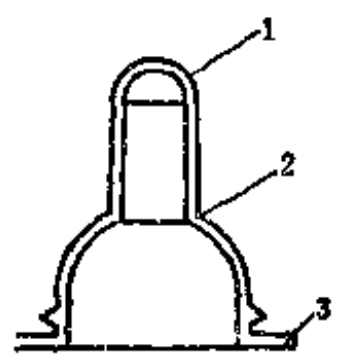


图 1-3-6 奶头结构图

1—头部；2—身部；3—底部

（三）产品结构

奶头应用时与玻璃奶瓶、塑料奶瓶及螺旋盖配套使用，因而它们之间的规格尺寸必须配合一致。奶头结构较为简单，可分为头部、身部、底部三部分，见图1-3-6。

（四）工艺过程简述

1．工艺流程

工艺流程如图1-3-7。

2．工艺要求

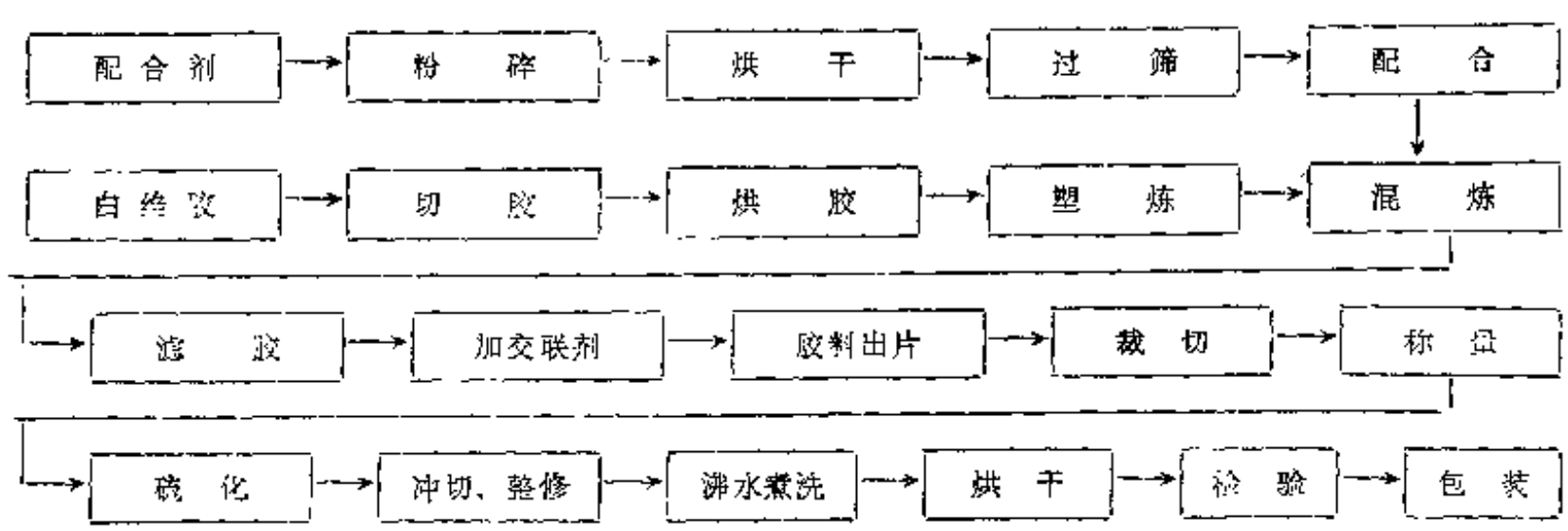


图 1-3-7 橡胶奶头生产工艺流程

奶头的工艺过程首先要保证清洁，因而必须做到以下几点：①橡胶要求除去肮脏的包皮胶；②胶料必须经过滤胶工序；③配合剂盛器必须专用；④炼胶机专用或使用前洗擦清洁；⑤胶料要放在清洁的料架上并用布遮盖好；⑥生产场地、环境卫生必须保持整齐、清洁；⑦硫化时间要有保证；⑧出模时硫化操作者必须戴清洁手套；⑨冲模的冲刀口要经常检查整

修，以免造成边缘毛糙，冲切不完整；⑩成品须经沸水洗煮。

（五）主要质量问题及预防措施

奶头的主要质量问题及预防措施见表1-3-19。

表 1-3-19 奶头的主要质量问题、产生原因及预防措施

主要问题	产生原因	预防措施	主要问题	产生原因	预防措施
污渍杂质	胶料不清洁	洗刷生胶或剥去包皮胶	欠硫	硫化时间不足	加长硫化时间
	原材料不合格	原材料过筛或调换品种	偏心	模具精度下降	整修模具
	盛器不清洁	洗刷盛器		平板平整度不够	修理、校正平板
	环境不清洁	打扫环境卫生			
外观泛黄	手套肮脏	调换手套	冲歪	冲配、冲刀配合不正	修理、调整冲模、冲刀
	过硫	减少硫化时间			
	洗煮烘干时间过长	缩短洗煮烘干时间			
	洗煮烘干温度过高	降低成品烘干温度		操作时注意力不集中	增强工作责任性
	生胶、原材料选择不当	调换生胶、原材料品种			

（胡妙林）

四、橡胶垫圈、垫片

橡胶垫圈、垫片用以防止油类或液体、气体的泄漏，起密封作用。接触食品用的橡胶垫圈、垫片主要适用于各种食品瓶、罐。因其与瓶、罐内的食品或流体接触故又可称作食用橡胶垫圈、垫片。生产工艺有模压及硫化罐硫化两种。产品的圆度及使用质量以模压硫化为好，但其生产效率较低。硫化罐硫化方法只要配方选择合理，工艺过程完善，质量也是理想的，但生产效率高得多。

（一）规格及质量要求

1．规格

标志橡胶垫圈主要规格尺寸的符号如图1-3-8所示。

图 1-3-8 橡胶垫圈主要规格尺寸

ϕ为垫圈外径；B为圈宽；H为圈高

食用橡胶垫圈因与食品瓶、罐配套使用，其规格尺寸主要根据使用食品瓶、罐规格而有所不同。其尺寸公差应符合表1-3-20规定。

橡胶垫片一般为平整薄片。其规格应符合表1-3-21规定。

（二）食品用橡胶垫圈和橡胶垫片的要求

食品用橡胶垫圈和橡胶垫片一般用于玻璃瓶、罐的一次性密封，因而其强度要求不很高，考虑到瓶、罐内可能盛放油类食品或其液体，因而要求有一定的耐油性能，使用时与

表 1-3-20 食品用橡胶垫圈尺寸规格

单位：mm

规格	外径 ϕ 极限高度	高度 H 基本尺寸	高度 H 极限偏差	宽度 B 基本尺寸	宽度 B 极限偏差
100～200	±0.5				
201～300	±0.7	2.5～3.5	±0.15	1.5～2.5	±0.2
301～400	±1.0	2.5～3.5	±0.15	1.5～2.5	±0.2
401～500	±1.0	2.5～3.5	±0.15	1.5～2.5	±0.2

表 1-3-21 食品用橡胶垫片尺寸规格

单位：mm

厚度规格	极限偏差	厚度规格	极限偏差
0.8	±0.1	1.1	±0.15
0.9	±0.1	1.2	±0.15
1.0	±0.1	1.3	±0.15

注：除表1-3-19及表1-3-20规定者外，可根据瓶罐的尺寸来确定。

表 1-3-22 食品用橡胶垫圈胶料的物理机械性能要求

项目	指标
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥3.4(35)
扯断伸长率，%	≥280
扯断永久变形，%	≤35
硬度(邵尔A)	75±5
耐水扯断伸长率	≥0.85
老化系数(100℃×4h)	

瓶、罐盖的配合要求较高，因此其圆整度、厚度的要求较为严格。瓶、罐密封后需要在高温下消毒处理，因而需要有一定的耐热性能。当然垫圈、垫片作为食品用橡胶制品还必须符合国家卫生质量标准的规定。垫圈胶料的物理机械性能应符合表1-3-22的规定。

垫片胶料的物理机械性能应符合表1-3-23规定。

表 1-3-23 食品用橡胶垫片胶料的物理机械性能要求

项目	指标	项目	指标
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥3.4(35)	硬度(邵尔A)	75±5
扯断伸长率，%	≥250	热空气老化系数(100℃×72h)	0.7
扯断永久变形，%	≤40		

橡胶垫圈（片）的卫生质量标准应符合表1-3-24规定。

表 1-3-24 食品用橡胶垫圈(片)卫生标准

单位：mg/L

项目	指标	项目	指标
蒸发残渣		高锰酸钾消耗量(水浸泡液)	≤40
4%乙酸浸泡液	≤2000	锌含量(4%乙酸浸泡液)	≤20
20%乙醇浸泡液(垫片)	≤40	重金属(以Pb计)(4%乙酸浸泡液)	≤1.0
正己烷浸泡液(垫圈)	≤3500		

（三）技术要求

食品用橡胶垫圈、垫片采用模压工艺制造，故产品圆度及厚度主要取决于模具精度，采用硫化罐硫化的产品的圆度主要取决于硫化蒸汽压力。垫片厚度主要取决于压延出片厚度。橡胶垫圈、垫片通常是一次性应用的橡胶密封件制品，因而其含胶率较低，约30～40%左右，配合剂在橡胶垫圈中的用量较高，因此混炼工艺质量十分重要，各类配合剂必须均匀分散并保证胶料有一定的柔软性。混炼胶需经过充分热炼以保证压延或压出工序正常进行。硫化时蒸汽压力不得低于0.5MPa（5kgf/cm²）和保持规定的硫化时间以确保垫圈的圆整度。切圈用的机械设备要保证圈的高度和垫圈边缘光滑，为此，设备和切刀必须经常维修和调整。成品需经过沸水洗煮、烘干，以确保质量和清洁。

（四）原材料选择

橡胶垫圈、垫片通常用于玻璃瓶、罐的一次性密封，瓶、罐内经常盛放肉、鱼、蔬菜、水果、酒、饮料等食品，而垫圈一般不直接与食品接触。尤其是用于玻璃瓶的橡胶垫圈要放在瓶盖内圈，边缘与玻璃瓶外层接触起密封作用，考虑到在运输过程中，往往不按规定方向放置而任意堆放，因而橡胶垫圈有可能与瓶内食品的溶液接触或在一定贮存期内与挥发的气体接触，所以在原材料选择上也应该谨慎考虑。橡胶以选择质纯、色白的白绉片最为适宜，国产烟片胶杂质较少也可采用。橡胶垫圈、垫片通常为一次性消耗使用，性能要求并不高，故含胶率一般较低，约20～30%左右。配合剂的品种选择及其用量必须十分注意，凡具有毒性或在使用过程中可能迁移至食品或其溶液的配合剂不能使用，如必须使用则其用量应降到最低限度。在加工过程中应对这些配合剂进行处理，有机颜料着色剂在橡胶垫圈、垫片中严禁使用，防老剂在不同程度上会产生变色及迁移，因而在品种选择上要认真对待，可适量选用酚类防老剂。软化剂在橡胶垫圈、垫片中用量一般较高，品种以食物油（菜油）最为适宜。总之，选择原材料时既要求质纯、色白、无毒、杂质少，又要求货源方便，价格便宜。

（五）工艺过程简述

1. 工艺流程

工艺流程见图1-3-9。

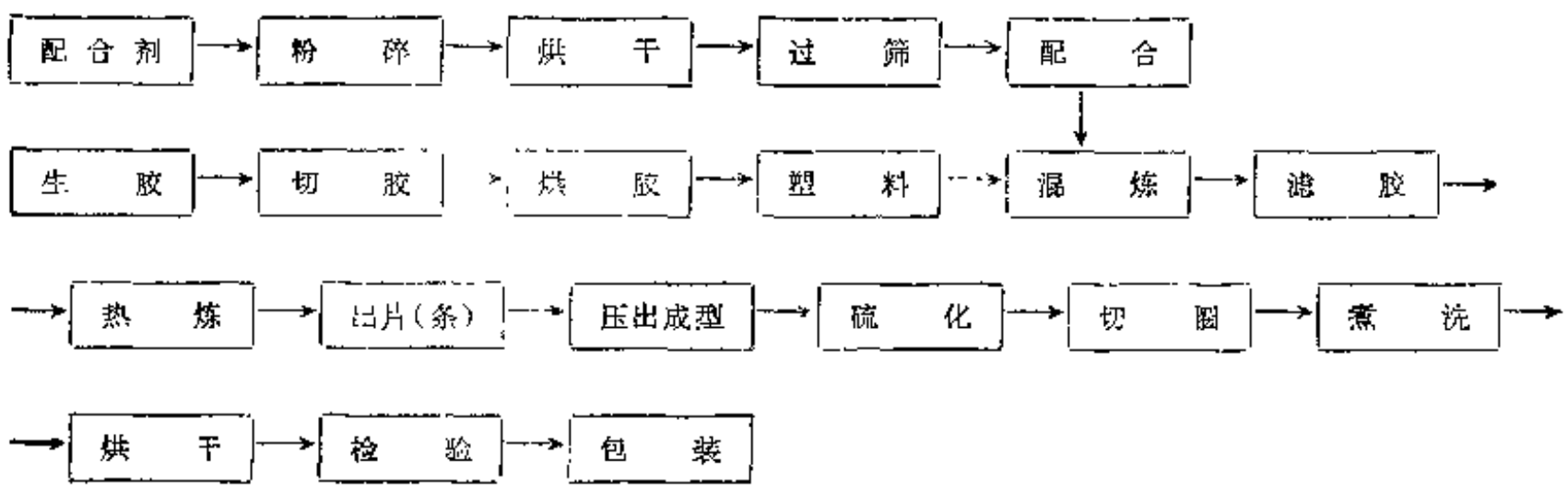


图 1-3-9 橡胶垫圈（片）生产工艺流程

2. 工艺简述

制造橡胶垫圈、垫片全部工艺需根据产品使用条件来制订，重点要保证清洁和尺寸精确，否则影响使用或起不到密封作用。除了橡胶、配合剂的选择要谨慎外，还要求配合剂盛器专用，并保持清洁。炼胶机专用或使用前洗擦清洁，胶料需要放在清洁料架上，硫化工艺

须保证硫化时间，生产场地、环境须经常保持整齐、清洁。压出口型板的规格精度要符合要求，切圈机精度也须符合要求且便于维修，切圈刀要经常磨，以保持刀口“锋利”，成品须经煮洗、烘干，以保持清洁。

（六）主要质量问题及预防措施

主要质量问题及预防措施见表1-3-25。

表 1-3-25 食品用橡胶垫圈(片)主要质量问题及预防措施

质量问题	产生原因	预防措施
气泡	配合剂分散不均匀 胶料热炼不均匀 原材料水分含量高 欠硫	保证混炼工艺及配合剂均匀分散 增加热炼时间，保证胶料均匀 原材料烘干使用 增加硫化时间或提高蒸汽压力
污渍杂质	生胶不清洁 盛器肮脏 原材料杂质含量高 生产场地、环境不清洁	洗刷生胶或调换胶种 清洗盛器 原材料过筛或调换品种 打扫卫生，保持生产场地清洁整齐
外表泛黄	硫化罐使用时间过长产生水垢 过硫	洗刷硫化罐 减少硫化时间
胶圈表面拉毛	胶种、原材料选择不当 切丝刀不锋利 模具精度不高 胶料热炼不均匀	调换胶种、原材料品种 磨切丝刀 整修模具 增加热炼时间，保证胶料均匀

（胡妙林）

五、接触食品用橡胶管

（一）接触食品用增强胶管

接触食品用增强胶管按其使用状态可分为输食品胶管（正压条件下输送食品）和吸食品胶管（负压条件下抽吸食品）两种。

根据胶管的结构形式，主要由内胶层、骨架层（增强层）和外胶层组成。

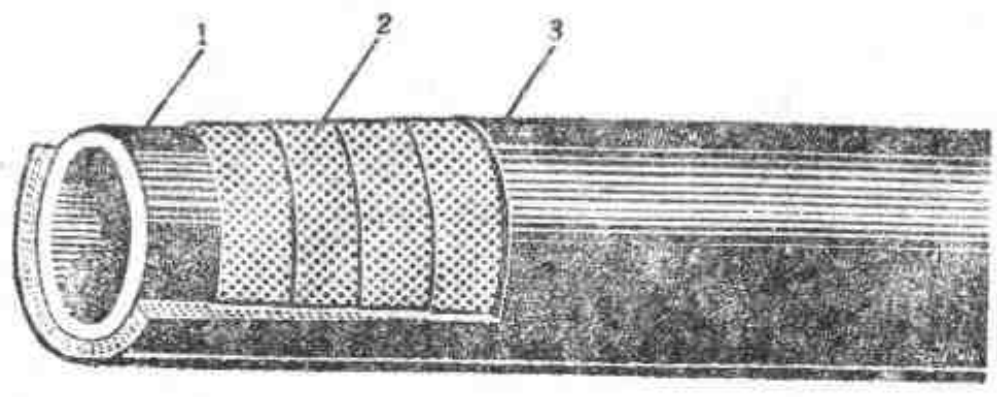


图 1-3-10 夹布输食品胶管
1—内胶层，2—胶布层，3—外胶层

1. 品种、结构、用途及主要技术性能

（1）输食品胶管 输食品胶管按结构可分为夹布、编织、缠绕等多种，其中使用较多的为夹布输食品胶管。现将夹布输食品胶管的结构、用途及主要技术性能分述如下。

① 结构 由内胶层、胶布层和外胶层组成。如图1-3-10所示

② 用途 主要供在常温下输送酒类、饮料、果汁、酱油等非油脂性液体食品用。

③ 主要技术性能 夹布输食品胶管的主要技术性能有规格尺寸、工作压力、物理机械性能和卫生性能。现列述如下。

a. 规格尺寸及工作压力　夹布输食品胶管的规格尺寸及工作压力列于表1-3-26。

表 1-3-26　夹布输食品胶管的规格尺寸及工作压力

内径，mm		胶层厚度，mm ≥		工作压力
公称尺寸	公差	内胶层	外胶层	MPa(kgf/cm²)
13	±0.8	1.8	1.0	
16	±0.8	1.8	1.0	
19	±0.8	2.0	1.0	
22	±0.8	2.0	1.0	
25	±0.8	2.0	1.0	
32	±1.2	2.3	1.2	0.59(6)
38	±1.2	2.3	1.2	
45	±1.2	2.3	1.2	
51	±1.2	2.3	1.2	
64	±1.5	2.5	1.5	
76	±1.5	2.5	1.5	

注：1. 表中未列入的规格可由使用方与制造方协商决定。
2. 长度由使用方提出，经制造方同意确定；长度在10m及10m以下者其公差为胶管全长的±1.5%，10m 以上者为胶管全长的±1%。

b. 耐压试验及安全倍数要求　胶管在2倍的工作压力下进行定压试验时，不应有渗水、局部凸起及其它异常现象，爆破压力不低于工作压力的3倍。

c. 物理机械性能　夹布输食品胶管的物理机械性能要求列于表1-3-27。

表 1-3-27　输、吸食品胶管的物理机械性能要求

性能项目		指标	
		内胶层	外胶层
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥	6.4(65)	6.4(65)
扯断伸长率，%	≥	300	300
热空气老化(70℃×72h)			
拉伸强度变化率，%		−25～25	
扯断伸长率变化率，%		−30～10	
粘附强度，kN/m(kgf/cm)			
胶层与布层	≥	1.5(1.5)	
布层与布层	≥	1.5(1.5)	

注：1. 如胶管不适宜做成品物理机械性能试验，可用制造该胶管用的胶料代替。
2. 胶管物理机械性能试验方法见HG 4—1201—79“胶管试验方法”。

d. 卫生性能　夹布输食品胶管的卫生性能要求列于表1-3-28。

表 1-3-28　输、吸食品胶管的卫生性能要求　　单位：mg/L

项目			指标	项目		指标
蒸发残渣	4%乙酸提取液中	≤	2000	高锰酸钾消耗量（水提取液）	≤	45
	65%乙醇提取液中	≤	40	锌含量(4%乙酸提取液)	≤	30
	水提取液中	≤	20	铅含量(4%乙酸提取液)	≤	1
	正己烷中	≤	1200			

注：卫生性能试验方法见附录A、B。

（2）吸食品胶管　吸食品胶管的结构、用途和主要技术性能分述如下。

① 结构　由内胶层、胶布层、金属螺旋线、中胶层及外胶层组成。如图1-3-11所示。

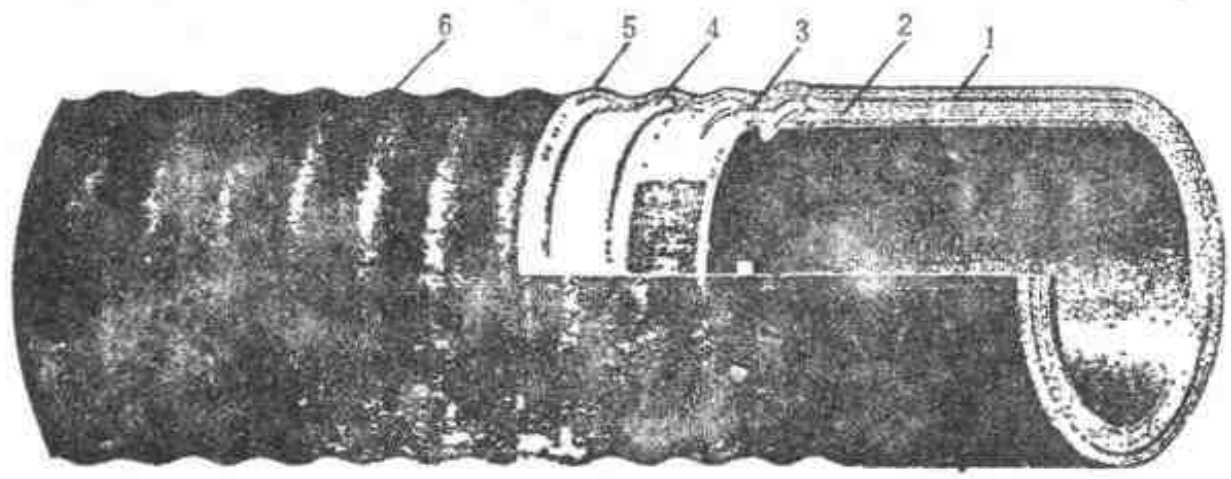


图 1-3-11　吸食品胶管
1—内胶层；2—胶布层；3—中胶层；
4—金属螺纹线；5—胶布层；6—外胶层

② 用途　主要供在常温下抽吸酒类、饮料、果汁、酱油等非油脂性液体食品用。

③ 主要技术性能　吸食品胶管的主要技术性能由规格尺寸、物理机械性能和卫生性能。现列述如下。

a. 规格尺寸　吸食品胶管的规格尺寸列于表1-3-29。

表 1-3-29　吸食品胶管的规格尺寸

内径，mm		胶层厚度，mm ≥		管头长度，mm	
公称尺寸	公差	内胶层	外胶层	尺寸	公差
38	±1.2	1.2	1.0	75	±10
45	±1.2	1.2	1.0	75	±10
51	±1.2	1.2	1.0	100	±15
64	±1.5	1.2	1.0	100	±15
76	±1.5	1.5	1.0	100	±15
89	±1.5	1.5	1.0	100	±15
102	±2.0	1.5	1.2	125	±20
127	±2.0	1.5	1.2	125	±20
152	±2.0	1.5	1.2	150	±20

注：1. 表中未列入的规格，可由使用方与制造方协商决定。
2. 胶管长度由使用方提出，经制造方同意确定；长度公差为胶管全长的±1.5%。

b. 抽真空试验要求　胶管在80.0kPa（600mmHg）的抽真空条件下，不应有吸扁、脱层及其它异常现象。

c. 物理机械性能　吸食品胶管的物理机械性能要求见表1-3-27。

d. 卫生性能　吸食品胶管的卫生性能要求见表1-3-28。

2. 胶料配方

（1）原材料选用　输送（或抽吸）食品用橡胶管的胶料，除了应具有相应的物理机械性能和工艺适应性之外，还必需符合食品用橡胶制品有关的卫生指标要求。现对原材料选用及配合要点略述如下。

① 胶种选择　目前以天然橡胶为主，仅少量掺用顺丁橡胶、丁苯橡胶等合成橡胶；用于制造输送油脂类食品的胶管，可选用丙烯腈含量较低的丁腈橡胶，或采取聚乙烯与天然橡

胶共混。

必需注意所选用橡胶的纯洁性，例如天然橡胶应以白绉胶或优级烟片胶为好，必要时需将胶块的外皮除去，以保证生胶洁净。

② 硫化剂选择　在保证产品性能和工艺要求的前提下，应尽量采用低硫或无硫配合体系，因为硫黄中含有少量对人体有害物质（如砷），对食品卫生不利。

③ 促进剂选择　不能使用有刺激味的促进剂（促进剂M、DM等），以免对接触的食品产生异味，影响食品质量。

④ 其它配合剂　应防止使用易析出或污染食品的原材料。如着色剂，一般情况下可以不用，不宜使用炭黑或有机颜料，必要时可选用氧化铁红等无机着色剂。

填充剂以纯度较高、粒度较细的无机盐类为宜，例如优质（或药用）碳酸钙等，但用量不宜过多。

（2）配方举例　一般用输、吸食品胶管的胶料配方列举于表1-3-30。

表 1-3-30　食品胶管胶料配方举例

使用部件 / 原材料名称	用量，重量份			使用部件 / 原材料名称	用量，重量份		
	内层胶	擦布胶	外层胶		内层胶	擦布胶	外层胶
天然橡胶(1号烟片胶)		100	100	硅晶石蜡	1.4		1.75
天然橡胶(1号白绉片)	100			氢化松香		3.4	
氧化锌	10	8.4	10	白凡士林	5.5	6.2	4.3
硫黄	0.3	0.5	0.3	氧化铁红			8.25
促进剂TMTD	1.8	2.03	1.33	锌钡白		15	
促进剂D		0.37		药用碳酸钙	73.3	24.3	67.4
促进剂NOBS			0.17				
防老剂264	1.5	1.0	1.5	合　计	196.6	164.2	198.8
防老剂MB	1.0	1.0	1.5				
硬脂酸	1.8	2.0	2.0	含胶率，%	50.9	60.9	50.3

3. 食品用增强胶管制造工艺

（1）工艺流程图　夹布输食品胶管和吸食品胶管的制造工艺流程图分列如下。

① 夹布输食品胶管的制造工艺流程列于图1-3-12。

② 吸食品胶管的制造工艺流程列于图1-3-13。

（2）准备工艺　在制造输、吸食品胶管过程中，一般包括如下准备工艺。

① 原材料准备与加工　根据胶管性能和配方要求，对所用的原材料必需进行加工，例如生胶的切块，固体软化剂的粉碎，粉状配合剂的筛选，以及液体软化剂的过滤等，其加工条件可按橡胶工业用原材料有关技术要求进行。

各种原材料除了应满足规定的质量指标外，还必需符合食品用胶管的卫生性能，如无毒、无异味等。在加工或贮存过程中，应注意清洁，严防外来杂质和污染物混入。

② 配合　配合是胶料制备的第一个环节，对保证胶料质量起着很重要的作用。配合称量必须准确，防止重配或漏配，并注意配合剂的外观质量是否符合要求。盛料容器应保持清洁，最好做到专用盛器配料，以利于保证产品质量。

③ 塑炼　制造食品用胶管的生胶塑炼工艺要求，与其它橡胶制品基本相似。为了保证食品用胶管的质量，特别是卫生性能，一般需将生胶外皮除去，在工艺操作过程中，炼胶设备必需保持清洁，严防垃圾杂质混入。

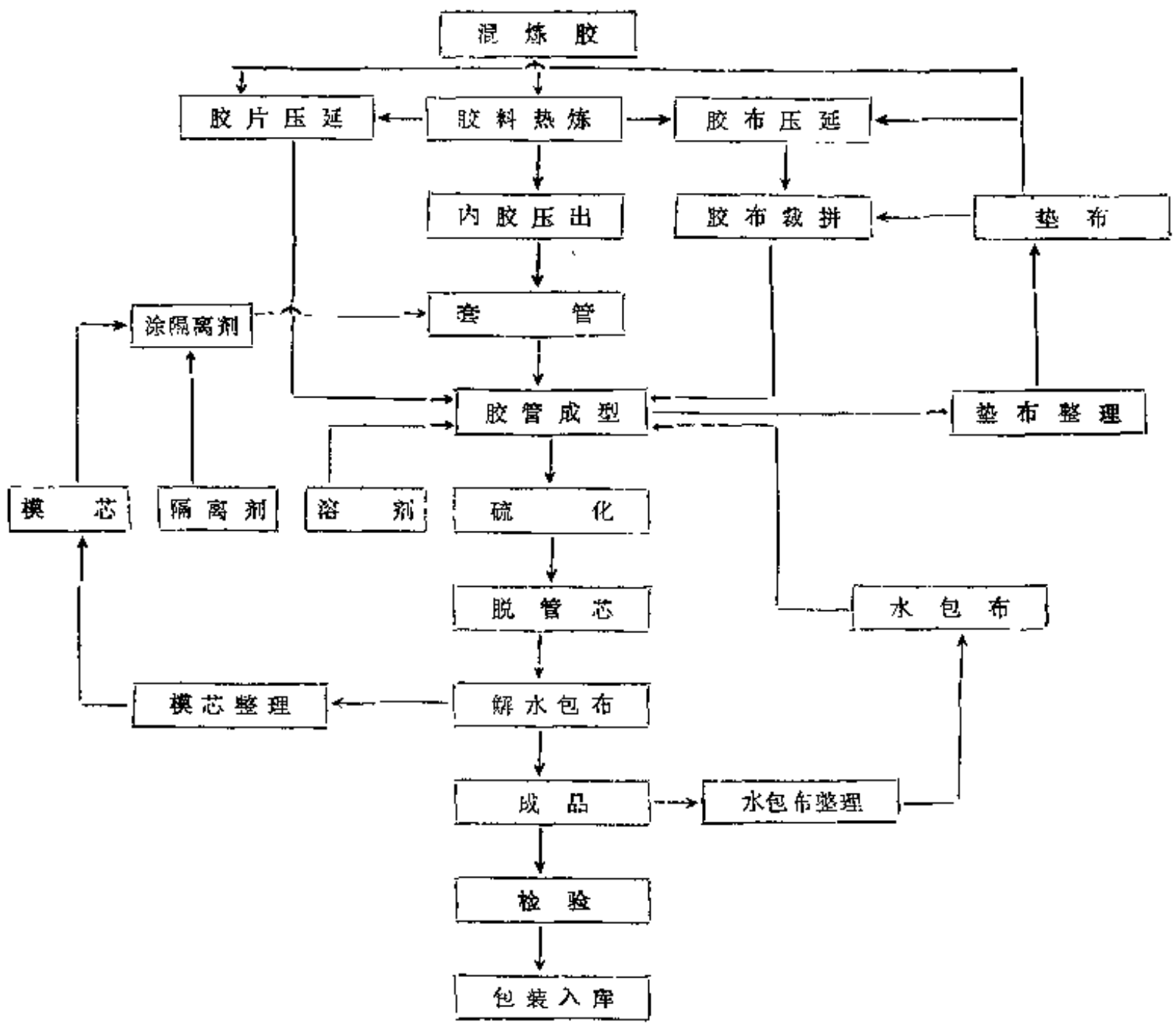


图 1-3-12 夹布输食品胶管制造工艺流程图

④ 混炼 制造食品用胶管的各层胶料，可采用开炼机或密炼机进行混炼，其工艺条件及加药顺序等要求，与其它橡胶制品基本相同。

为了保证产品符合质量及卫生性能指标要求，必须严格注意机台及工艺过程的清洁，有条件的采取专机专用。

⑤ 胶料可塑性 制造输、吸食品胶管用的塑炼胶和混炼胶的可塑性要求列于表1-3-31。

（3）压延和压出 压延和压出是胶管制造中的主要工序，现将制造食品胶管用胶片、胶布的压延和内胶筒的压出工艺要求简述如下。

① 胶片压延 以包贴法成型的胶管内层胶、外层胶及中层胶，都需要采用压延胶片。胶片可采用两辊开炼机或三辊压延机出片，为了制得表面光泽平整及致密的胶片，要求压延辊表面光滑平整，并采取等速压延，胶片质量以采用三辊压延者为好。

② 胶布压延 用于制造食品用增强胶管的胶布，主要是两面擦胶胶布，采用设备为三辊或四辊压延机，用四辊压延机能一次性进行两面擦胶。胶片、胶布的压延温度条件列于表1-3-32。

③ 工艺要求 在胶片或胶布压延过程中，胶料热炼要均匀，热炼胶卷不宜过大，并保持一定的胶混；加料采取每次投加量少但勤加的方法，防止积胶过多或过少；垫布要专用，

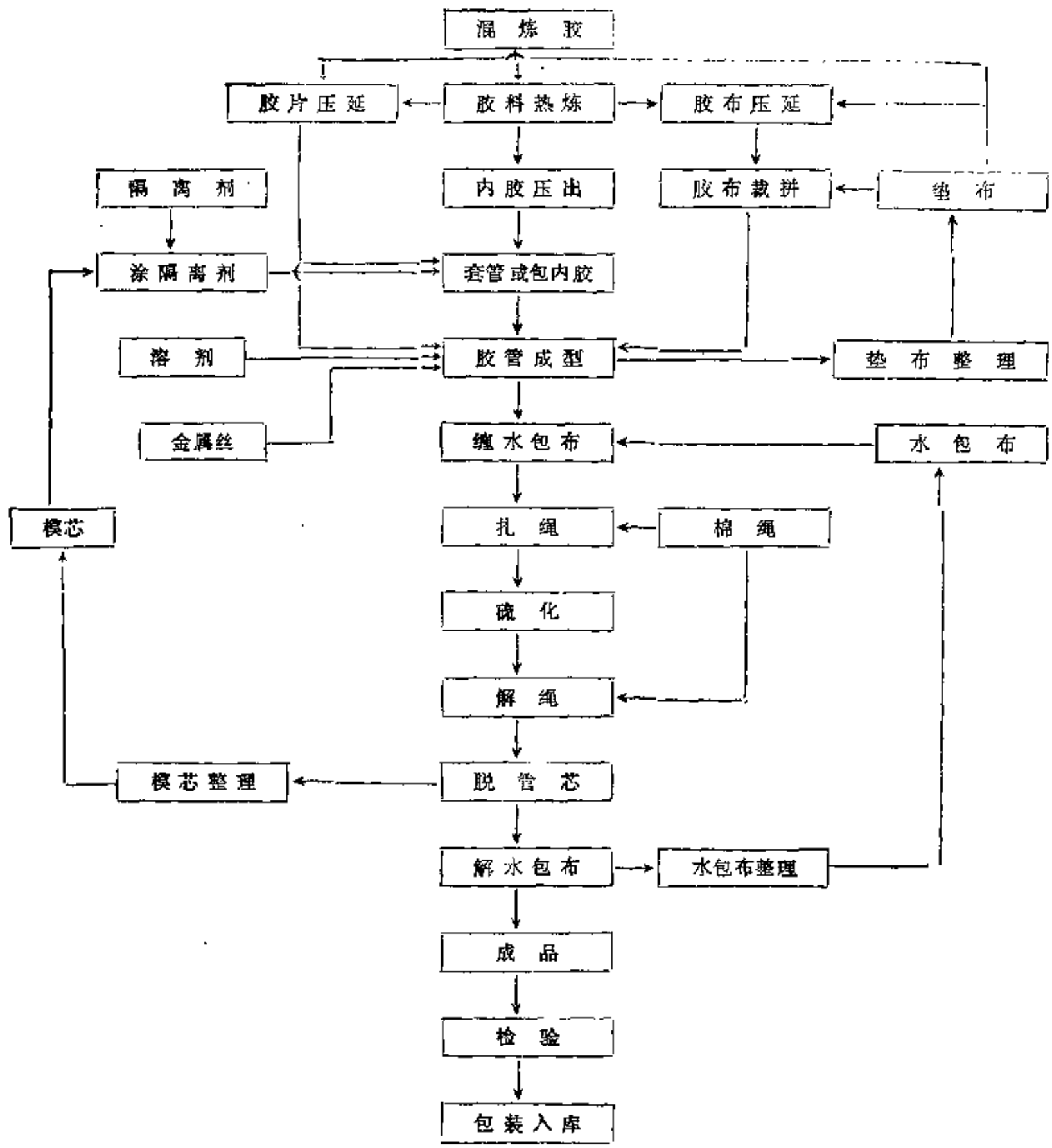


图 1-3-13 吸食品胶管制造工艺流程图

表 1-3-31 制造食品用胶管的胶料可塑性要求

胶 层 部 件	可塑度（威廉）		胶 层 部 件	可塑度（威廉）	
	塑 炼 胶	混 炼 胶		塑炼胶	混炼胶
内 层 胶	0.20～0.25	0.25～0.35	中层填充胶	0.30～0.35	0.35～0.45
擦 布 胶	0.45以上	0.50～0.55	外 层 胶	0.30～0.35	0.35～0.40

并要求清洁无污，卷取要平整，以保证产品质量。

④ 胶片和胶布的质量要求 胶片表面应光滑平整，无气泡、熟胶粒等缺陷；胶片的厚度和宽度应符合施工条件规定。胶布应无露白、打褶、落胶及压坏等缺陷。

表 1-3-32 制造食品用胶管的胶片、胶布压延温度

设备		温度，℃	
		胶片压延	胶布压延
两辊	前辊	70～80	
	后辊	75～85	
三辊	上辊	80～90	90～100
	中辊	75～85	70～80
	下辊	70～80	75～85

⑤ 内胶压出 内径在76mm以下的胶管内层胶，一般都采用压出法制备。关于压出设备、口型选择以及压出温度等工艺要求，可参见本手册第五分册胶管制造中的有关内容。

压出内胶的质量要求、内径规格、胶层厚度等均需符合施工条件规定，胶层不应有气泡、穿孔、熟胶粒及杂质等缺陷。

（4）胶布裁断 制造胶管用的胶布，其经纬向规格、强度都是基本一致的，为充分利用其经纬线强度，对胶布都以45°角度进行裁断。胶布的规格及裁断宽度根据胶管的直径及夹布层数而定。具体确定方法可参见本手册第五分册"胶管结构计算"的有关内容。

胶布的裁断和拼接应注意平整，裁断角度和宽度准确，胶布搭接要平服紧密，拼接搭迭长度一般为10～15mm。

（5）胶管成型❶ 夹布输食品胶管和吸食品胶管的成型，通常都采用有芯法工艺，具体分述如下。

① 夹布输食品胶管的成型 夹布输食品胶管的成型一般需经过管芯准备、穿管芯、胶布贴合、包外胶片以及缠水包布等工序。

a. 管芯准备 根据胶管内径规格选择相应的管芯，管芯一般采用无缝钢管制成，管芯表面必需光滑平整（表面如镀铬，则对质量更为有利），并均匀涂刷隔离剂，通常以中性皂液或硅油效果较好。

b. 穿管芯 先将压出内胶筒平直放置在工作台上，于一端充入适量的压缩空气，然后用穿芯机把管芯推入内胶筒，使内胶筒均匀地套覆在管芯上。

c. 胶布贴合 将套芯后的管坯平放在三辊成型机上（三辊间距与成型管坯的规格相适应）；管坯表面揩刷适量的溶剂；再将裁拼好的胶布平服地贴合在内胶层表面；然后放下上压辊，开动成型机，使胶布均匀地卷贴在管坯上。

d. 包外胶片 将压延好的胶片通过成型机压辊，使之平服地包贴在胶布层表面，成为完整的管坯。

e. 缠水包布 将一定宽度并用水浸润的细布条或织带布，均匀地缠包在管坯外层，水布压边宽度为1/2～2/3，水布的缠扎层数一般为1～2层。

② 吸食品胶管的成型 吸食品胶管一般由单轴成型机使管芯及管坯转动贴合而成。其管芯准备、内胶套芯、胶布和胶片的贴合等操作要求与夹布输食品胶管的成型基本相同。对

❶ 关于输、吸食品胶管的结构设计及计算，可参见本手册第五分册第二篇中有关内容。

内径较大（76mm以上）的胶管内胶层一般都采用压延胶片进行包贴，工艺上要求贴合平服，搭缝紧密，严防隔离剂渗入胶层。现将缠扎金属螺旋线等工艺要点略述如下。

a. 缠扎金属螺旋线　根据规格结构要求，将一定直径的镀锌或镀铜钢丝按规定的螺距缠扎在胶布层上面（通常在内胶层表面先贴合1～2层胶布，然后缠扎金属螺旋线），要求金属丝螺距要均匀，两端用胶布条固定好，以防止松动移位。

b. 包中胶片　为使管体结构密实稳定，在金属螺旋线上面贴一层中层胶片，使胶料填入螺距空隙，中层胶片的厚度一般为金属丝直径的三分之二左右。

c. 管头增强层　为提高胶管两端（无金属丝部分）的强度和相应的管壁厚度，在管头需贴合一定层数的补强胶布和相应厚度的胶层，其长度按产品标准规定，但必须与金属螺旋线衔接。

d. 贴合胶布及外胶片　在中层胶片外面再包贴1～2层胶布，以增强管体结构；然后在胶布层外面贴合外胶层（压延胶片）。

e. 胶布和胶片的贴合必须紧密平服，层次清晰，防止打折和重叠。

f. 缠扎水包布及绳子　为使管体结构紧密以及提供硫化加压，必须在贴合外胶后的管坯表面，用水布条以一定的推进角度紧密缠扎；再在水包布外面用绳子沿金属丝螺距凹槽循序扎紧，防止跳档或重叠。

在贴合胶片、胶布及缠扎金属丝等过程中，成型机的转速不宜过快，以保证成型质量和操作安全。

（6）硫化　夹布输食品胶管及吸食品胶管，都可采用硫化罐直接蒸汽进行硫化，其硫化条件大致如下。

① 硫化温度　一般采用148～155℃。

② 硫化压力　胶管硫化时，在硫化罐中通入饱和蒸汽压力为 0.34～0.44MPa（3.5～4.5kgf/cm²）。

③ 硫化时间　根据规格及夹布层数而定，其确定原则为：温度高、夹布层数少，硫化时间短；反之，硫化时间长。具体硫化时间可按下列经验公式计算确定。

$$T = C + K\delta + K_1 i + C_1 + C_2$$

式中　T——总的硫化时间，min；

C——胶料正硫化时间，min；

K——胶层超过2mm部分1mm所需的导热时间，min；

δ——胶层总厚度减正硫化试片厚度（2mm），mm；

K_1——每层胶布所需的导热时间，min；

i——夹布层数；

C_1——水包布、绳子等加压材料导热所需的时间，min；

C_2——升温时间，min。

在148℃硫化温度下，胶层及胶布等材料的导热时间（参考数据）列于表1-3-33。

④ 硫化工艺要点　输、吸食品胶管的硫化工艺一般有如下要点。

a. 管坯放置　将包好水包布的管坯平直放置在硫化架上，排列要整齐，并留有一定的间隙，防止相互挤压。

b. 硫化罐加温　如遇冷罐，需在硫化前先将硫化罐进行加温预热，然后送入胶管进行硫化。

表 1-3-33 胶层及胶布等材料的导热时间

材料名称		导热时间，min	备注
胶层（天然橡胶）		1.1～1.3	1mm厚度
胶布	$21^S/3\times3$	0.8～1.2	一层
	$21^S/5\times5$	1.5～1.8	
	$20^S/8\times8$	2.2～2.5	
水包布		1.5～2.0	
棉绳		1.0～1.2	

注：1. 金属丝材料由于传热性较好，可不另加时间。
2. 升温时间根据硫化罐大小及硫化数量等条件而定，一般取10～15min。

c. 注意事项 胶管在硫化过程中，必须注意如下几点。

i. 胶管进罐后，必须将罐盖关紧，并用安全梢锁牢，然后通入蒸汽。

ii. 根据规定的硫化条件进行硫化，通入蒸汽时应适当掌握进汽阀，使蒸汽渐渐进入，以保持一定的升温速度。

iii. 在硫化过程中，应严格控制升温、保温的蒸汽压力及时间，并及时排出冷凝水。

iv. 硫化完毕，应将罐内蒸汽放尽后方可开罐。硫化后的胶管需经冷却后解水包布、脱管芯及整理（吸食品胶管需解绳子）。

v. 硫化后的胶管成品，必须保持清洁，并及时包装，严防受污。

4. 产品质量检测

（1）物理机械性能试验 胶管的耐压强度、胶层与骨架层的粘附强度、胶层物理机械性能等试验，可按HG 4—1201—79"胶管试验方法"中有关规定进行。

（2）胶管外观质量检验 按GB 1189—81"胶管外观质量"的有关规定进行检查。

（3）胶管卫生性能测试 输、吸食品胶管的卫生性能，应按附录A及B进行测试。

5. 胶管使用与保养

（1）输送或抽吸食品用的胶管，必须在规定的介质和压力等条件下使用，并防止错用。

（2）胶管在使用前，必须用清水冲洗干净，必要时进行消毒。

（3）胶管在使用过程中，应避免外界挤压、过度弯曲及机械损伤等。

（4）胶管在贮运中，应避免阳光直射和雨雪浸淋；保持清洁；禁止与酸、碱、油类、有机溶剂及对橡胶和人体有害的物质接触。

（5）胶管贮存温度应保持在－15～40℃；相对湿度在50～80%之间。

（6）贮存时胶管堆放高度不得超过1.5m，如平直存放，其堆高不得超过1m；避免重压；每季度应倒垛一次；胶管堆放应离地面20cm以上，并距离热源1m以外。

附录A 食品用胶管卫生项目检验提取液的制备

A-1试样

试样为不同内径的胶管，其长度以能灌入实际试验体积为250ml的浸泡液为准，其长度

是随着胶管内径大小而决定截取的，根据试验项目要求，每次试验应截取4根。

A-1-1胶管截取长度的计算

$$l=\frac{250}{1/4\pi D^2}$$

式中　l——胶管应截取的长度，cm；

$1/4\pi D^2$——胶管内圆面积，cm；

250——以相对密度为1计的浸泡液体积，cm^3。

A-1-2胶管截取长度时，应考虑要加上管子两端塞子的长度。

A-2试样处理

根据上述计算截取一定长度的管段，以洗涤剂配成2%浓度的洗涤液，在50℃左右的温度下刷洗胶管内壁，刷洗时刷子推入和拉出作为一次，共刷十次。刷洗完毕后，再以洁净水冲刷，边冲边刷，刷子推入和拉出作为一次，共刷十次，再用洁净水稍加冲洗，最后用蒸馏水冲洗，晾干备用。

A-3制备条件及步骤

A-3-1水和4%乙酸溶液的浸泡

浸泡条件为60℃恒温2小时。浸泡液先加温至60℃，被测的胶管同时也恒温至60℃，然后将浸泡液灌入被测的胶管内，胶管两端用塞子塞紧，不使浸泡液漏出。再把盛满浸泡液的胶管放入60℃的恒温箱内。

A-3-2正己烷、65%乙醇溶液的浸泡

浸泡条件为在室温下浸泡2小时。

A-3-3浸泡到规定时间取出，倒出管内的浸泡液，并记录其量（ml）。如浸泡后的体积比原体积有所减少时，则以未浸泡过的相同溶液冲洗胶管内壁，直至浸泡体积达到浸泡时的体积。

附录B　食品用胶管卫生项目试验方法

B-1蒸发残渣

测定迁移入提取液中不挥发物质的总量。

B-1-1器皿

a. 75ml或80ml磁蒸发皿；

b. 水浴箱；

c. 干燥器；

d. 100ml及200ml容量瓶；

e. 恒温箱。

B-1-2操作

蒸发皿预先于105℃恒温箱中烘2小时，在干燥器中放冷0.5小时，精确称量（a），精确吸取提取液（水操取液200ml、4%乙酸提取液100ml、65%乙醇提取液100ml、正己烷提取液100ml），分次置于蒸发器（或刻度浓缩管）中，于水浴上蒸干，移入105℃恒温箱中烘2小时，然后取出并置于干燥器中冷却0.5小时，精确称量（b）。

蒸发残渣量可按下式计算：

$$蒸发残渣(mg/L)=\frac{(b-a)\times 1000}{提取液量(ml)}\times 1000$$

B-2高锰酸钾消耗量

测定迁移入水提取液中易氧化物的总量。

B-2-1试剂及器皿

B-2-1-1 0.1mol/L高锰酸钾标准溶液

取分析纯高锰酸钾约3.3g，加水1000ml，煮沸16min，加塞、静置2天以上，用垂融漏斗过滤、混匀、置于棕色瓶密塞保存。

a. 标定

取在110℃干燥至恒重的基准草酸钠约 0.2g，精确称定。加入经煮沸并冷却的蒸馏水250ml、硫酸10ml，搅拌使之溶解。迅速加入本液约25ml，待褪色后，加热至65℃，继续滴定至溶液呈微红色，保持30秒钟不褪。当滴定终了时，溶液温度应不低于55℃，同时做空白试验。

高锰酸钾浓度（M）按下式计算：

$$M=\frac{G}{(V_1-V_2)\times 0.134}$$

式中 M——高锰酸钾当量浓度；

G——草酸钠的重量，g；

V_1——高锰酸钾溶液用量，ml；

V_2——空白试验高锰酸钾溶液用量，ml；

0.134——1mol草酸钠分子的克数。

b. 贮藏

置于具有玻璃塞的棕色瓶中密塞保存。

B-2-1-2 0.01mol/L高锰酸钾标准溶液

临用前取0.1mol/L高锰酸钾标准溶液稀释制成，必要时重新标定浓度。

B-2-1-3草酸钠标准溶液

a. 0.1mol/L草酸钠标准溶液

精确称取已于110℃干燥至恒重的基准草酸钠6.7g，溶于水，使成 1000ml溶液，避光保存，1个月内可用。

b. 0.01mol/L草酸钠标准溶液

临用前取0.1mol/L草酸钠标准溶液稀释制成。

B-2-1-4 1:2硫酸溶液

B-2-1-5 25ml棕色酸性滴定管，25ml白色或兰线酸式滴定管各一支。

B-2-1-6 250ml三角烧瓶

B-2-2操作

取250ml三角烧瓶，内加玻璃珠数粒，加蒸馏水100ml、1:2硫酸 5ml、0.01mol/L高锰酸钾溶液5ml、煮沸5分钟弃去，用蒸馏水冲洗数次。瓶中精确加入水提取液25～50ml（视样品中氧化物迁移量而异），加水至体积达100ml，加1:2 硫酸5ml，，准确加入0.01mol/L高锰酸钾溶液10ml，加热煮沸5分钟，立即准确加入0.01mol/L草酸钠溶液10ml，脱色后趁热用0.01mol/L高锰酸钾溶液滴定至微红色（a）。另取100ml水同法测得空白值（b）。

高锰酸钾消耗量可按下式计算：

$$高锰酸钾消耗量(mg/L)=\frac{(a-b)\times M\times 31.6}{V}\times 1000$$

式中 a——样品提取液消耗高锰酸钾量，ml；

b——空白消耗高锰酸钾量，ml；

M——高锰酸钾浓度；

V——样品水提取液量，ml。

B-3锌

亚铁氰化钾比浊法

B-3-1试剂及器皿

B-3-1-1锌标准溶液

精确称取纯锌（99.9%）0.1000g，加1:1盐酸4ml，溶解后移入1000ml容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀此溶液，1ml相当锌10μg。

B-3-1-2 20%亚硫酸钠溶液

取1g无水亚硫酸钠溶于水中，使成5ml水溶液。临用时新配。

B-3-1-3 0.5%亚铁氰化钾溶液

取0.5g亚铁氰化钾溶于水，使成100ml水溶液。临用时新配。

B-3-1-4 1:1盐酸

1体积盐酸与1体积水混合而成。

B-3-1-5 10%氯化铵溶液

取10g氯化铵溶于水，使成100ml水溶液。

B-3-1-6 25ml比色管

B-3-2操作

取25ml比色管六支，分别加入锌标准溶液0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml（相当锌0、20、40、60、80、100μg），加1:1盐酸1ml、10%氯化铵液10ml、20%亚硫酸钠液0.1ml，混匀，放置5分钟，加入0.5%亚铁氰化钾液0.5ml，加水至刻度，混匀，放置5分钟，目视比浊，同时取4%乙酸提取液1～10ml（视样品含锌量而异），按上法自"加入1:1盐酸……"起操作，并与标准系列比较浊度，求得锌含量。

锌含量可按下式计算：

$$锌含量(mg/L)=\frac{相当标准管锌(\mu g)}{提取液(ml)}$$

B-4重金属（铅）

硫化钠限量法

B-4-1试剂及器皿

B-4-1-1铅标准溶液

精确称取在105℃干燥至恒重的分析硝酸铅0.1598g，置于1000ml容量瓶中，加硝酸5ml与水50ml溶解后，以水稀释至刻度，此溶液1ml相当于铅100μg。临用时精确吸取10ml于100ml容量瓶中，加水至刻度，混匀，此溶液相当于1ml含铅10μg。

B-4-1-2 50%柠檬酸铵溶液

取柠檬酸铵50g，溶于水并稀释至100ml。

B-4-1-3 10%氰化钾溶液

取氰化钾10g，溶于水，并稀释至100ml。

B-4-1-4浓氨水

氨水浓度为25～28%。

B-4-1-5硫化钠溶液

配法一：取硫化钠5g，溶于水10ml和甘油30ml的混和溶液中。

配法二：将水30ml和甘油90ml的混合液分成两份；一份中加入氢氧化钠5g使溶解，冷却后通入硫化氢气体，饱和后再把另1份混合液倒入瓶中，避光密塞可保存3个月。

B-4-1-6 50ml比色管

B-4-2操作

精确吸取4%乙酸提取液20ml于50ml比色管中，加50%柠檬酸铵溶液1ml、浓氨水3ml、10%氰化钾溶液1ml，加水至刻度，混匀，加硫化钠溶液2滴，摇匀，放置5分钟后，与2ml铅标准液（相当于铅20μg）所得的标准管比较，不得呈色更深，报告为小于或大于1mg/L。

B-5试验结果的表示

B-5-1根据上述方法测得的数据为G(mg/L)。

B-5-2换算系数K的计算

$$K=\frac{V_1}{V_2}$$

式中 V_1——试验实际加入管内的浸泡液量，ml；

V_2——计算出管内表面积每$cm^2\times2ml$的量，ml。

B-5-3试验结果按下式计算：

$$K_1=K\cdot G$$

（徐桃源）

（二）食品用纯橡胶管

纯橡胶管在食品加工工业和日常生活中作为液体饮料（如酱油、醋、酒、食油和清凉饮料等）的输送管道之用。我国颁发的食品卫生法中对接触食品的橡胶制品卫生安全性作了明确的规定，一般的工业用橡胶管不能接触食品。

1. 食品用纯橡胶管规格

食品用纯橡胶管的规格都按内外径或内径×壁厚表示，通用的规格见表1-3-34规定。

表 1-3-34 食品用纯橡胶管规格

内 径，mm	外 径，mm	内 径，mm	外 径，mm
6 ±0.5	9 ±0.5	19 ±0.8	24 ±0.8
8 ±0.5	11 ±0.5	21 ±1.0	27 ±1.0
10 ±0.5	13 ±0.5	23 ±1.0	30 ±1.0
13 ±0.5	17 ±0.5	25 ±1.0	32 ±1.0
16 ±0.8	21 ±0.8		

2. 卫生指标要求

食品用纯胶管的卫生指标主要是控制每升提取液中的蒸发残渣量，见表1-3-35。

表 1-3-35 食品用纯橡胶管的卫生指标 单位：mg/L

项目			指标
蒸发残渣	4%乙酸提取液中	≤	2000
	65%乙醇提取液中	≤	20
	水中	≤	15
	正己烷中	≤	1200
高锰酸钾消耗量(水提取液)		≤	30
锌含量(4%乙酸提取液)		≤	45
铅含量(4%乙酸提取液)		≤	1

3. 配方设计要求

为认真贯彻执行"食品卫生法"，生产食品用纯胶管的工厂必须建立健全的操作卫生制度，加强车间各环节的管理，严格执行产品质量标准，尤其对胶料配方选用的原材料需符合如下要求。

（1）原材料不得含有毒或有害成分，禁止使用已被国内外文献报导容易诱发致癌的物质，如天然橡胶中的烟片胶和含有防老剂D的合成橡胶，前者含有大量的3,4-苯并芘，后者含有β-萘胺，都属明显引致膀胱癌的物质。

（2）不能用胍类、噻唑类、醛胺类和硫脲类硫化促进剂，如工艺确实需用上述促进剂，则只允许极少量使用，且以成品中不能被检验出为准，不得使用直接法氧化锌或含有可溶性钡、铅、汞、砷等化合物的配合剂，不用天然硫黄为硫化剂。

（3）要防止析出物迁移到食品中，如果迁移量太多会严重污染食品，造成食品原有的色、香、味发生变化；绝对不能使用苦味或有特殊气味的配合剂，对颜料也必须作严格的选择，尽可能少用有机颜料或醇溶性、水溶性等颜料。

（4）新配方设计好后，成品试样必须经当地食品卫生监督检验部门或卫生防疫站测试合格，方可正式投产。

（5）部分橡胶配合剂的急性毒性见表1-3-36。

（6）不适宜用于接触食品橡胶制品的配合剂见表1-3-37。

4. 配方举例

配方举例如表1-3-38。

5. 工艺简述

（1）食品用纯橡胶管的工艺流程见图1-3-14。

（2）塑混炼 一般都采用开炼机炼胶，要严格控制塑混炼胶的可塑度。可塑度偏低会造成压出困难，过高要影响胶管硫化后的圆度。操作时必须做到专机专用，要建立卫生质量管理制度，保持配料盛器清洁，食品用胶料不能受其它工业用胶料的污染。

（3）压出 压出过程中胶管规格是否合乎要求，与胶料的热炼、可塑度、芯型与口型校正和机头、机身的温度有密切关系。一般机头温度宜控制在80～90℃，机身温度为60～70℃。压出胶管通过液体隔离槽后盘在金属盘内，圈盘时不能盘得太紧，以免硫化时胶管收

表 1-3-36 橡胶配合剂的急性毒性

化学名称	商品名称	小鼠经口LD_{50}, mg/kg	化学名称	商品名称	小鼠经口LD_{50}, mg/kg
二硫化四甲基秋兰姆	促进剂TMTD	597	N-苯基-α-萘胺	防老剂A	9690
乙基苯基二硫代氨基甲酸锌	促进剂PX	3160	过氧化苯甲酰		250
N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	促进剂CZ	7940	2,4-二氯过氧化苯甲酰		225
二硫醇基苯并噻唑	促进剂M	2450	过氧化二异丙苯	硫化剂DCP	4100
二硫化二苯并噻唑	促进剂DM	5110	一硫化四甲基秋兰姆	促进剂TMTM	800
二苯胍	促进剂D	681	二甲基二硫代氨基甲酸锌	促进剂PZ	1400
2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚	防老剂264	4300			

(注)：LD_{50}为半致死量。

表 1-3-37 不适宜用于接触食品橡胶制品的配合剂

名称	原因	名称	原因
乌洛托品(促进剂H)	易溶于水，分解后产生甲醛对肝、肾有害	二硫化二苯并噻唑（促进剂DM）	硫化过程中分解形成促进剂M
二苯胍(促进剂D)	可能致癌	N-苯基-β-萘胺（防老剂D）	进入人体内可能经过代谢转化成β-萘胺可致膀胱癌
二亚甲基硫脲(促进剂NA-22)	可能转变成二亚甲基硫脲	对苯二胺类	N,N-二苯基对苯二胺，经过人体代谢能转化成β-萘胺
2-硫基咪唑啉（防老剂MB）	含杂质异硫氰基苯异氮苯咪唑	苯乙烯化苯酚(防老剂124)	能产生游离酚致癌物
2-硫醇基苯并噻唑（促进剂M）			

表 1-3-38 食品纯胶管配方举例

原材料名称 \ 配方编号	1	2	原材料名称 \ 配方编号	1	2
白绉片	100		防老剂264	1	
标准胶		80	硬脂酸	1.5	2
丁苯橡胶		20	凡士林	4	2
氧化锌	3	3	白油		3
硫黄	2	2	钛白粉	4	4
促进剂TMTD	1		碳酸钙	140	50
促进剂TMTM		1.2	白炭黑		50
防老剂SP		1.5			

缩影响圆度。压出后的胶管必须立即在腔内充水，进硫化罐后在金属盘内也需充水。

（4）硫化和后处理　硫化采用直接蒸汽快速升温的方法。硫化后的胶管用不小于0.3MPa（3kgf/cm²）的压缩空气冲去管腔内的水，并用流动的沸水浸煮消毒，以减少表面水溶性残渣含量，成品应用清洁的塑料编织袋包装。

6. 食品纯橡胶管卫生项目检验方法

（1）试样抽取　试样为不同内径的胶管，其长度以能容纳实际试验体积为250ml的浸

泡液为准，故试样的长度随胶管内径大小而定，根据试验项目要求应截取4根，胶管截取长度计算为

$$l=\frac{250}{\frac{1}{4}\pi D^2}$$

式中　l——胶管应截取的长度；

$\frac{1}{4}\pi D^2$——胶管内圆面积；

250——以相对密度为1计的浸泡液体积。

截取胶管长度时应考虑附加两端塞子长度。

（2）试样处理　根据上述计算截取一定长度的纯胶管，以食用洗涤剂配成2%浓度的洗涤液，洗涤液保持50℃左右刷洗管内壁。刷洗时以刷子推入和拉出作为一次，共刷10次。刷洗完毕后再以自来水冲刷，边冲边刷，共刷十次，再用自来水稍冲洗后，最后用蒸馏水冲洗，凉干备用。

（3）浸泡条件及步骤需注意以下三方面。

① 水和4%乙酸溶液的浸泡　浸泡条件为60℃恒温2小时。浸泡液先加温至60℃，然后将浸泡液灌入被测的管子内，管子两头塞紧，不让浸泡液漏出，再把盛满浸泡液的管子放入60℃的恒温箱内。

② 正己烷、65%乙醇溶液的浸泡　浸泡条件为室温下浸泡2小时。

③ 浸泡到规定时间取出，倒出管内的浸泡液并记录其体积量（ml）。如浸泡后的浸泡体积与原体积相比有减少时，则以未浸泡过的相同溶液冲洗管内壁，直至浸泡体积达到浸泡时的体积。

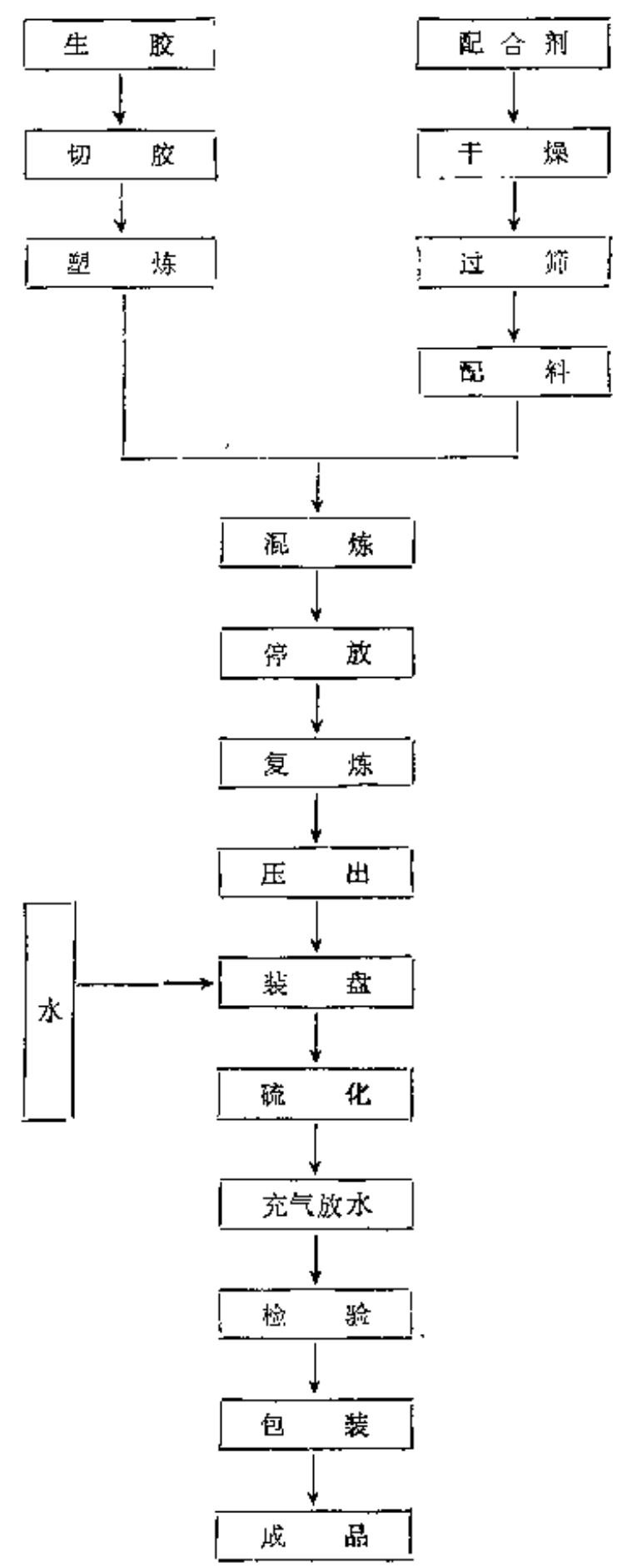


图 1-3-14　食品用纯橡胶管工艺流程

（4）蒸发残渣测定　即测定迁入提取液中的不挥发物质总量。蒸发皿预先于105℃恒温箱中烘2小时，在干燥器中放冷半小时，精确称量（a），精确吸取水提取液200ml，4%乙酸提取液100ml，65%乙醇提取液100ml，正己烷提取液100ml，分别置于蒸发皿（或刻度浓缩管）中，以水浴蒸干，移入105℃恒温箱中烘2小时，取出置于干燥器中冷却半小时，精确称量（b），蒸发残渣（mg/L）按下式计算：

$$\text{蒸发残渣(mg/L)}=\frac{(b-a)\times 1000}{\text{提取液量(ml)}}\times 1000$$

（5）高锰酸钾消耗量测定　即测定迁移入水提取液中易氧化物的总量。取250ml三角烧瓶，内加玻璃珠数粒，加蒸馏水100ml，1:2硫酸5ml，0.01mol/L高锰酸钾溶液5ml，煮沸5分钟弃去，用蒸馏水冲洗数次，瓶中精确加入水提取液25～50ml（具体视样品中氧化物迁移量而定），加水至体积达100ml，加热煮沸5分钟，立即准确加入0.01N草酸钠溶液10ml，脱色后趁热用0.01mol/L高锰酸钾溶液滴定至微红色（a），另取100ml水用同法测得空白值（b）。高锰酸钾消耗量（mg/L）按下式计算：

$$\text{高锰酸钾消耗量(mg/l)}=\frac{(a-b)\times M\times 31.6}{V}\times 1000$$

式中　a——样品提取消耗高锰酸钾的量，ml；

b——空白样品消耗高锰酸钾的量，ml；

M——高锰酸钾浓度；

V——样品水提取液量，ml。

（6）锌测定（亚铁氰化钾比浊法）　取25ml比色管6支分别加入锌标准液0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml（相当于锌0、20、40、60、80、100μg），加1:1盐酸1ml，10%氯化铵液10ml，20%亚硫酸钠液0.1ml，混匀，放置5分钟，加入0.5%亚铁氰化钾液0.5ml，加水至刻度，混匀，放置数分钟，目视比浊，同时取4%乙酸提取液1～10ml（视样品含锌量而异），按上法自"加1:1盐酸……"操作，并与标准系列比较浊度，求得锌含量。锌含量（mg/L）按下式计算：

$$\text{锌含量(mg/L)}=\frac{\text{相当标准管锌(μg)}}{\text{提取液(ml)}}$$

（7）铅测定（硫化钠限量法）　精确吸取4%乙酸提取液20ml于50ml比色管中，加50%柠檬酸铵溶液1ml，浓氨水3ml，10%氰化钾溶液1ml，加水至刻度，混匀，加硫化钠溶液2滴，摇匀，放置5分钟后，与用2ml铅标准液（相当铅20μg）所得的标准管比较，不得呈色更深，以小于或大于1mg/L表示。

根据以上测定的各数值还必须乘以K，K为换算系数，计算方法是$K=\frac{V_1}{V_2}$

式中　V_1——试验实际加入管内的浸泡液量，ml；

V_2——管内表面积（cm^2）×2ml的量，ml。

（黄嘉祺）

六、保温瓶垫圈

气压式保温瓶、电动气压瓶和自动电热开水瓶由于结构比普通保温瓶复杂，橡胶零件较多，其中所有垫圈都直接与饮用水接触，为保证食用水卫生，必须采用化学稳定性良好并能耐高温、耐老化的硅橡胶为原料，如果采用聚氯乙烯或其它橡胶为原料，则各种配合剂定要选用食用级，以保证饮用水合乎卫生要求。

（一）技术要求

（1）外观洁白半透明，使用中不泛黄。

（2）无毒、无味，用清水煮沸半小时后无异味产生。

（3）产品要求柔软，用手伸长1倍左右不撕裂，形变小。

（4）保温瓶垫圈的物理机械性能见表1-3-39。

表 1-3-39 硅橡胶保温瓶垫圈物理机械性能

项目	性能指标	项目	性能指标
拉伸强度,MPa	≥4.9	硬度（邵尔）	55±5
扯断伸长率,%	≥300	撕裂强度,kN/m	≥14.7
扯断变形,%	≤20		

（5）保温瓶垫圈的卫生质量指标见表1-3-40。

表 1-3-40 硅橡胶保温瓶垫圈卫生指标 单位：mg/L

项目			指标
蒸发残渣	水浸液	≤	40
	4%乙酸	≤	120
高锰酸钾消耗量		≤	70
铅含量		≤	1
锌含量		≤	30

（二）配方举例

配方举例见表1-3-41。

表 1-3-41 保温瓶垫圈配方

原材料名称	保温瓶垫圈	原材料名称	保温瓶垫圈
乙烯基硅橡胶	100	羟基硅油	2
白炭黑	45～50	过氧化物交联剂	1.2

（三）工艺流程

工艺流程见图1-3-15。

工艺注意事项如下：

（1）炼胶必须专机专用，以防其它胶料和配合剂混入，污染产品。

（3）产品出厂前必须经过清洗处理。

（黄嘉祺）

七、冰箱密封胶条

近10余年来，家用电冰箱的性能有了很大的提高，不仅制冰能力比以前增加了2倍，而且电力消耗降到过去的四分之一，这部分要归功于冰箱密封胶条性能的提高。在这期间，冰箱密封胶条无论在原料方面，还是在形状等方面都有了改良，为冰箱性能的提高作出了很大的贡献。

密封胶条主要利用其多种中空复杂部位的弹性和磁性，以与接触物表面产生接触压力与磁性达到密封作用。随着电冰箱自身的机能不断提高，胶条与垫圈的密闭性能及断热性能也要求不断改善，因此要求胶条与垫圈断面的中空部位越来越大，而要求形状越来越复杂（见

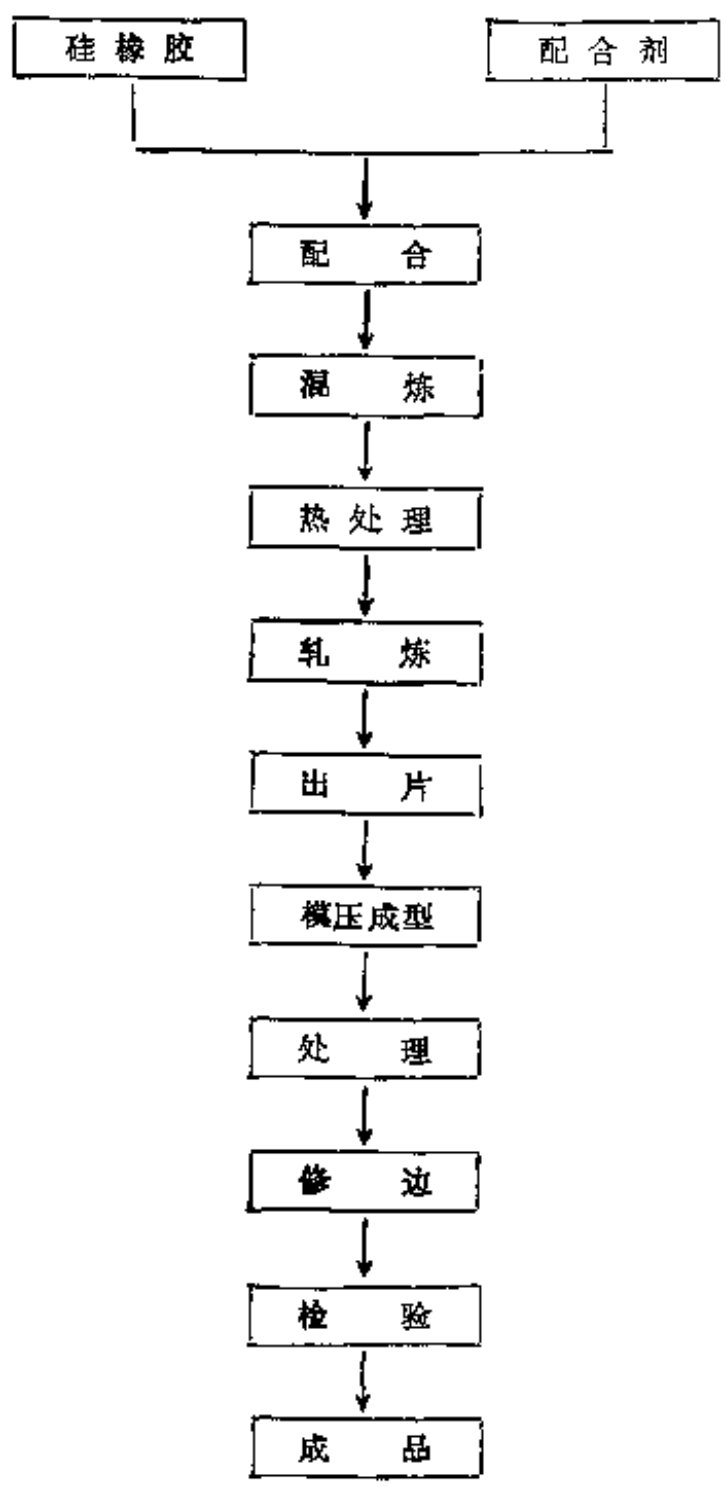


图 1-3-15　保温瓶垫圈工艺流程

图1-3-16)。

(一) 生产工艺

密封胶条因构形复杂，给制造工艺带来一定困难。模压加工对于形状简单的密封条虽然有效，但产量不高，且易产生接头处不平和弯曲变形等现象。所以已逐渐被压出法所代替。

1. 口型制作

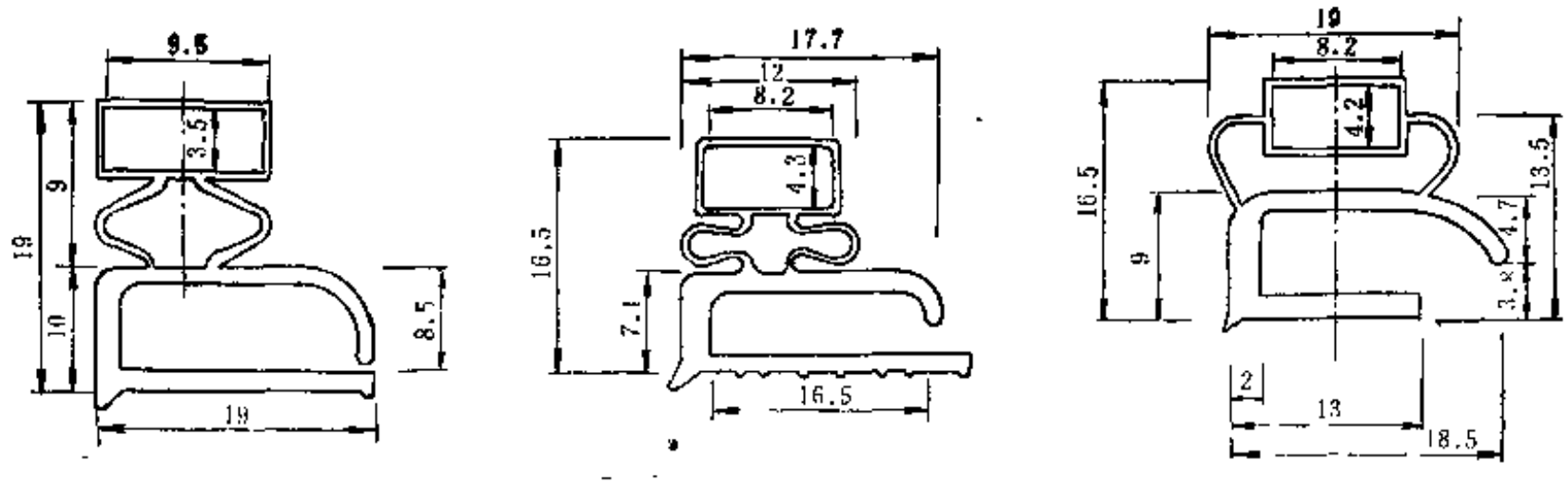
密封胶条因断面尺寸大小不同而且复杂，其口型制作首先要根据胶料的压出膨胀率，作出形状与产品断面相似的口型，然后反复压出校正，确定合理形状。当使用热塑性弹性体或改性PVC时，口型带尖角处应修成适当的圆弧，这样对产品的光滑程度有一定的好处。在胶料压出时，为了不致因某一部位断面厚薄不一而使压出速度不平衡，造成半成品或成品弯曲或呈波浪状，可在口型背面加一压出阻力，以增加该部位的压出阻力，使压出趋于平衡。

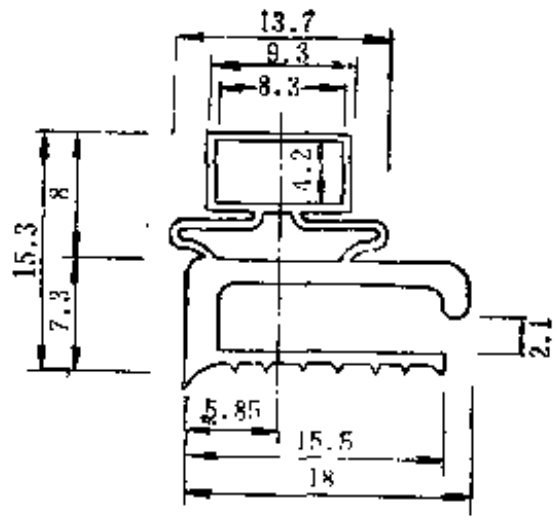
2. 压出温度

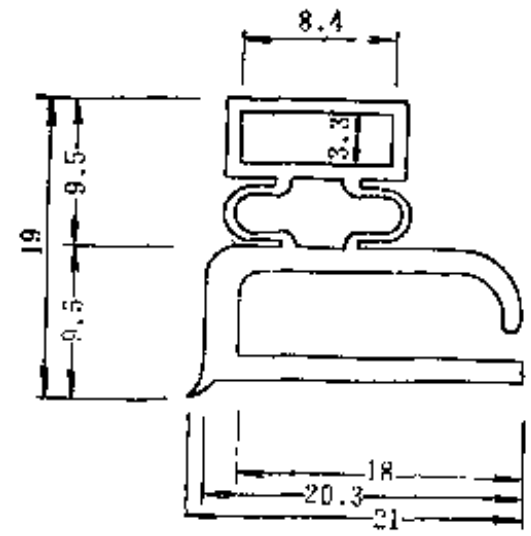
温度是压出工艺的关键。一般来说，天然橡胶胶料的压出温度要比合成橡胶相对高些，热塑性弹性体和改性PVC胶料温度更高，具体见表1-3-42。

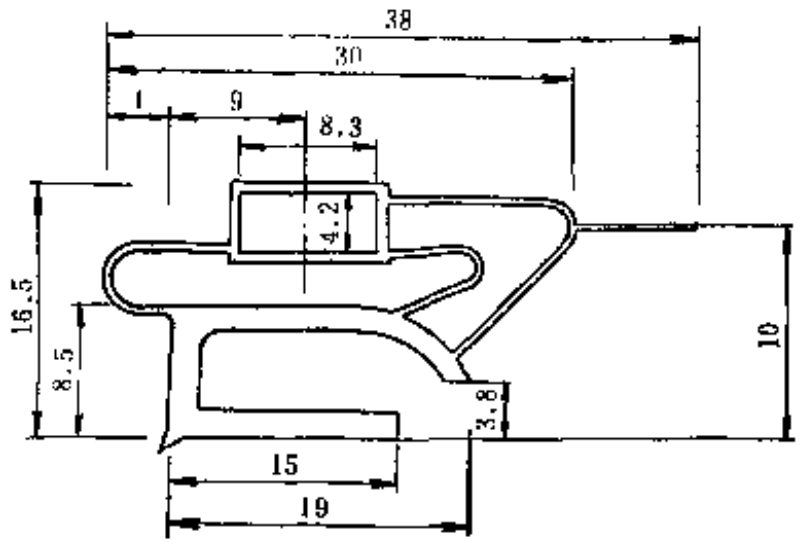
对橡胶来讲，压出温度过高或过低均会直接影响压出速度和产品表面的光滑性。口型温度低时，半成品表面不光滑，呈波浪形或表面毛糙；口型温度太高时，半成品表面常会出现气泡。但对热塑性弹性体或改性PVC而言，压出温度需要高，如口型温度达不到165～175℃时，产品的压出速度和表面光滑程度都会直接受到影响，只有达到165～175℃时，才能使压出胶坯表面光滑，尺寸稳定，挤出速度理想。

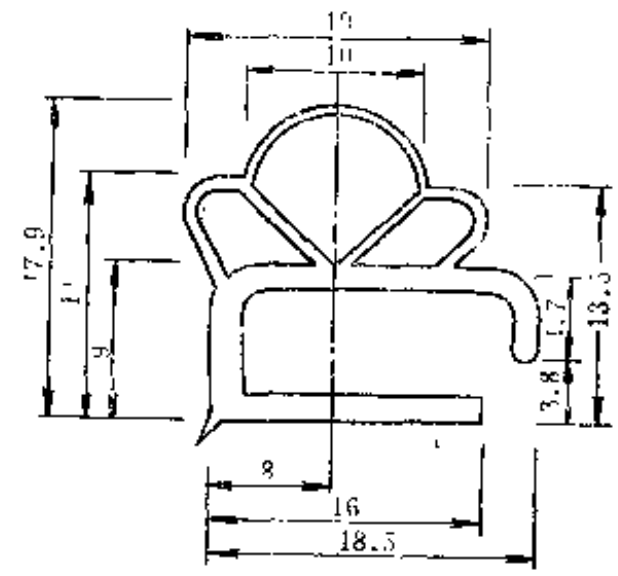
目前由于新技术和新设备的引进和应用，可改用塑料挤出机或与微波硫化配合的挤出机。

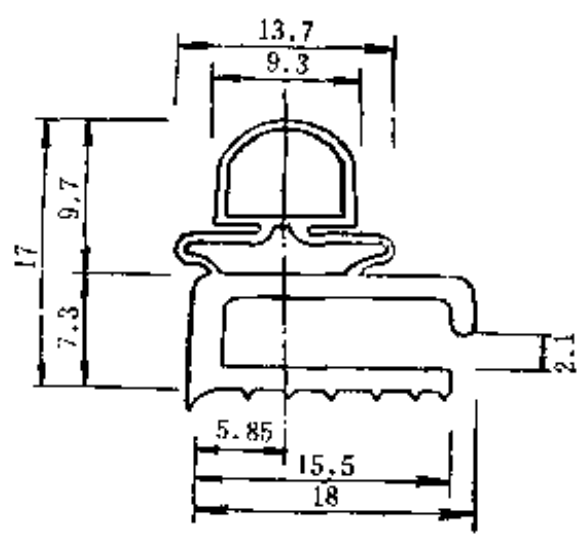


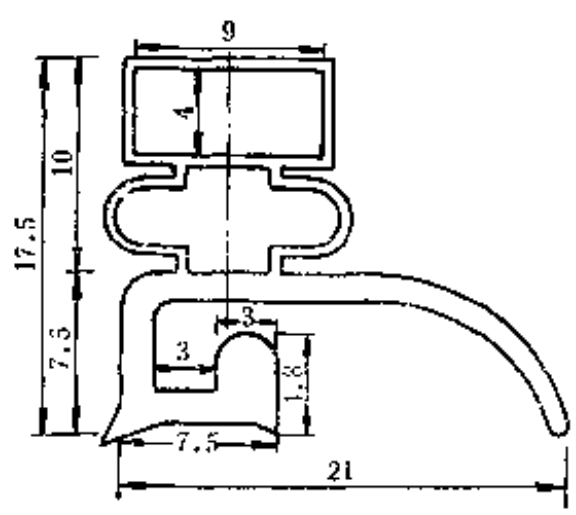

13.7
9.3
8.3
4.2
15.3
8
7.3
2.1
5.85
15.5
18

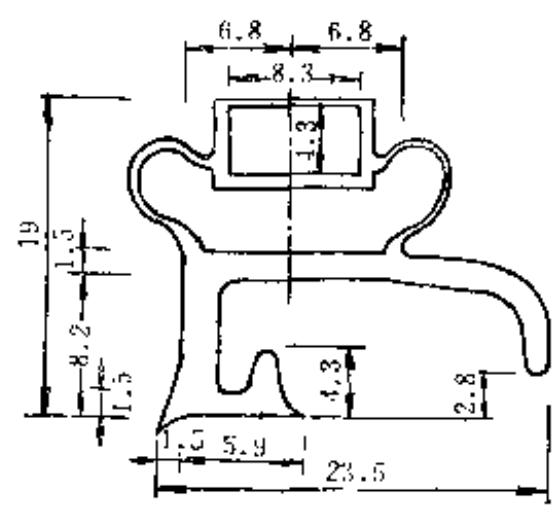

8.4
3.3
9.5
19
9.5
18
20.3
21

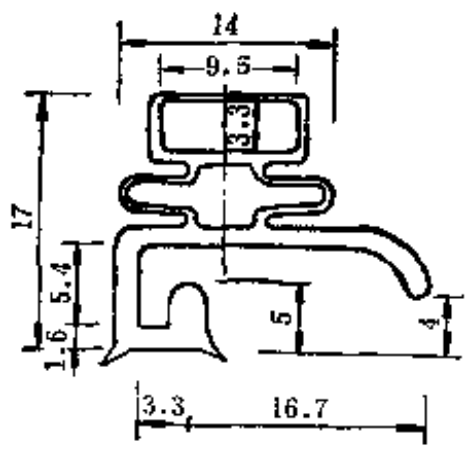

38
30
1
9
8.3
4.2
16.5
8.5
10
3.8
15
19

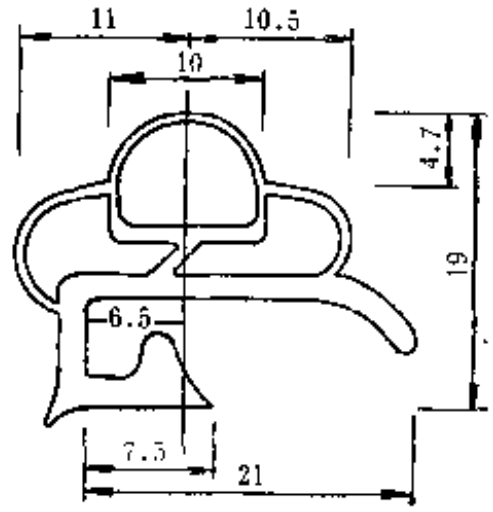

19
10
17.9
9
1.7
13.5
3.8
8
16
18.5

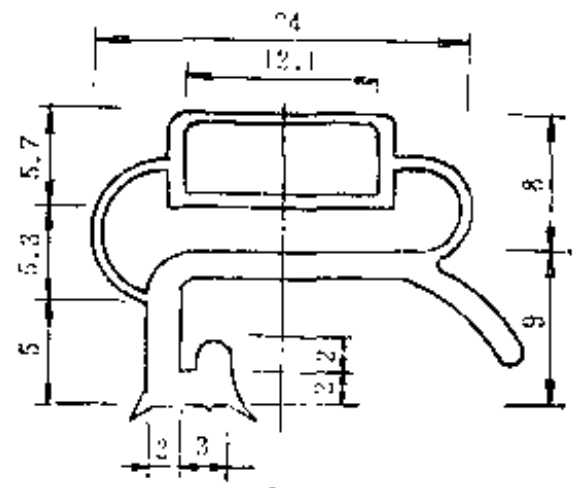

13.7
9.3
17
9.7
7.3
2.1
5.85
15.5
18

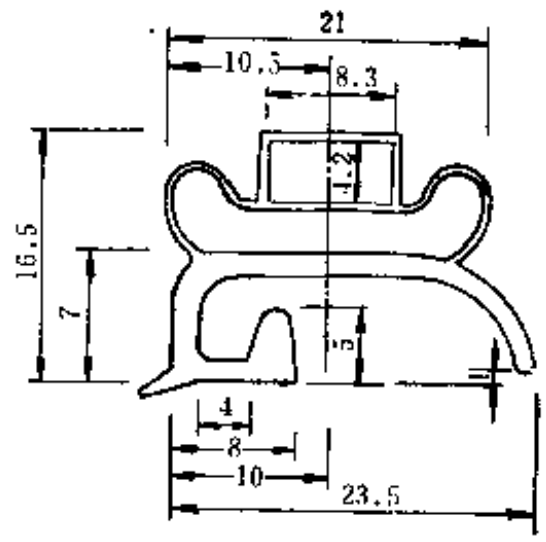

9
4
10
17.5
7.5
3
3
1.8
7.5
21

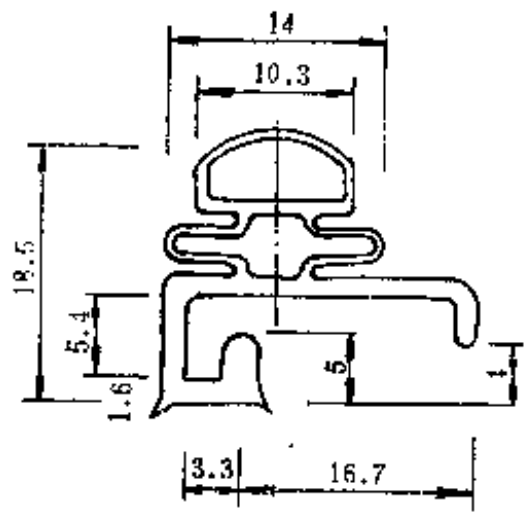

6.8
6.8
8.3
4.3
19
1.5
8.2
1.5
4.3
2.8
1.5
5.9
23.5

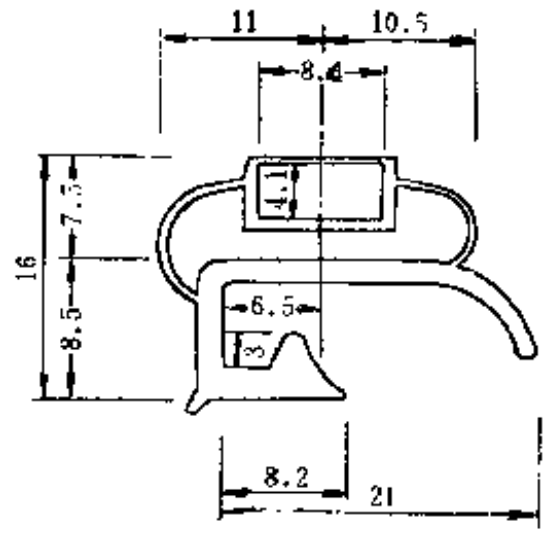

14
9.5
3.3
17
5.4
1.6
5
4
3.3
16.7

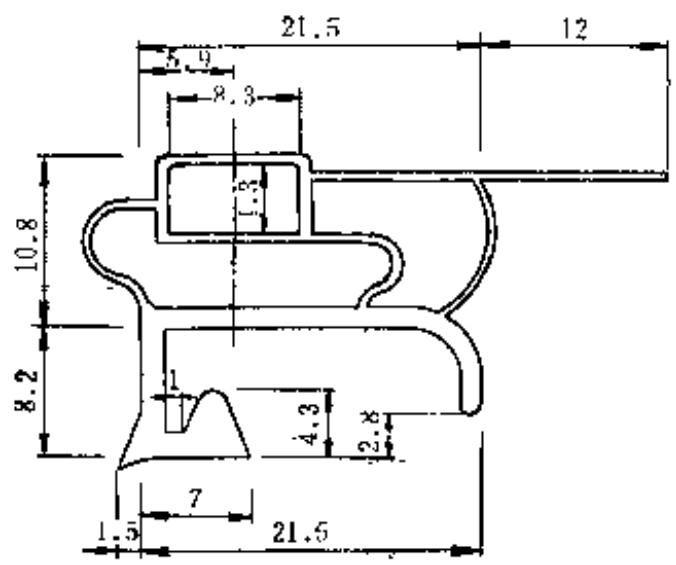

11
10.5
10
4.7
19
6.5
7.5
21

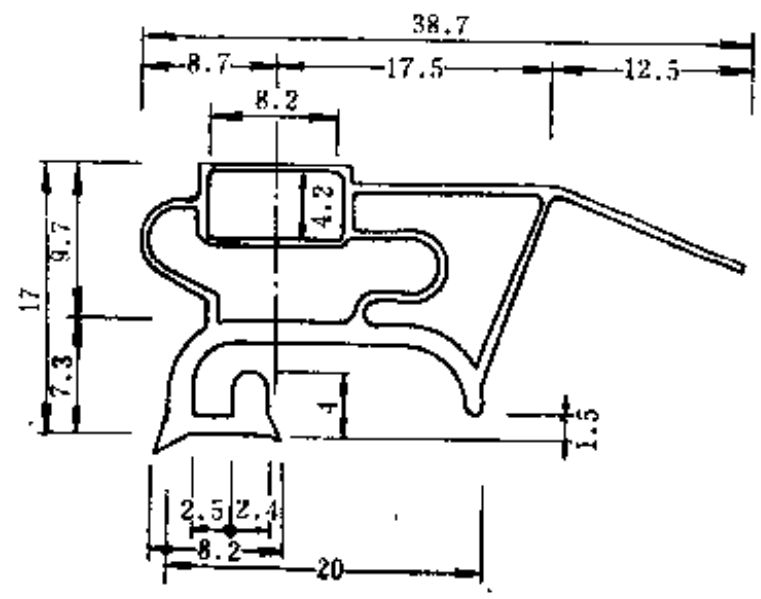

24
12.1
5.7
5.3
5
8
9
2
2
2
3

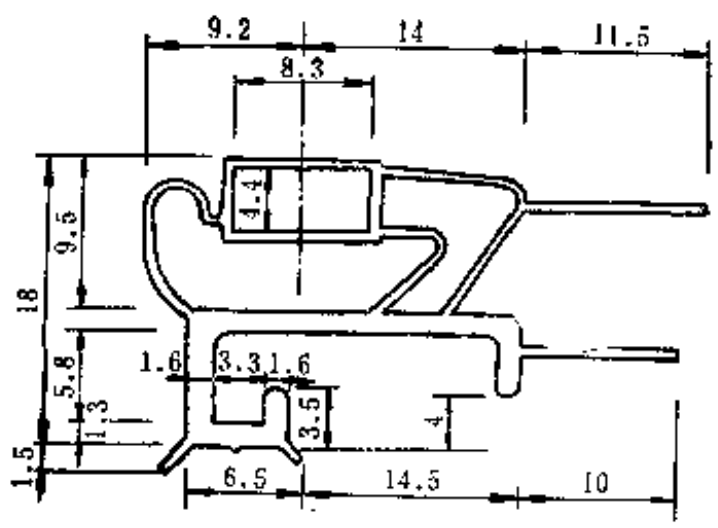

21
10.5
8.3
4.2
16.5
7
3
1
4
8
10
23.5

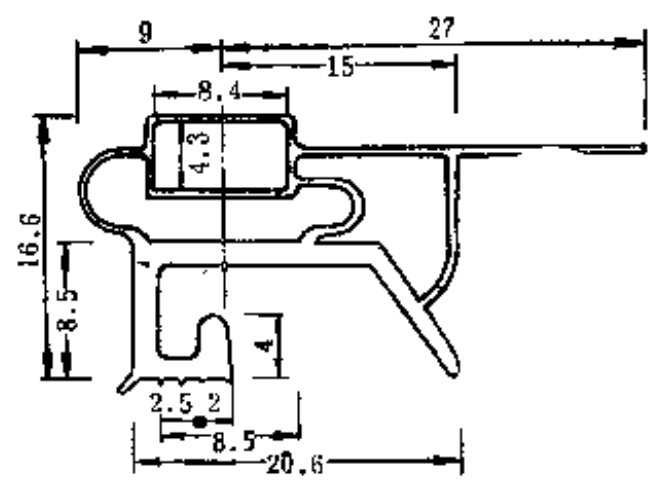

14
10.3
18.5
5.4
1.6
5
1
3.3
16.7

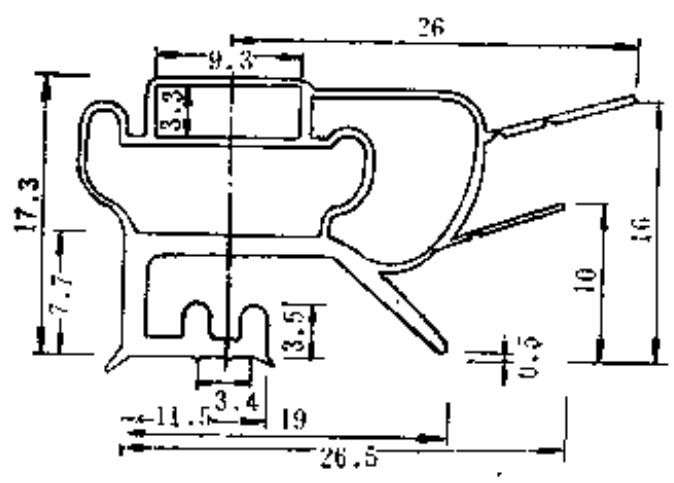

11
10.5
8.4
4.1
16
7.5
8.5
6.5
3
8.2
21

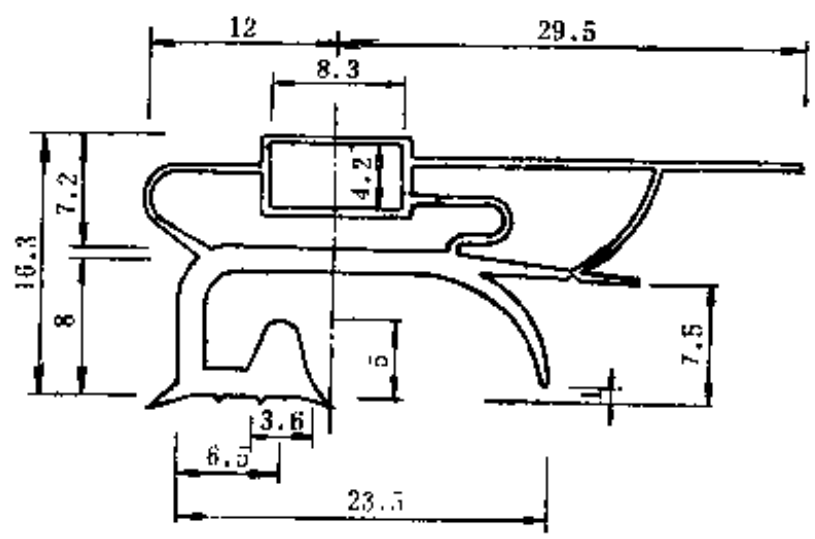

21.5
12
5.9
8.3
1.3
10.8
8.2
1
4.3
2.8
7
1.5
21.5

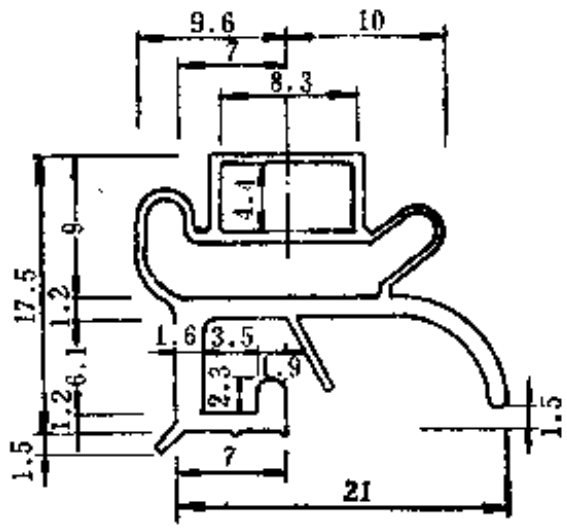

38.7
8.7
17.5
12.5
8.2
4.2
17
9.7
7.3
4
1.5
2.5
2.4
8.2
20

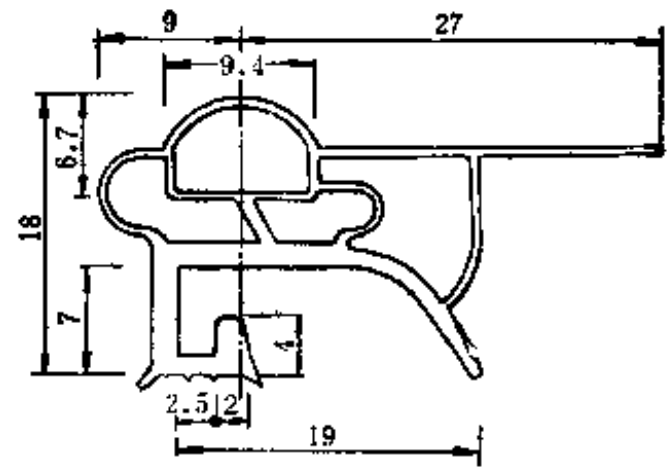

9.2
14
11.5
8.3
4.4
9.5
18
5.8
1.3
1.5
1.6
3.3
1.6
3.5
4
6.5
14.5
10

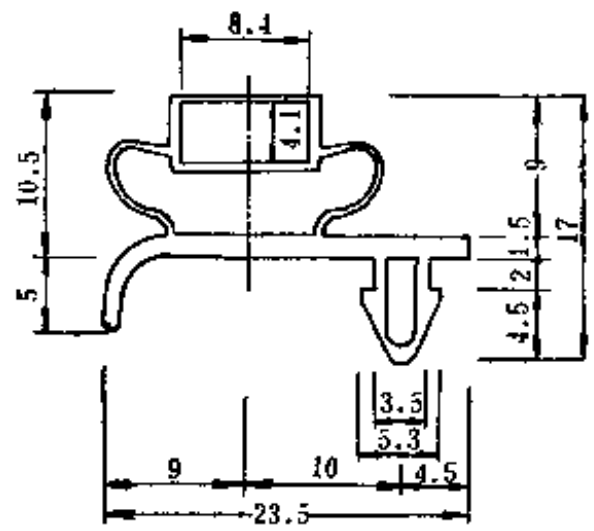

9
27
15
8.4
4.3
16.6
8.5
4
2.5
2
8.5
20.6

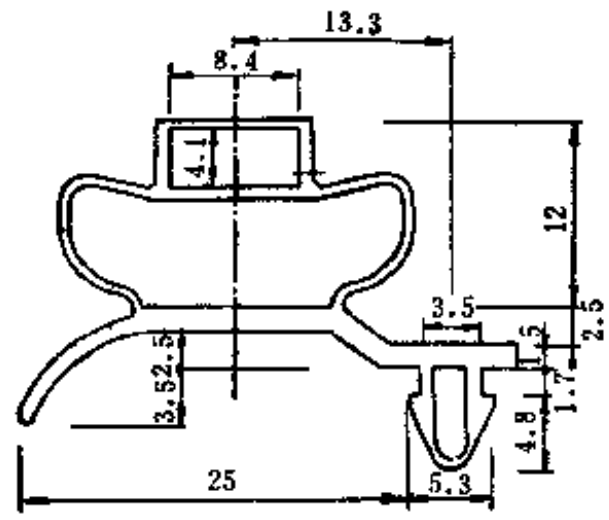

26
9.3
3.3
17.3
7.7
3.5
0.5
10
16
3.4
11.5
19
26.5

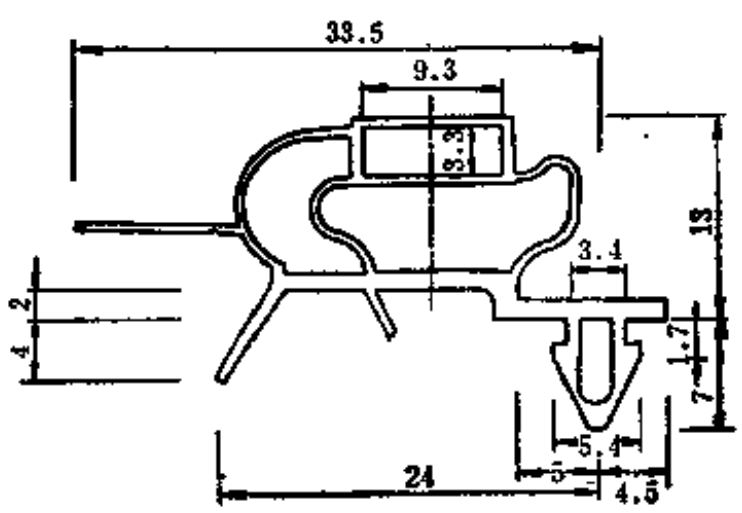

12
29.5
8.3
7.2
4.2
16.3
8
5
7.5
3.6
6.5
23.5

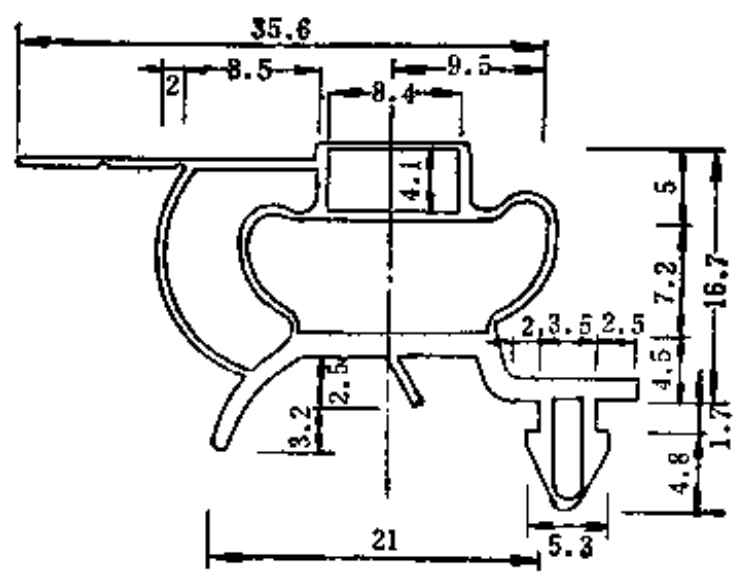

9.6
10
7
8.3
4.1
9
17.5
1.2
1.6
3.5
2.3
6.1
1.2
1.5
7
21
1.5

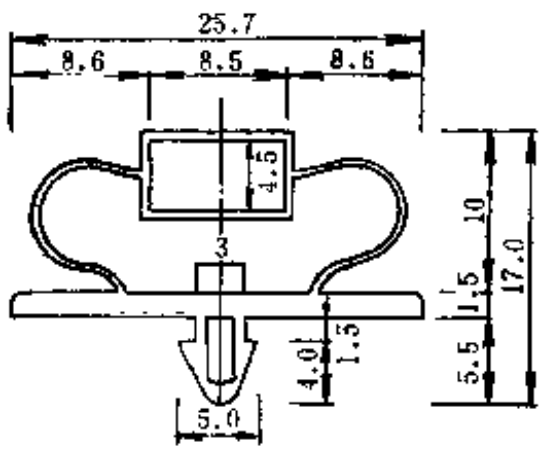

9
27
9.4
6.7
18
7
4
2.5
2
19

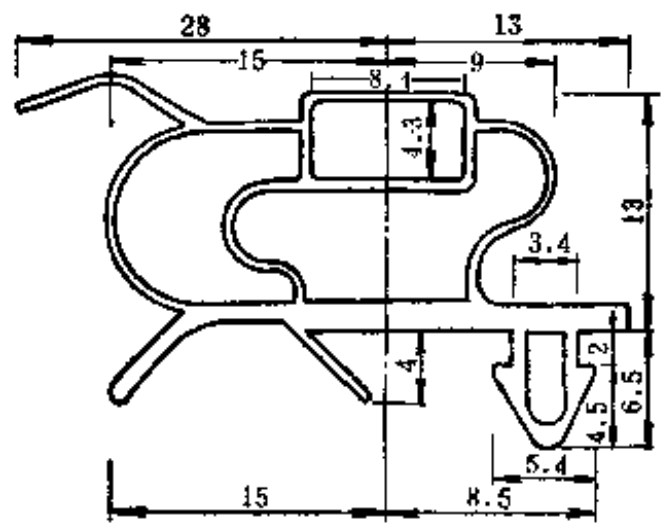

8.4
4.1
10.5
5
9
1.5
2
17
4.5
3.5
5.3
9
10
4.5
23.5


13.3
8.4
4.1
12
3.5
2.5
1.5
3.5
2.5
1.7
4.8
25
5.3


33.5
9.3
3.3
13
3.4
2
4
1.7
7
5.4
24
5
4.5


35.6
2
8.5
9.5
8.4
4.1
5
7.2
16.7
2.3.5
2.5
4.5
2.5
3.2
1.7
4.8
21
5.3


25.7
8.6
8.5
8.6
4.5
3
10
17.0
1.5
1.5
4.0
5.5
5.0


28
13
15
9
8.1
4.3
13
3.4
4
2
6.5
4.5
5.4
15
8.5

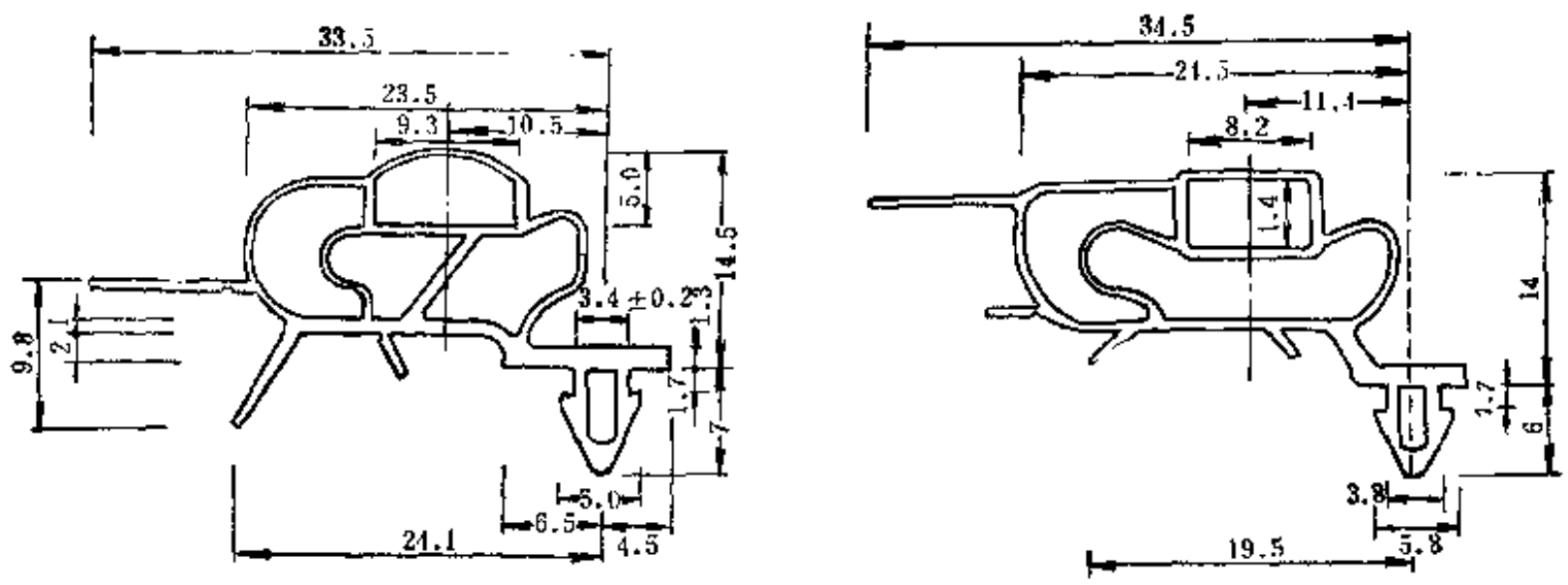


图 1-3-16 冰箱密封胶条的断面结构

表1-3-42 胶种与压出温度比较

胶　　料	机身温度,℃	机头温度,℃	口型温度,℃	螺杆温度,℃
天然橡胶	50～60	70～80	80～90	不断冷却
氯丁橡胶	<50	<50	<50	不断冷却
热塑性弹性体或改性PVC	135～145	150～160	165～175℃	不需冷却

3. 接头处胶粘方法（改性PVC及热塑性弹性体）

一般可用NHW-A型胶接机来接头。这种胶接机具有以下特点。

（1）间接胶接　胶接面匀称且不会炭化；胶接强度大，而且无波动，不变色。

（2）操作简单　初学者也能够调节胶接时间和加热温度，方便地掌握胶接操作。

（3）安全、便于操作　由于加热部及驱动部装在机身内部，操作台而宽敞，所以操作方便。

（4）不产生异气及分解物　采用间接胶接方式，在加热熔融时，不会产生异气及分解残渍，故很卫生。

（5）构造紧凑　本机构造小型紧凑，设计容易。

（二）胶料性能要求

世界各国的冰箱密封胶条均趋于采用改性PVC或热塑性弹性体，由于要求冰箱密封胶条对于聚丙烯树脂涂装板、ABS树脂、聚苯乙烯树脂等材料均无迁移性，不污染，能永保清洁。密封条的颜色也越来越多，从原来的灰色，增加到现有的蓝色、褐色等，只有用改性PVC或热塑性弹性体组成的胶料才能保证色泽鲜艳。有关冰箱密封胶条或垫圈的标准规格见表1-3-43。

1. 冰箱密封胶条胶料制备

PVC是一种量大而广的热塑性树脂，它具有热塑性材料的加工特性，目前国外冰箱密封条主要均取材于改性PVC。未经改性的PVC虽有较好的强力、耐磨性和耐化学品性，但存在耐低温性能差、增塑剂容易迁移损失、变硬、色泽不鲜艳（有变色现象）等缺点。为了改善PVC的这些主要缺点，需通过在PVC中添加一定数量的改性材料来改善PVC系列性能上的不

表 1-3-43 冰箱密封条的标准规格

项　　目	A 型	B 型	测 定 方 法
硬　度(Sh)	70±5	70±5	JIS K6301肖氏(硬度)A
伸长率,%	200以上	200以上	JIS K6723
拉伸强度,MPa	7.6以上	7.6以上	JIS K6771
脆性温度,℃	−20以下	−20以下	JIS K6745
耐老化性			
拉伸强度变化率, %	±20以内	±25以下	JIS K6771
伸长率变化率, %	±20以内	±25以下	120±3℃　6小时
加热减量, %	1以下	3以下	试片50mm, 150±3℃3小时处理
硬度变化率, %	±20以内	±25以下	
耐油性			
重量变化率, %	10以下	15以下	黄油、蛋黄酱、沙拉油中,
外　观	不发生软化　膨润		40±3℃, 168小时浸渍
臭气性黄油	无黄油异臭味		把无盐黄油和试片放入玻璃容器中8℃×24h
耐候性			
外　观	没有变黄、裂缝现象		氙杀菌灯照射
拉伸强度变化率, %	±20以内		距离300mm,时间168小时
伸长率变化率, %	±20以内		
迁移性			
丙烯树脂涂装板	不会发生污染,膨润软化		
苯乙烯板	同　上		
ABS树脂板	同　上		
抗霉性	不会有发霉现象		
胶接性			
剥离开始时的货物重, kg	2以上		
切断时的最大货物重, kg	7以上		拉伸试验机,拉伸速度200mm/min

足。随着新型高分子聚合材料的不断出现，用与 PVC 相容性好的高分子树脂改性的 PVC 发展较快。在国外，改性PVC已成功地应用于冰箱密封胶条中，美国Goodyear公司的P83和Du Pont公司的Elvaloy 741和Elvaloy 742，这些改性剂与增塑剂DOP间有非常强烈的亲合力，故能通过吸收和固定作用防止增塑剂DOP迁移和挥发损失，它们具有下列优点：①避免表面发粘；②改善物理机械性能；③耐热老化；④耐油和耐溶剂；⑤制品有良好的弹性和低温屈挠性能；⑥压延制品表面纹理清晰；⑦压出产品表面光滑，尺寸稳定，能提高挤塑速度；⑧可以用同一种混合料，满足不同品种的需要。

2. 制造改性PVC胶料的主要设备

（1）捏合机　是高速捏合机，附有加温、冷却装置和热电偶测温装置。

（2）高温挤出机及切粒机　为了进一步提高经过高速捏合机混合后的胶料的混合效果，使用高温挤出机进行补充加工是很有必要的。切粒机主要是对出型成条的原料进行切割造粒，以便把物料切成粒径为3～6mm大小的颗粒，便于称量和添加。

3．改性PVC粒料的主要工艺

改性PVC粒料的主要工艺如图1-3-17。

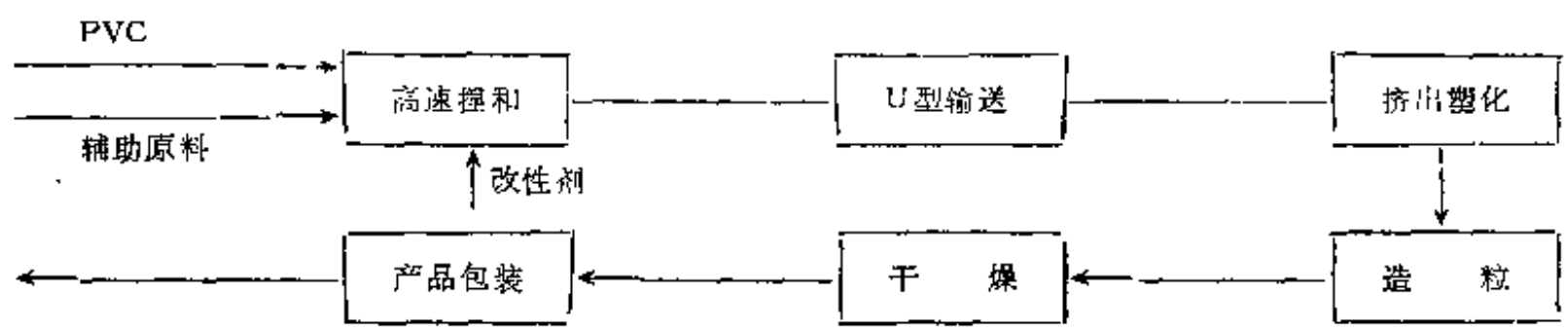


图 1-3-17　改性PVC粒料的主要工艺流程

4．冰箱密封胶条中空部分的磁棒制造

冰箱门的关闭在很大程度上依靠密封条的磁性吸力，这种吸力主要来自磁棒的磁性，磁棒由大量填充磁铁粉的磁性胶料制备，制造这种胶料的要点是。

（1）生胶选择　几种通用橡胶对磁性影响如表1-3-44。

表 1-3-44　几种通用橡胶对磁性的影响

胶　种	表面磁场磁性能，Gs	胶　种	表面磁场磁性能，Gs
天然橡胶	135～175	丁腈橡胶　26	120～160
氯丁橡胶	125～170	丁腈橡胶　18	125～150
丁腈橡胶40	115～170	丁苯橡胶	125～150

以上表明，天然橡胶表面磁场磁性较好。由于天然橡胶的工艺性能比较好掌握，又由于天然橡胶对磁粉的溶解度比较大，因而能填充的磁粉量较多，所以选用天然橡胶为原料的磁棒较为理想，磁棒为硬质橡胶，其配方设计和制造工艺可参见硬质橡胶一章。

（2）密封胶条的设计　冰箱密封胶条的断面结构包括密封和安装两个部分。密封部分根据密封中空位置及其大小、起密封部分的受压方向和最适宜的压缩量进行设计或选型；安装部分则取决于固定部位尺寸的大小和固定方式。固定方式分嵌入固定和熔接固定二种。

密封条断面形状设计有很大的选择性。图1-3-16列举了多种门用密封胶条的形状。

设计中对以橡胶制造的冰箱密封胶条，若靠中空部分起密封作用，应加厚中空部分的厚度，以保证密封中空部分具有足够的弹性和接触压力，减少压缩时的变形；但腔形壁不能设计得过厚，也不宜过薄。厚的弹性虽好，但关闭时费力，太薄时则密封部位缺乏挺性而易变形。用改性PVC的话，其中空腔形壁虽薄也不变形。一般冰箱密封胶条其硬度（Sh）宜控制在70±5，太软则工艺操作困难，而用改性PVC制作的冰箱密封胶条可依靠磁性硬质胶起到密封作用所以效果较好。

（3）安装　通常冰箱密封胶条利用中空部分和唇部嵌入固定在相应部位来达到固定的目的，磁性胶棒与金属框架则依靠磁性吸力来达到固定目的。

（仇荣根）

主 要 参 考 文 献

〔1〕 "Symposium of Rubber in food contact applications, London, April, 1980.
〔2〕 Rubber Chemistry and Technology, 44, 512 1971.
〔3〕 Rubber Chemistry and Technology, 45, 627 1972.
〔4〕 DAINIPPON INK & Chemicals.
〔5〕 磁性图板的研制，天津橡胶制品一厂，1983年。
〔6〕 电冰箱用垫圈，NOMURA，野村化成株式会社，1985.
〔7〕 医用橡胶制品综述，上海橡胶制品研究所，1976年。
〔8〕 医用聚氨酯国内外研究进展，天津市合成材料工业研究所，1984年。
〔9〕 《国外医用高分子》，1页，科学技术文献出版社重庆分社，1975年。
〔10〕 温美和彦等著，"医用高分子"（初版），共立出版株式会社，1978。

第四章　文教体育及日常生活用品

第一节　体育用品

一、球　类

（一）橡胶球

1．橡胶球的种类

橡胶球是一种中空的橡胶模压制品，充气后具有弹性，可以供青少年锻炼身体使用，也可以作为儿童玩具。

橡胶球的种类繁多，根据其结构可分为：

- 橡胶球
  - 有胆类球
    - 有骨架层类——篮球、排球、足球、水球、少年球等
    - 无骨架层类——艺术体操球、操场球等
  - 无胆类球——网球、玩具皮球等

2．通用橡胶球

（1）规格及质量要求　这类球包括橡胶篮球、排球、足球。其特点是以橡胶代替皮革，球的价格便宜而又经久耐用。既节约了皮革，又可以代替皮革球进行非正式的比赛或训练之用。橡胶球不吸水，可以在潮湿的场地上使用而不会增加球的重量，不影响球的弹性。橡胶篮球、排球、足球的规格见表1-4-1。

橡胶球的质量要求，包括要有良好的气密性，球要圆正，手感柔软而不打滑，耐磨性要好，要具有与皮革球同样的弹跳性。

对弹跳性的测试方法如下：将球充气至标准气压，放在弹力仪上，球底端相距地面（硬质地板或水泥地面）180cm，让球自由落下，待球回弹起，测得球上端的高度即为回弹高度。球的回弹高度应符合表1-4-2要求。

表 1-4-1　橡胶球的规格

产品名称	规格	
	重量，g	圆周长，mm
橡胶篮球	600～650	750～780
橡胶排球	250～280	650～670
橡胶足球	396～453	680～710

表 1-4-2　橡胶球回弹高度

指标名称	指标		
	篮球	排球	足球
充气压力，MPa	0.029～0.054	0.020～0.029	0.029～0.054
回弹高度，cm	110～140	110～140	110～140

（2）结构与配方举例

①有骨架层球的结构　这类橡胶球由球胆、骨架层及橡胶外皮所组成，结构见图1-4-1。球胆供成型及贮存气体用，使胶球保持一定气压。可以选用胶乳胆、天然橡胶胆，或者丁基橡胶胆。骨架层主要起固定球体的作用，使球体保持一定的圆度和大小，不使球体因充气而产生变形。一般选用细帆布、市布、合成纤维布，或用合成纤维线缠绕。橡胶外皮可根据球

的不同用途，做成光滑的外表，也可以具有各种花纹，使运动员在接发球时不打滑，并比较耐磨。

②无骨架层球的结构　这类橡胶球由球胆和橡胶外皮所组成，但无骨架层，其结构见图1-4-2。

③配方举例

a. 生胶选择　以天然橡胶、顺丁橡胶或丁苯橡胶为主，并用高苯乙烯或热塑性树脂等。可以提高橡胶外皮的耐磨性。橡胶外皮的含胶率一般为40～60%。

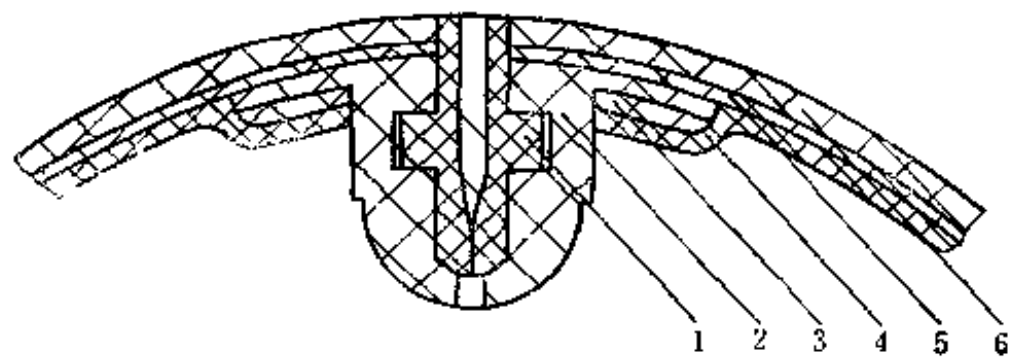


图 1-4-1　有骨架层球结构图
1-气门芯；2-气门嘴；3-胶圈；4-球胆；5-骨架层；6-外皮

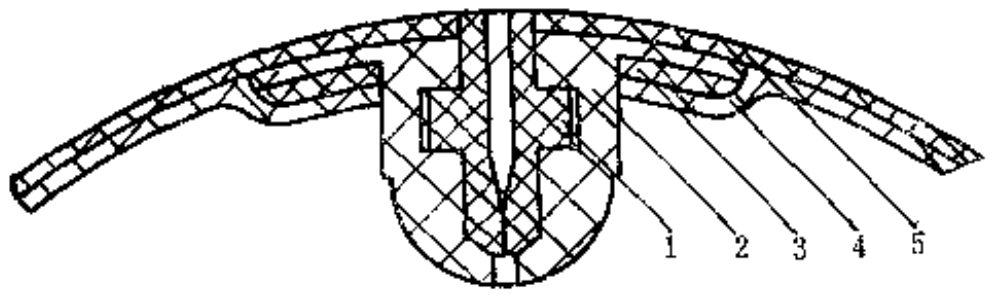


图 1-4-2　无骨架层球结构图
1-气门芯；2-气门嘴；3-胶圈；4-球胆；5-外皮

b. 配合剂　白炭黑、陶土等能提高橡胶外皮的耐磨性能，松香、古马隆、间苯二酚等树脂可以提高胶布的粘着性能，减少脱层。橡胶球是鲜艳浅色制品，选用的防老剂应是非污染型的品种。

配方举例见表1-4-3。

（3）工艺流程

表 1-4-3　配方举例

品种 / 原料名称	篮球胶	排球胶	足球胶		擦布胶	胶浆胶
			1	2		
烟片胶	60～70	60～70	60～70	60～70	100	100
丁苯橡胶	20～30	20～30	20～30	20～30		
高苯乙烯	10～20	10～20	10～20	10～20		
硫黄	2～2.5	1.5～2	1.5～2	1.5～2	1.5～2	1.5～2
促进剂M	0.5～1	0.5～1	0.5～1	0.5～1	0.6～1	1～1.2
促进剂DM	0.2～0.5	0.2～0.5	0.2～0.5	0.2～0.5	0.4～0.8	0.3～0.5
促进剂D	0.2～0.4	0.2～0.4	0.2～0.4	0.2～0.4	0.3～0.5	0.3～0.5
防老剂SP	1.0～1.5	1.0～1.5	1.0～1.5	1.0～1.5		
防老剂4426	1.0	1.0	1.0	1.0		
硬脂酸	1.5～2	1.5～2	1.5～2	1.5～2	1.5～2	1.5～2
白蜡	1～1.5	1～1.5	1～1.5	1～1.5	1～1.5	
氧化锌	5～10	5～10	5～10	5～10	15～20	5～10
立德粉	15～25	15～25	15～25	5～15		
钛白粉		10～20	10～20			
白炭黑	15～30	15～30	15～30			
陶土	10～15		10～15	15～25		
碳酸钙	50～60	60～70	50～60	70～90	30～40	80～100
古马隆树脂					3～5	3～5
松香					3～5	3～5
机械油	7～12		7～10	7～10	7～10	
桔黄	1～1.5					
群青		0.2～0.5	0.2～0.5			
炭黑				5～10		

①工艺流程　见图1-4-3。

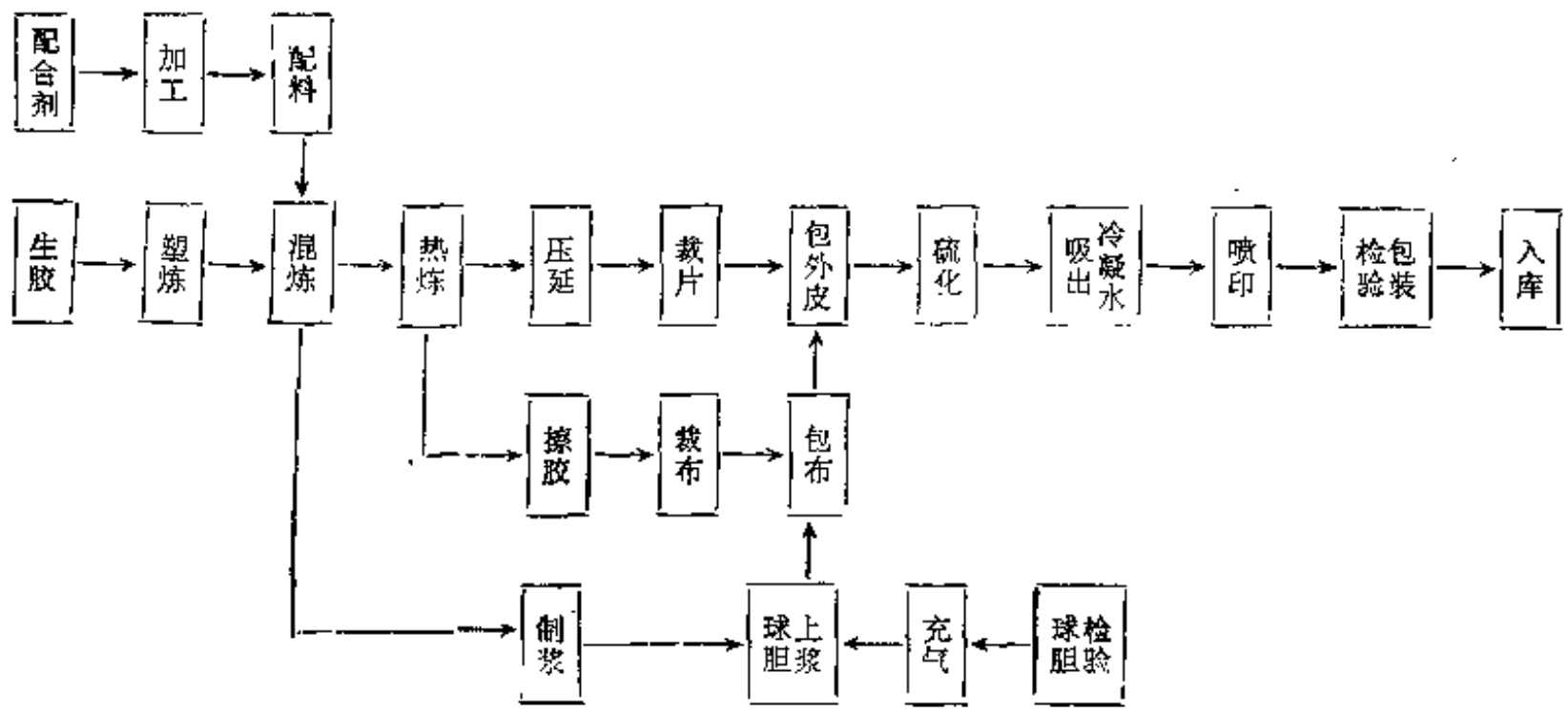


图 1-4-3　橡胶球工艺流程

②工艺简述

a. 炼胶　当采取高苯乙烯与橡胶并用时，应先将橡胶塑炼，然后升高辊温（不低于100℃），先投入塑炼胶，再加入高苯乙烯，翻炼均匀后，薄通五次，可塑度要求控制在0.42～0.46。混炼胶可塑度为0.40～0.44。

b. 制浆　胶浆混炼胶料的可塑度要求控制在0.55以上，压成1.5mm厚的胶片，再切成40×40mm的方块。先在打浆机内一次加入重量与橡胶相等的汽油，然后加入切好的胶片，一次连续投入打浆机内，搅拌3～4小时，加入硫黄（硫黄应现场过筛，筛网规格为40目），搅拌0.5～1小时后，再加入2倍的汽油搅拌30分钟。

c. 擦胶　骨架层材料可以用5140帆布、市布或维尼纶布，布应当先经过干燥，干燥温度要求在80～90℃。擦胶的胶料可塑度要求在0.55～0.60，胶料要进行精炼，供胶温度要保持在80～85℃。擦胶时采用二面厚擦。擦胶辊温控制：上辊为110～120℃，中辊为95～100℃，下辊为100～105℃。附胶量：5140帆布每百米附胶量为17.5～18.5kg，市布等附胶量每百米对15～16kg。

骨架层材料的挂胶方法，也可以采用刮胶工艺或浸浆工艺。采用这两种工艺，布可以不进行预干燥，但刮胶或浸浆后必须进行干燥。为使胶布保持良好的粘着力，应当在布的二面各刮二次胶。

无论采用刮胶、浸浆或擦胶，织物和胶布必须保持清洁。

d. 球胆充气检验　为了防止有漏气、砂眼、气泡、垃圾等疵病的球胆混入下道工序。球胆充气后可以在白炽灯光下进行逐只检验，有缺陷的球胆应当剔除，或修补后再用。也可以用充气后停放的办法，检出慢漏气的球胆。球胆充气后的放置时间应不少于24小时。球胆要保持清洁，可用热水浸洗的办法清除球胆表面的沾附污物。球胆刷浆要均匀，胶浆要有良好的粘性。

表 1-4-4　胶布裁剪规格

胶布尺寸	篮球	排球	足球
长×宽,mm	195×100	175×92	190×95

e. 裁布　胶布应当撕去二边的布边，然后按表1-4-4规格裁剪。

f. 包布　制造篮球、足球时，要在球胆上以十字交叉的形式共包24块裁剪好的胶布。先在2块胶布中间开圆孔，十字交叉套在气门芯上，在以各自的圆周包上胶布，见图1-4-4a。在横向一周包上胶布，见图1-4-4b。再沿横向一周胶布的上下边各自包一周胶布，见图1-4-4c。再在第二次十字交叉包布的间隙各包上一块胶布，见图1-4-4d。包布过程中要控制球坯大小

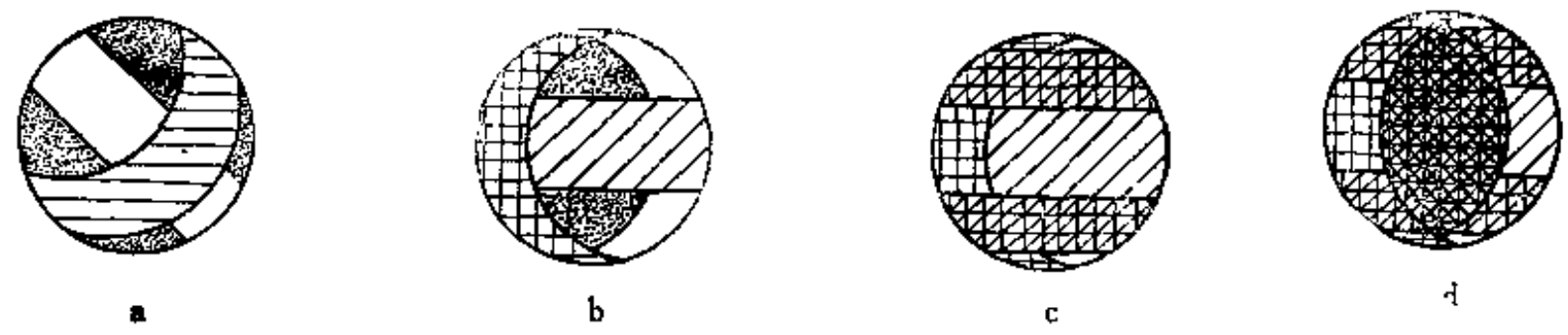


图 1-4-4　二十四块布包法

及圆度，数据见表1-4-5。

表 1-4-5　球坯圆周尺寸

产品名称	篮　　球	排　　球	足　　球
圆周尺寸,mm	720～735	620～630	660～670

胶布间的连接搭头要均匀，搭头部分不能少于5mm，包上的胶布必须平整。

排球的包布，用5140帆布共包12块胶布。包法如图1-4-5。先在一块胶布离边缘四分之一处开一圆孔，套在气门芯上并刮平，然后平行贴上另一块胶布，再在它的上下左右各贴上2块胶布，方向与第一、二块胶布垂直，最后在对面再贴上2块胶布。所贴胶布必须平整，胶布与胶布间的搭头不少于8mm。

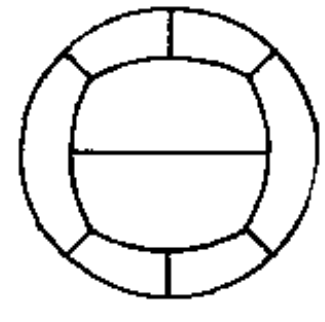


图 1-4-5　十二块布包法

g. 充气定型　包好胶布的球坯，再放入冷模中充气定型，以排除夹层中的空气，增加胶布与球胆，胶布与胶布间的粘着力，充气定型气压为0.39MPa（4kgf/cm²）

现在已出现了以合成纤维线取材的骨架材料。用缠绕方法把线均匀地缠绕在球胆上，为了防止线的脱落，应当加入胶粘剂，使用的缠线材料可以是尼龙线、涤纶线、棉线等。使用合成纤维线要防止线的热收缩性。

h. 包外皮　根据球坯的重量，包上不同厚度的外层胶，胶片应裁成橄榄形状，包外层胶时，要求胶片与胶片间平接，不允许有重叠。对无骨架层胶球包外皮时，胶片的搭头要重叠。外层胶片压延出片厚度为1.0～1.4mm。

现在已出现了用机械包外层胶，就是把胶片吸成二个半球状再包在球坯上。这种方法具有省工省时，质量好，效率高等优点。

1. 硫化　将球坯装填模具后，放入硫化罐内硫化。硫化分三个阶段：第一阶段为预热阶段，时间10分钟，温度在100～110℃；第二阶段为升温阶段，5分钟后升温到115℃；第三阶段为硫化阶段，硫化时间为20分钟。采用这种硫化方法生产的球质量好，但劳动强度大，生

产效率低。单机硫化和四模硫化，均采用蒸汽作内压，能减轻劳动强度，提高劳动生产率，也有助于提高产品质量。目前也有采用混气硫化工艺的。采用蒸汽作内压时，必须吸出球内的冷凝水，以免影响球的重量及球的弹跳性能。

为了球外表的美观，除了靠模具的表面花纹及造型外，还可以采用花纹的转印及喷印工艺，这种花纹转印及喷印，不受模具花纹的限制，调换图案容易，速度快，花纹可以是单色，也可以是多色。

（4）主要质量问题及预防措施　主要质量问题及预防措施如表1-4-6。

表 1-4-6　主要质量问题及预防措施

主要质量问题	预防措施
外皮花纹不清	1. 控制球坯圆周大小 2. 调整外层胶的硫化速度 3. 控制外层胶料的可塑度 4. 降低硫化温度，提高内压 5. 清洗模具
脱　层	1. 保持球胆及胶布清洁，提高胶布粘性 2. 调整胶浆及胶布胶的硫化速度 3. 防止胶布自硫
漏　气	1. 加强球胆的检验 2. 防止内胆破裂 3. 检查气门芯，用不干性润滑剂 4. 防止气针口毛糙

3. 特种橡胶球——网球

（1）　规格及质量要求　根据国家体育运动委员会规定，网球规格如表1-4-7所示。

表 1-4-7　网球规格

产品名称	规格	
	球体直径，mm	重　量，g
毛毡网球	63.5～66.7	56.7～59.47
软网球	65～67	29.5～30.5

球内气压：球体外加80.07N(8.165kgf)，球体陷下深度不超6.7～7.4mm（20℃）

弹性：在2540mm高处落于平整地面上，能弹起1346～1473mm（20℃）。

（2）质量要求

①网球所使用的胶料要具有高弹性，高的定伸应力，较大的硬度及较小的变形。

②外贴的毛毡要求弹性大，强度高，耐磨损，纤维长而有光泽。

③球体要求圆正，厚薄均匀，偏心小。

④温度变化时，球体直径变化要小。

⑤耐冲击，球体变形小。

（3）产品结构及配方举例　网球由橡胶球体和外贴毛毡二部分组成，具有一定的弹性，可作为比赛或练习用。橡胶球体起贮存气体的作用，使网球保持一定的弹性。要求球体胶料有高弹性、高定伸应力和较大硬度，在胶种上一般以选用天然橡胶为主。配合剂方面配用白炭黑、碳酸镁等填充剂，以提高胶料的定伸应力和气密性。采用古马隆树脂、沥青作软化剂，可以增加胶料的粘着性。发气剂使用等摩尔的氯化铵和亚硝酸钠反应生成氮气。防老剂宜选用不变色防老剂SP、4426等。配方举例见表1-4-8。

表 1-4-8 配方举例

胶料配方				毛毡配方	
原料名称	用量	原料名称	用量	原料名称	用量
烟片胶	100	氧化锌	25	羊毛	60
硫黄	4.0	白炭黑	25	尼龙丝	40
促进剂DM	0.8	碳酸钡	30		
促进剂CZ	1.0	碳酸钙	28		
促进剂D	0.2	DOP	0.75		
防老剂SP	1.5	古马隆	1.0		
硬脂酸	1.5	合计	218.75	合计	100

（4）工艺流程简述

①工艺流程示意如图1-4-6所示。

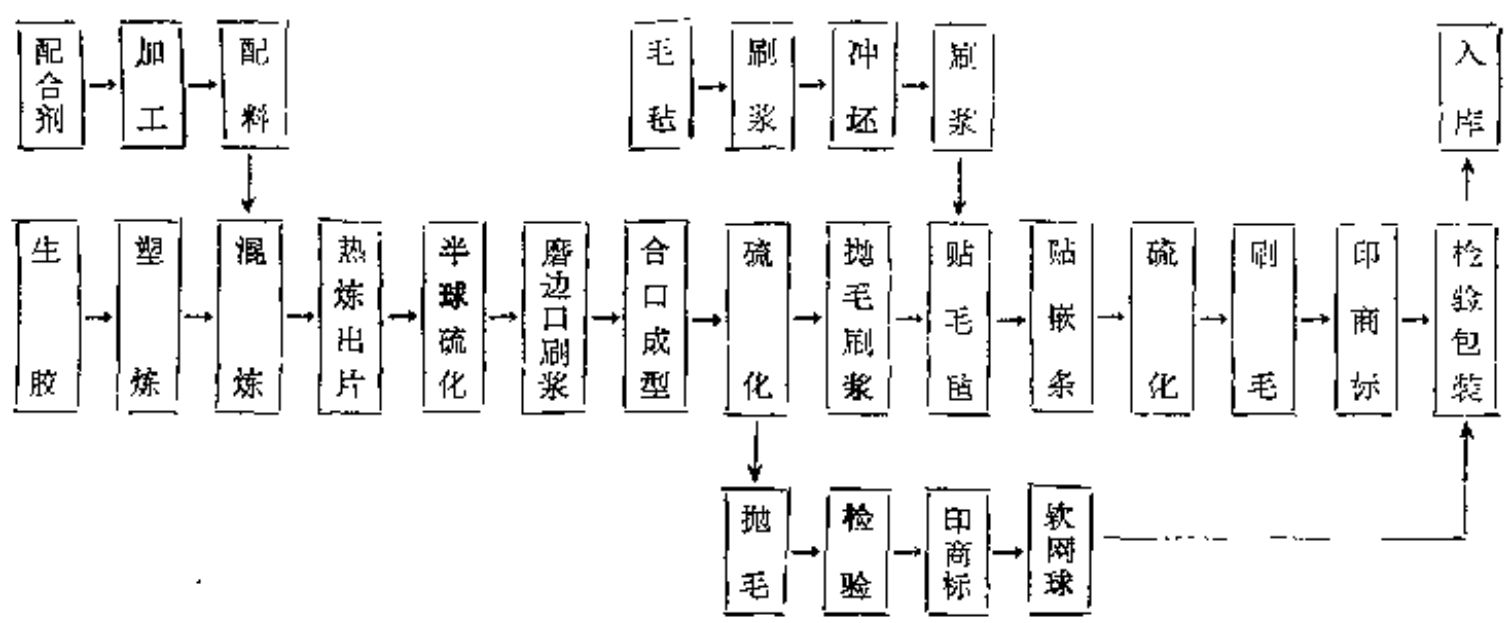


图 1-4-6 网球工艺流程

②工艺简述

a. 炼胶 为了保持球体的高弹性及高定伸，必须控制塑炼胶的可塑度，一般控制在0.30～0.36，塑炼以薄通为主。烟片胶应当剥去外层包胶。混炼按如下加药顺序进行：橡胶→促进剂→氧化锌→软化剂→填充剂→硫黄。硫黄应在粉料吃入三分之二后筛入。全部粉料吃毕后，在1～1.5mm辊距下薄通三次。下片后应使胶料充分冷却。混炼胶可塑度为0.28～0.34。

b. 制球坯 先将混炼胶热炼，划出2.8～3.0mm厚度的胶片。用模型在平板硫化机上硫化成半圆形的球体，将其边口磨毛并刷上胶浆，在半圆形球体内放入发孔剂及少量水，把二个半圆球合口成型，球口要对齐，并在合口处贴上封口胶条，装入模型内进行第二次硫化。硫化分三个阶段；第一阶段在80～100℃下，使发气剂反应；第二阶段升温；第三阶段硫化，硫化后应当采用冷启模。

也可以用一次硫化方法制造球坯，胶料经过压出机，挤出成孤形胶条，再切成胶坯。把胶坯分别套在带吸气的上下模型上，球坯内同时加入发气剂及少量的水，然后加压，使二个半圆球粘合，再将粘合好的生球坯放入模型内进行硫化，一次即可制成毛坯球。此法劳动强度低，质量和生产效率高。

c. 贴毡成型 使用的毛毡要求厚薄均匀、清洁。先在毛毡的表面涂上胶浆，然后冲切成哑铃形状的毡坯，毛坯球也要进行表面抛磨毛糙，并涂上胶浆。将二片哑铃状的毛毡贴

在球体上，在接缝处贴上嵌条胶，再次进行硫化。硫化以热空气加热为好，硫化后用风冷却。

d. 刷毛加工　第三次硫化出来的球坯，进行加热刷毛加工，加热温度在80℃左右，刷毛过程中喷入蒸汽，使毛毡表面蓬松，再打印商标即成成品（软网球不贴毛毡，而在二次硫化后进行抛磨处理即为成品）。

e. 检验包装　对毛毡网球检查外观质量及其重量、弹性。包装分二种，一种为纸盒包装，另一种为铁筒封装。后者要在筒内充0.098MPa（1kgf/cm²）的表压空气，以保持筒内网球的内压。

（5）主要质量问题及预防措施　主要质量问题及预防措施见表1-4-9。

表 1-4-9　主要质量问题及预防措施

主要质量问题	预防措施	主要质量问题	预防措施
合口缝不牢	1. 边口磨毛要平整，刷浆均匀 2. 边口粉尘去净，不能沾有其它东西 3. 胶浆干后才可以粘合，粘合要整齐 4. 提高胶浆的粘着力	毛毡起壳	1. 球坯抛毛要均匀平整 2. 球面、毛毡保持清洁、无粉尘 3. 刷浆均匀，浆干后再粘合
重量不准	加强半成品球重量的检查	漏气	1. 防止垃圾、砂子、杂质混入胶料 2. 加强球坯检查 3. 防止发气剂混入胶料中 4. 控制原材料的水分含量

4. 玩具皮球

（1）分类、规格及质量要求　玩具皮球是一种儿童喜爱的玩具。它是中空的橡胶模压制品，有良好的弹跳性能，不吸水，容易清洗。常见品种可以分为下列六类。

①普通皮球　各种规格的白色和有色皮球。

②刻花皮球　表面有凹凸花纹图案的皮球。

③彩色皮球　表面涂有各种色彩和图案的皮球。

④植绒皮球　表面利用静电效应植上毛绒短纤维的皮球。

⑤海绵绒面皮球　表面粘贴海绵薄片的皮球。

⑥实心海绵球　用海绵胶料生产的一种永不瘪气的皮球。

玩具皮球的规格　见表1-4-10。

表 1-4-10　玩具皮球的规格

产品名称	规格		产品名称	规格	
	直径，mm	重量，g		直径，mm	重量，g
三号皮球	51±2	26±2	102mm皮球	102±4	110±10
二号皮球	63±3	42±2	127mm皮球	127±6	170±10
大号皮球	76±4	65±3	152mm皮球	152±7	240±10
89mm皮球	89±4	95±4			

玩具皮球要求球体圆正，有弹性，手感柔软。

（2）结构　玩具皮球是一种用模型硫化的中空橡胶制品。它具有一定的气压和良好的弹跳性能。皮球由球体和球芯组成。见图1-4-7。球体起贮气作用，要求有良好的气密性。球芯

是供充气之使用。

（3）配方举例

①胶种　配方设计时，首先考虑要有良好的气密性和良好的弹跳性能。选用胶种以天然橡胶为主，含胶率应根据皮球的规格和大小确定，规格越大含胶率应相应提高。

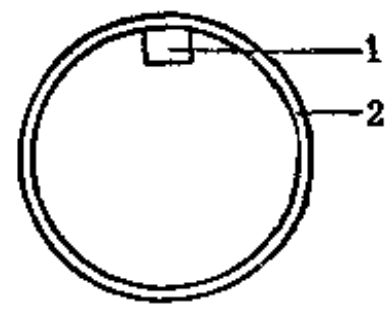


图 1-4-7　玩具皮球结构图

②填充剂　为提高皮球的气密性，球体胶以选用片状结晶的填充剂为宜，如碳酸钙、云母粉、白炭黑等。

③增粘剂　宜选用松香、古马隆树脂以增加胶料粘性，改善其加工性能。

④软化剂　选用不含或少含石蜡烃的软化剂。

⑤发气剂　一般采用等摩尔的氯化铵和亚硝酸钠作发气剂，制成片剂或水剂，在皮球合口成型时加入球体内，硫化时，发气剂反应生成氮气，使皮球具有一定的内压。

⑥表面涂料　儿童玩耍时，经常会用嘴去舔皮球，因此要求选用的表面涂料应无毒无味。其伸长和收缩要与球体胶相似。

配方举例　见表1-4-11。

表 1-4-11　玩具皮球配方举例

原材料名称	球体胶	吋球胶	球芯胶	原材料名称	球体胶	吋球胶	球芯胶
烟片胶	100.00	100.00	100.00	黑油膏			10.0
硫黄	4.00	4.00	3.00	古马隆树脂	10.0	5.0	
促进剂DM	0.5	0.6	0.1	松香	0.5	0.5	0.5
促进剂D	0.2	0.12	0.05	碳酸钙	225.0	130.0	10.0
硬脂酸	1.5	1.5	1.0	碳酸镁	15.0	10.0	
氧化锌	5.0	5.0	10.0	白炭黑		10.0	
立德粉	30.0	8.0		机油	5.0	5.0	
白油膏	8.0	8.0		合计	404.7	287.72	134.65

（4）工艺过程简述

①工艺流程见图1-4-8。

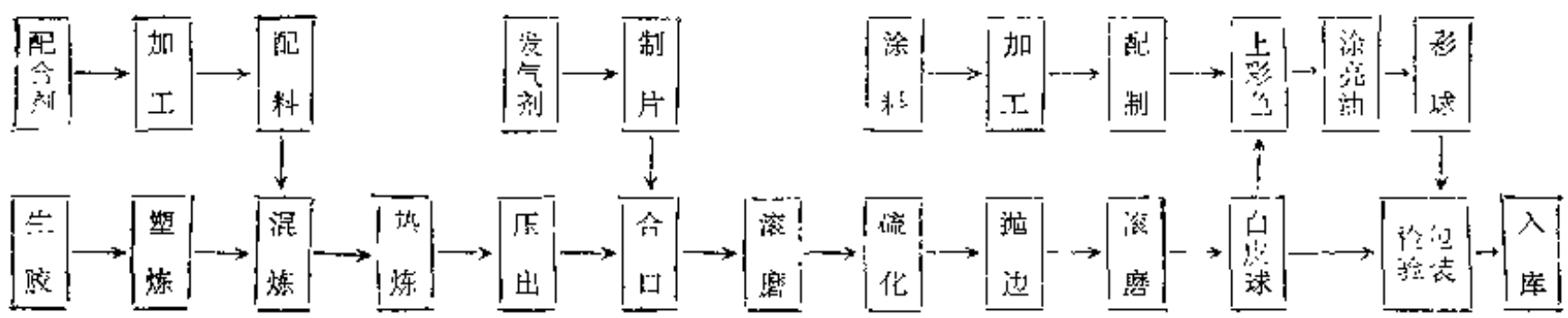


图 1-4-8　玩具皮球工艺流程

②工艺简述

a. 炼胶　用薄通法塑炼生胶，可塑度控制在0.36～0.40。混炼加药顺序为：橡胶→细料→增粘剂→氧化锌→白油膏→填充剂→硫黄。硫黄应在粉料吃入三分之二时加入，全部粉料吃毕后，再在1～1.5mm辊距下薄通三次，下片后胶料要充分冷却，可塑度为0.30～0.36。

b. 压出　选用φ115～150可调速压出机。机温控制：机身45～50℃，机头75～80℃，口

型85～95℃。喂料速度应根据产品规格进行调节，要求连续而不间断，速度均匀。压出胶条按产品要求进行切断，整齐排列在输送带上。胶料热炼时要充分，返回胶搭配均匀，否则将影响压出胶坯的质量。

c. 合口成型　可供使用的合口成型设备有螺杆合口机、液压合口机和连续合口机等，都是通过加压来完成合口成型的。

螺杆合口机就是上下各装一爿的模型，把压出后切断的胶坯粘上球芯，加入发气剂及少量水，将其分别套在带有吸气的上下爿模型上，通过螺杆的压力，使二个半爿的球坯粘合，去除边胶即成扁圆形的生坯球。

液压式合口机安全可靠。连续式合口机，就是把压出的圆形胶管从中间对剖，送入二个滚轮上各装有多个模型的合口机内，通过二个滚轮的相对滚动进行合口成型。这种合口机安全可靠，连续生产，效率高。

d. 硫化　生坯球先进行滚磨，使合口边缘呈圆形，并加入适量隔离剂，便于启模。生坯球装入铸铁模型内，送硫化罐进行硫化。也可使用多模平板式硫化机、隧道式硫化机。硫化罐硫化分三个阶段：第一阶段为发气剂反应阶段，球体内产生强大的压力，使球坯充满模腔，这一阶段一般在80～100℃内加热10～15分钟；第二阶段为升温阶段，时间5分钟，温度慢慢升到148℃；第三阶段为硫化阶段，时间20分钟。硫化后经冷却启模，即得毛坯玩具皮球。

e. 抛边与滚磨　毛坯球上有硫化模的接缝边，需先用砂轮将其突出部位磨平，然后放入滚磨内把整个球面磨光，即得白色玩具皮球，如胶料中加入颜料即为有色玩具皮球。

f. 涂彩　白色玩具皮球在其表面均匀地染上底色，然后可以喷印上各种图案花纹，或划上各种几何线条，再在其表面均匀地涂上亮光油，置于25～30℃通风防尘的干燥室内自然干燥24小时，使亮光油结膜，即成彩色玩具皮球。

将白色皮球表面涂上胶浆，置于静电场中植上短绒纤维，即成植绒玩具皮球。

表面涂亮光油的加工，以手工操作为多，现已出现了静电喷涂工艺，可以大大减轻劳动强度，提高生产效率，节省生产场地。

（5）主要质量问题和预防措施　玩具皮球的主要质量问题和预防措施见表1-4-12。

表 1-4-12　玩具皮球主要质量问题及预防措施

主要质量问题	预防措施	主要质量问题	预防措施
合口缝内缩	1. 提高胶料可塑性 2. 降低合口时胶坯温度 3. 调整合口模口型	合口缝处裂纹	1. 降低胶料可塑度 2. 合口模具的口要光滑 3. 控制好生坯球的滚磨时间 4. 调节合口模具的口型
厚薄不匀	1. 控制胶料可塑度 2. 改善套胶坯方法 3. 调节吸气速度 4. 抛磨要适当	漏气	1. 保持胶料清洁 2. 防止发气剂混入胶料中 3. 控制原材料的含水量
		曲坏	1. 调节发气时间 2. 控制生坯球的大小

（二）球胆

1. 规格及质量标准

球胆是各种皮革球、合成革球、橡胶球类的主要配件，充气后作各种球类的骨架。

球胆的品种从胶种来分有胶乳球胆、天然橡胶球胆，合成橡胶球胆。合成橡胶球胆主要以丁基橡胶及卤化丁基橡胶为原料。丁基橡胶球胆是我国近年来开发的新品种，由于气密性优异，因而有取代胶乳球胆和天然橡胶球胆的趋势。

球胆的配件——气门嘴的品种有直通管式、小孔自封式、大孔自封式、管式自封式和金属活塞自封式。直通管式气门嘴球胆是最老的品种，目前已为自封式气门嘴所取代。国内外通常使用的是小孔自封式，但也有一些国家使用大孔自封式或其它自封式气门嘴。

球胆规格按直径尺寸来分有2，3，4，5，7五种型号，见表1-4-13，其性能指标见表1-4-14。

表 1-4-13 球胆规格

球胆编号	圆周直径 mm	重量 g	球胆编号	圆周直径 mm	重量 g
2	120	48～52	5	185	87～98
3	144	61～66	7	204	115～125
4	163	71～78			

表 1-4-14 球胆胶料物理机械性能指标

项目	拉伸强度 MPa(kgf/cm²)	扯断伸长率 %	永久变形 %	老化后性能保持率 70℃×72h	回弹率 %
天然橡胶	≥15.6(160)	≥600	≤35	≥0.85	≥40
丁基橡胶	≥5.9(60)	≥450	≤60	≥0.85	≥20

主要质量指标如下。

（1）不圆率　充气到规定圆度，任取三点，圆周长度误差不超过5%。

（2）漏气　①不允许有胆身由于垃圾、杂质、气泡等造成的漏气；②不允许有因与球胆配套的气嘴、气嘴芯而造成的漏气。

2．技术要求

（1）球胆胶料要求气密性好，变形小，伸长率大，回弹性适中。为此在设计配方时，含胶率不宜过低。丁基橡胶由于透气性极小，因而在设计球胆配方时应优先考虑。

（2）球胆胶料要求粘性好，韧性大，以利粘贴成型；胶片不能有气泡。因此胶种要选用自粘性较好、与骨架材料互粘性也较好的天然橡胶为主体，工艺操作上要保证球胆胶片没有气泡。

（3）球胆要圆正，因此在模具结构设计上必须认真考虑。在工艺操作上也要保证球胆的圆度。

3．产品结构及配方举例

球胆由四片胶片通过粘贴上气门嘴、气门芯、（见图1-4-9和图1-4-10），经成型（见图1-4-11）模压而成，或以铝质模型浸渍硫化胶乳而成。

球胆是薄型制品，因而对原材料的要求较高，橡胶通常选用清洁无杂质的1号烟片胶。为增加胶料柔软性，降低其成本，可适当掺用顺丁橡胶、丁苯橡胶。要提高其气密性能可采用丁

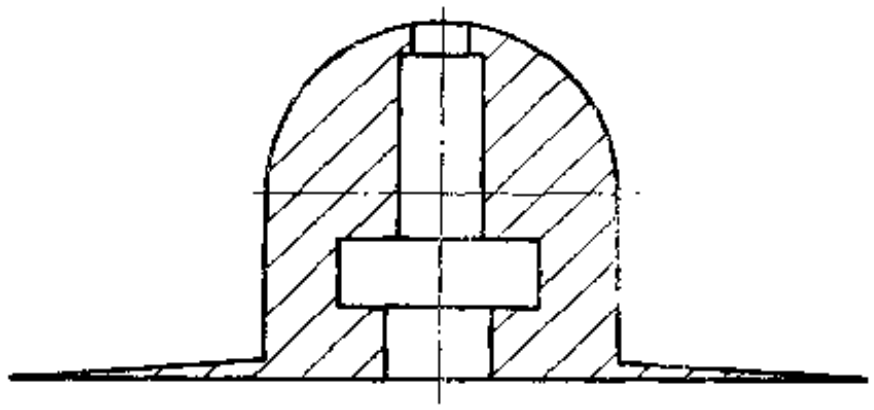


图 1-4-9 气门嘴结构

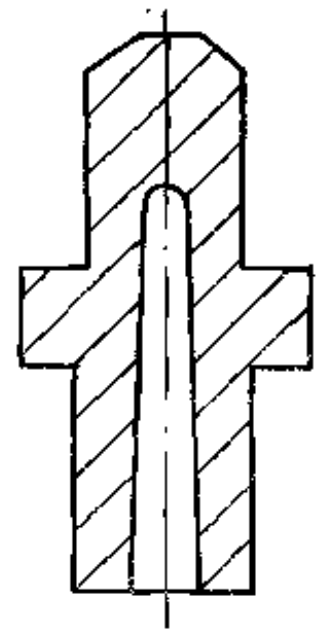


图 1-4-10 气门芯结构

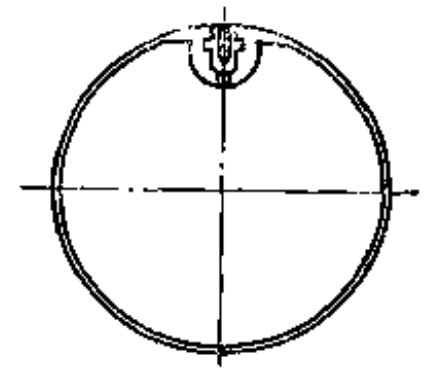


图 1-4-11 球胆成型图

基橡胶，含胶率一般在50～60%。对吸湿性强的配合剂需经干燥、粉碎、过筛等加工处理。所有胶料需经过过滤，除去垃圾杂质，球胆胶料配方举例见表1-4-15。

表 1-4-15 球胆胶料配方

原材料	球胆	大气嘴	小气嘴	原材料	球胆	大气嘴	小气嘴
1号烟片胶	100	100	100	白蜡		1.5～2	1～1.5
硫黄	2	1～1.5	2～2.2	硬脂酸	1.5	1～1.2	1～1.5
促进剂CZ	0.5～0.7			古马隆	2～5	1～1.5	5～8
促进剂TMTD		0.3～0.5		氧化锌	5	5～8	10～15
促进剂DM	0.6～1	2～2.5	1.5～2	碳酸镁	20		
促进剂D	0.2～0.3		0.8～1	碳酸钙	50	50～60	
防老剂SP	1.5			白炭黑(沉淀法)		10～15	15～20
防老剂MB		1～1.5	1～1.5	水杨酸	0～0.3	0.2～0.4	
防老剂264		0.5～1	1～1.5	高耐磨炉黑			1～2

4. 工艺过程简述

（1）工艺流程　球胆的一般工艺流程如图1-4-12。

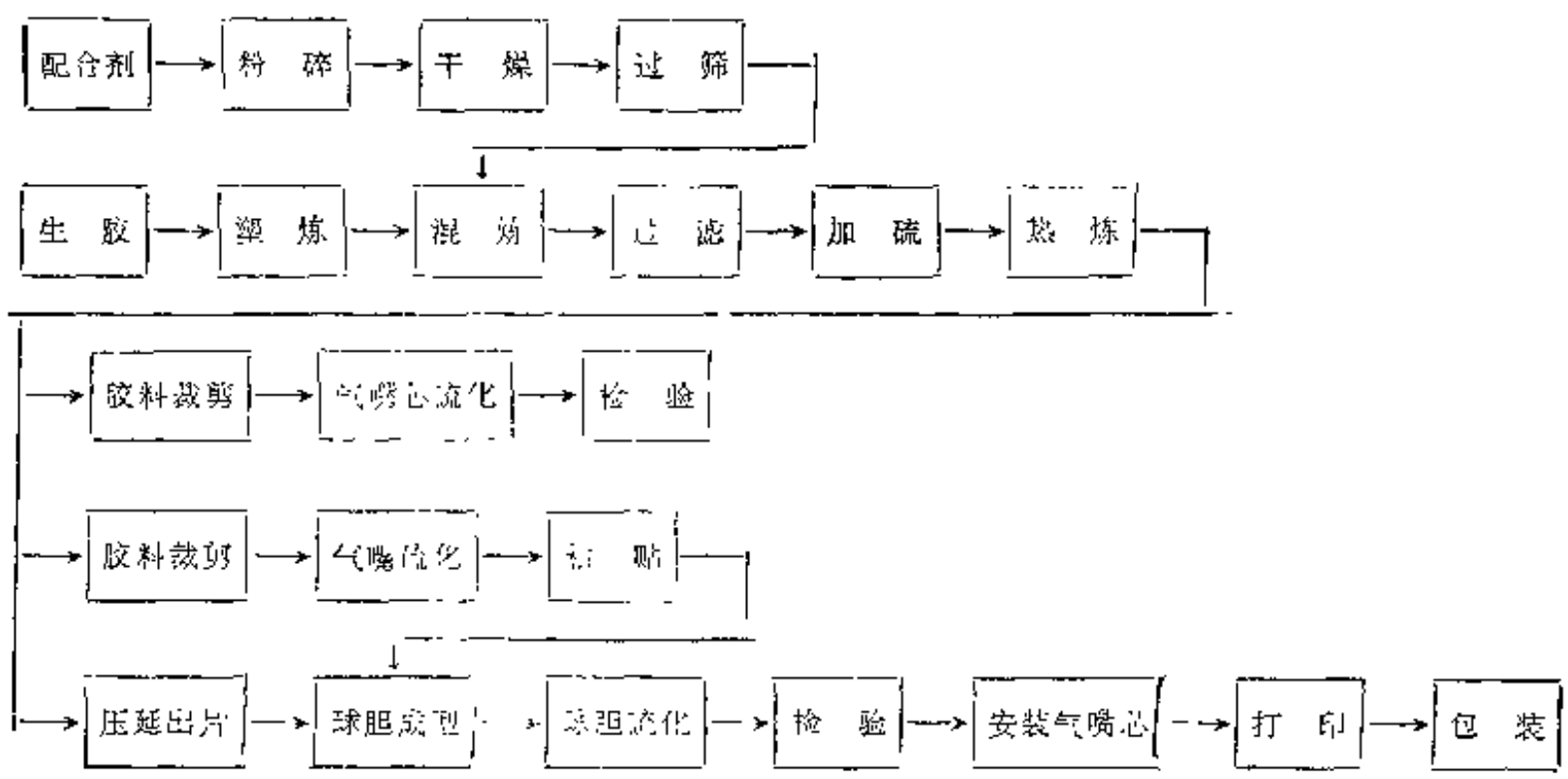


图 1-4-12 球胆的一般工艺流程

（2）工艺简述　球胆是薄型橡胶制品，对重量控制的要求较为严格。要求胶料特别清洁，一般质量较差，杂质较多的低级橡胶均不适用。如生胶在运输过程中表面粘附杂质较多，则需清刷或剥除包皮层后再用。对其它原材料的要求也较高，吸湿性较强的配合剂需经粉碎、干燥、过筛等加工处理。混炼胶料需经过滤，除去杂质以保证胶料清洁。在生产过程中保持工作场地的清洁卫生也是保证球胆质量的很主要条件，必须给以高度重视。为了使胶料热炼方便，控制胶料质量均匀性及减少热炼时间，因而在胶料热炼时须加入适量（一般为15～20%）的返回胶。胶片压延采用三辊压延机或压出机和三辊压延机联合使用。压延机辊温控制为：上辊90±5℃；中辊85±5℃；下辊尽可能冷却；机头控制60～70℃；机身控制在35～40℃。为掌握球胆重量，保证球胆质量。球胆胶片的厚度必须均匀，表面光洁，边缘平整，不允许有气泡杂质存在。压延胶片厚度的规格尺寸见表1-4-16。

表 1-4-16　球胆胶片规格

球胆规格	胶片规格		
	长度,cm	宽度,cm	厚度,mm
7号	31.5±0.5	16±0.5	65±2
5号	28±0.5	14.5±0.5	55±2
4号	25±0.5	13.5±0.5	55±2
3号	25±0.5	13.5±0.5	55±2
2号	20.5±0.5	12.5±0.5	55±2

球胆的压片成型工艺方法通常有二种：一种是用钢丝弓将四块胶片在压片机上热压成型，再在每两片胶片连接粘合处粘上四条胶条、气嘴及底；另一种由弓型模热压成型，以减少粘贴四条胶条、气嘴及底等三道工序，既提高劳动生产率，又提高产品质量，并可减少苯、二甲苯、汽油等橡胶溶剂的用量。除了小批量特殊规格球胆外，一般不采用前一种方法。成型前须将胶片表面的隔离粉拍净，以提高胶片之间的粘合，保证球胆气密性。由于球胆是薄型橡胶制品，成型半成品时，为了防止气嘴压坏胆身，影响产品质量，成型后的停放时间不宜过长，一般控制半小时左右。

硫化操作使用三种设备。一种是硫化罐，将成型球胆平摊轻放在铝盘内，再将铝盘放进硫化罐硫化，先以29N（3.0kgf）压缩空气加压，以0.405MPa间接蒸汽硫化15分钟后释压，再以0.405MPa直接蒸汽硫化10分钟。为防止半成品变形，半成品在铝盘内不宜堆放过多。另一种采用模型硫化，将半成品球胆装入模型内，以压缩空气为内压，将模型放进硫化罐内硫化。以0.405MPa硫化10分钟，硫化后再将模型取出浸水冷却降温至40℃左右，再启模取出球胆。第二种是采用两个半模组成的个体硫化机。采用蒸汽内压硫化，充入适量压缩空气，使球胆胶坯呈一定规格放入个体硫化机的下模，盖上上模。硫化时间一般为4～5分钟，释压后打开上模，取出球胆。采用前二种方法，因操作麻烦，劳动强度高，劳动生产率低，除了特殊规格外，一般都不使用。第三种是个体硫化机硫化，因其操作方便，劳动强度低，产品质量好，所以应用最多。此法在操作中要做到一轻——合模要轻；二准——成型球胆充气量要准，装入模型要准；三快——盖模快、加压快、开气快。

5．主要质量问题及预防措施

球胆最常发生的质量问题及预防措施见表1-4-17。

6．球胆生产的发展趋势

表 1-4-17 球胆常见的质量问题及预防措施

主要质量问题	分析原因	预防措施
气泡	1. 原材料水分过多 2. 热炼胶料脱辊	原材料烘干加工处理 适当降低热炼机辊温
圆度不圆	1. 胶片厚薄不匀 2. 模型温度过高 3. 硫化不足	加强压延机辊距和胶片检查 加快硫化操作或增加模型冷却时间 适当增加硫化时间
漏气砂眼	1. 原材料杂质过多 2. 边角料保管不严混有杂质 3. 粘贴气嘴底片不牢	原材料粉碎过筛处理，胶料采取滤胶 严格各工序胶料的保管 粘贴气嘴底片时，涂溶剂应使胆身擦毛以增加粘合力加压粘合时间不宜过短
脱筋	1. 胶料过硬 2. 隔离剂过多过潮 3. 模型平整度不均匀 4. 成型压力不足，时间过短	适当提高胶料可塑度 隔离剂烘干，成型前拍净胶片隔离剂 对不合格的模型进行整饰 适当增加成型压力及加压时间

球胆是各种皮革球、合成革球、胶制球的重要配件，用来贮气。各种球类的质量主要取决于球胆质量。胶球质量除要求外观色泽鲜艳，图案花纹新颖外，还要求有良好的气密性及符合要求的回弹性，这在很大程度上取决于球胆的质量。又因球胆是薄型橡胶制品，因而加工工艺要求比较严格。胶种的选择是球胆质量的主要保证，生产工作场地、环境清洁也是保证球胆质量的重要因素。一般采用天然橡胶，因其具有良好的回弹性及适宜的气密性、自粘性及较良好的互粘性，这对加工工艺是较理想的。随着合成橡胶的品种不断发展，一些合成橡胶的某一方面性能大大高于天然橡胶。例如，为提高球胆的气密性，应使用丁基橡胶以保持较长时间的充气贮气功能。70年代起国外先后以丁基橡胶为主体材料制成球胆，并获得成功。美国、日本、意大利等国目前基本上已用丁基橡胶取代天然橡胶，但丁基橡胶加工性能困难，机械强度较低，故对机械设备提出了较高的要求。通常采用炭黑补强，制成黑色球胆料，丁基橡胶球胆在彩色球类中是良好的配件，但在白色球类中却不适用，它在一定程度上会影响球类外层的白度，甚至变色，这是使用丁基橡胶球胆时必须认真考虑的。我国近年来已采用丁基橡胶制成球胆，发展趋势甚为迅速。除了采用纯丁基橡胶外，也可采用氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶为主体，其气密性同样良好，而加工工艺比丁基橡胶好，价格也较为便宜，我国已制成浅色的丁基橡胶球胆，适用于各种颜色品种的球类。

（胡妙林）

二、乒乓球拍粒型胶面与海绵

乒乓球拍是乒乓球运动主要器材之一，一般是由粒型胶面（以下简称胶面）、海绵和底板粘合面成的复合体。也有由胶面与底板直接粘合而成的。

乒乓球拍有直握拍和横握拍两种。直握拍在底板的一面贴有胶面；横握拍在底板的两面都贴有胶面。直握拍又分为正胶拍和反胶拍。胶面颗粒向外贴在底板上的称正胶拍；胶面颗粒向里贴在底板上的称反胶拍。横握拍又分为正胶拍、反胶拍和混合拍。正胶拍和反胶拍上的胶面贴法与直握拍一样；混合拍上胶面的贴法是颗粒一面向外，一面向里。

乒乓球拍按照乒乓球竞赛规则规定，胶面连同胶粘剂的厚度不得超过 2mm；胶面与海

绵连同胶粘剂的总厚度不得超过4mm。1985年4月国际乒乓球联合代表会议通过从1986年7月1日起，公开比赛所用乒乓球拍覆盖物应一面红色、另一面黑色。

现代乒乓球运动讲究快速、准确、有力、旋转与多变。这种技术程度的高低，虽然主要取决于运动员的水平高低，但与乒乓球拍，尤其与胶面和海绵的性能密切相关。乒乓球运动史说明，乒乓球拍的改进，特别是胶面与海绵的性能改进，促进了乒乓球技艺的发展。

（一）粒型胶面与海绵的作用

胶面与海绵在打乒乓球中的作用，随着打法而异。目前我国和世界乒坛的乒乓球打法，根据技术特点、战术方法及胶面与海绵的性能，初步可概括为以下四类八种：① 快攻类型，有左推右攻和两面攻两种打法；②快攻结合弧圈类型，有直拍快攻结合弧圈和横拍快攻结合弧圈两种打法；③弧套结合快攻类型，有直拍弧圈结合快攻和横拍弧圈结合快攻两种打法；④削球类型，有直拍削球和横拍削球两种打法。这些打法的特点，归纳起来是："快速、旋转、准确、凶狠与多变"。然而，无论哪一种打法，胶面都是球拍与球直接接触面，运动员在击球时手腕和小臂动作的加力是通过这个面传递给球的，要求力的传递不丢失，以达到球的旋转、多变之目的；海绵是延长球拍与球的作用时间，把相互作用的能量转化为本身的弹性势能，然后再作用到球上，使球获得能量后加速飞回，以达到控制球、增加球速之目的。

一般，为了发挥胶面在打球中的作用，可将正胶面颗粒顶部制有花纹或使反胶面表面带有粘性，以增加与球的摩擦作用。

为了发挥海绵在打球中的作用，可将海绵制成以闭孔为主的结构。海绵每个闭孔都是橡胶薄膜将气体包在其中形成的气泡。气泡受力压缩，泡内气体产生弹性，进而构成了总体弹性。气泡受力压缩，孔壁变形，外力消失，变形恢复。变形恢复速度与孔壁胶料的弹性模量和滞后损失有关。如果孔壁胶料的弹性模量为一定值，海绵起发率不断增加时，孔壁会不断减薄，变形恢复力也会不断减小，当这种变化达到某一程度后，海绵气体弹性反而显示不出来，使海绵变得软而缺乏弹性。假设孔壁胶料的弹性模量为一定值，海绵起发率不断降低时，孔壁会不断增厚，变形恢复力也会不断增大，这种情况达到某一程度后，海绵也会缺乏气体弹性，使海绵变得僵硬，球一碰就飞，起不到控制球的作用。此外，海绵在上万次球的冲击作用下，要求弹性不消失，从而要求海绵的应力松弛性能也要好。

总之，由于球拍与球的相互碰撞、摩擦，胶面与海绵都会发生变形，甚至底板和球也会变形，这都将导致能量损失。

（二）粒型胶面

随着乒乓球技术不断地发展，对胶面使用性能要求愈来愈高，品种也不断增多。

1．胶面分类及用途

胶面品种一般分为两类，即反胶面类和正胶面类。前者的胶面颗粒向里粘在乒乓球拍上，使用的是平面；后者的胶面颗粒向外粘在乒乓球拍上，使用的是颗粒。

胶面按颗粒结构和使用性能又可进一步细分，属于反胶面类型的有反胶面、硬防弧圈胶面、软防弧圈胶面和削（守）球胶面；属于正胶面类型的有正胶面、生胶面和长颗粒胶面（俗称长胶）。这些胶面的特点和用途如下。

（1）反胶面类型

①反胶面　特点是弹性好，速度快，表面粘性好，摩擦力强，既能发挥速度又能产生强烈的旋转球。适于供弧圈球或快攻结合弧圈球打法的选手使用。

②硬防弧圈胶面　特点是弹性和表面摩擦力小，防弧圈性能好，回球下沉，发球、搓球无旋转，顶重板球可加转，配合反胶面的使用。用于换板多变球效果极佳，适于削球或攻守结合打法的选手使用。

③软防弧圈胶面　特点是表面摩擦力小，弹性适中，柔软无声响，对弧圈球敏感小，回球下沉，发球、搓球无旋转，顶重板球可加转，对强烈旋转的弧圈球具有防御作用，配合反胶面使用搞换板多变球效果更佳。适于削球或攻守结合打法的选手使用。

④削（守）球胶面　特点是表面粘性好，摩擦力强，弹性、硬度适中，易掌搓，削球旋转性强。适于攻守结合以守为主打法的选手使用。

（2）正胶面类型

①正胶面　特点是弹性好，易掌搓，摩擦力较强，能制造旋转球，耐用。适于两面攻或左推右攻打法的选手使用。

②生胶面　特点是弹性好，摩擦力大，有旋转，好掌握，有一定的下沉性，发球、搓球有旋转。适于左推右攻或两面攻打法的选手使用，也适于横拍快攻或反手快拨打法的选手使用。

③长颗粒胶面（长胶）　特点是韧性强，结构特殊，发球、搓球和接发球无旋转，借力球旋转性强，接弧圈球有意想不到的下旋，并能主动制造一些旋转球，较易掌握。适于配合反胶面搞多变旋转球、富于战术变化打法的选手使用。

2．胶面颗粒结构要求

胶面的使用性能除受原料、配方、工艺影响之外，还取决于颗粒结构。胶面一般要求颗粒分布均匀；颗粒密度不少于10个颗粒/cm^2，也不得多于50个颗粒/cm^2；反胶面颗粒要稍高、稍稀，表面有粘性；正胶面颗粒要稍矮、稍密，颗粒顶端有花纹。

3．胶面眼板模具设计

胶面是用专用模具制造的。模具由眼板和上、下盖板组成。由于胶面种类不同，所用模具亦异。反胶面模具，眼板孔眼多为直形、商标在上盖板上，下盖板为光板。上盖板需要经过研磨、喷砂、镀铬等加工。正胶面的模具，眼板孔眼多为塔形，商标在眼板上，上、下盖板为光板。

模具要求是眼板孔眼内无毛刺，胶面颗粒易出模；商标板要清晰、完整、无缺陷。

胶面模具可以制成单片、双片或多片，取决于硫化设备。胶面单片眼板模具的设计图见图1-4-13；模具尺寸见表1-4-18。

4．胶面配方设计

胶面胶料总的要求是富有弹性、适宜的硬度和一定的耐老化性能。其中反胶面的胶料要求硬度适中，弹性大，滞后损失小；正胶面的胶料要求硬度较大，弹性适中。前者含胶率以85%以上为宜；后者以60～70%为宜。特殊胶面的含胶率要特殊设计。

在配方中，原材料一般选用弹性好的天然橡胶；硫化剂选用硫黄；促进剂多选用促进剂M、DM、D、TT和CZ等，或采取并用；防老剂选用不变色的酚类防老剂；补强填充剂多选用碳酸钙、白炭黑；透明胶面要选用与天然橡胶折射率相近的配合剂。

配方设计时，要确保胶料的硫化程度和在加工过程中的安全性。胶面配方举例见表1-4-19。

5．胶面制造工艺

胶面属于薄型橡胶制品，要求厚度均匀，颗粒饱满，花纹清晰，颜色为黑色或红色且不

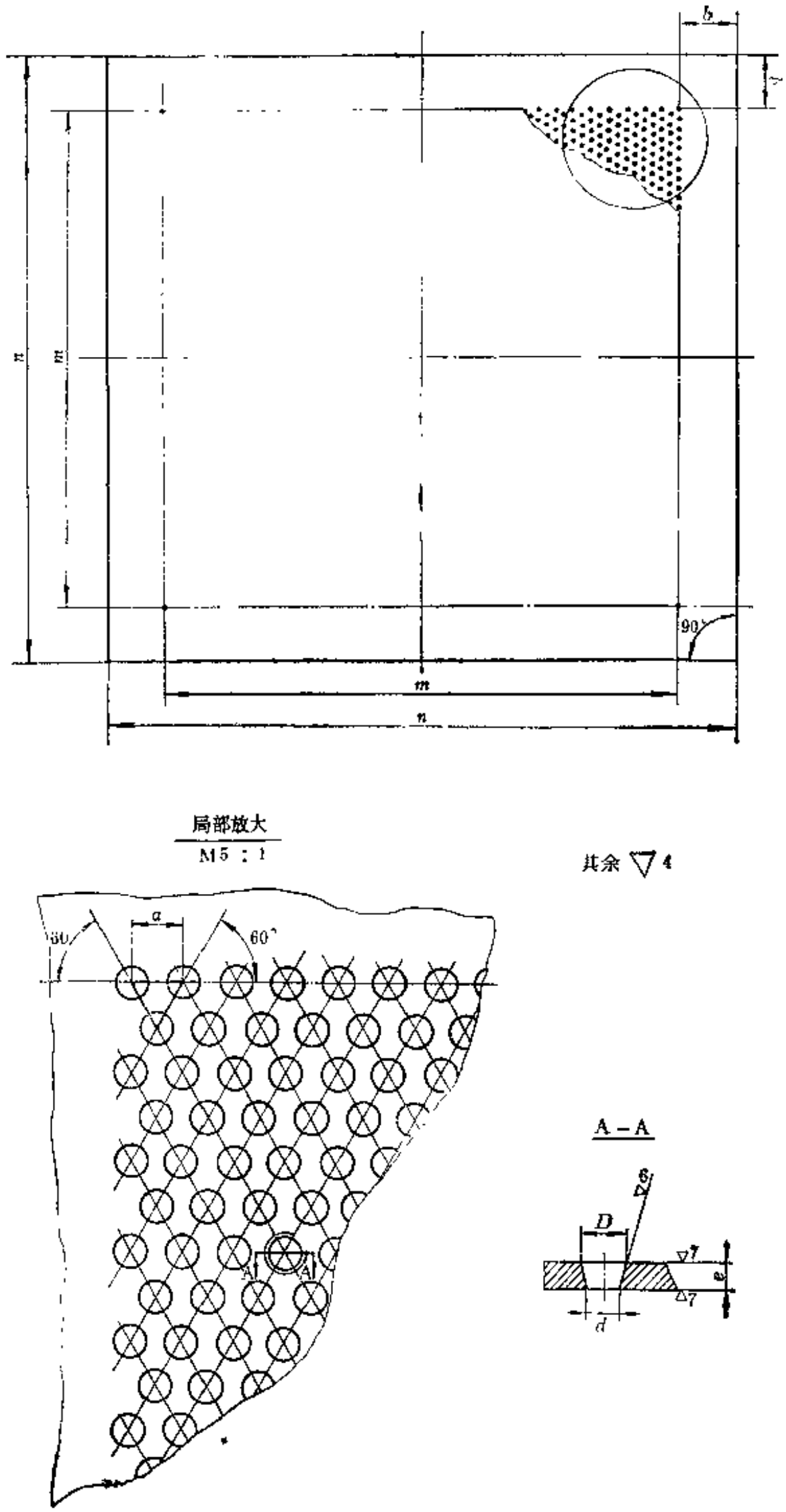


图 1-4-13 胶面单片限板模具设计图

表 1-4-18 胶面单片眼板模具尺寸 单位：mm

名称	粒径 D	粒径 d	粒高 e	粒距 a	边孔距 b	板长度 m	板宽度 n
反胶面（包括削球胶面）	1.1～2.1	1.1～2.1	0.6～1.2	1.9～2.9	18～20	200	220
防弧圈胶面（包括硬、软）	1.1～2.1	1.1～2.1	0.3～1.1	2.2～3.2	18～20	200	220
正胶面（包括生胶面）	1.7～2.7	1.3～2.3	0.5～1.1	2.1～3.1	15～18	200	200
长颗粒胶面	1.1～2.1	1.1～2.1	1.2～1.7	2.3～3.3	18～20	200	220

表 1-4-19 胶面配方举例

原材料名称	正胶面	反胶面	原材料名称	正胶面	反胶面
天然橡胶	100.00	100.00	氧化锌	10.00	—
硫黄	1.50	1.50	碳酸锌	—	2.50
促进剂M	0.90	0.90	碳酸镁	5.00	—
促进剂DM	0.20	0.50	碳酸钙	30.00	—
促进剂D	0.40	0.20	钙基脂	2.00	—
防老剂264	1.00	—	颜料	适量	适量
防老剂MB	0.50	0.50			
硬脂酸	2.00	0.50	合计	153.50	106.00

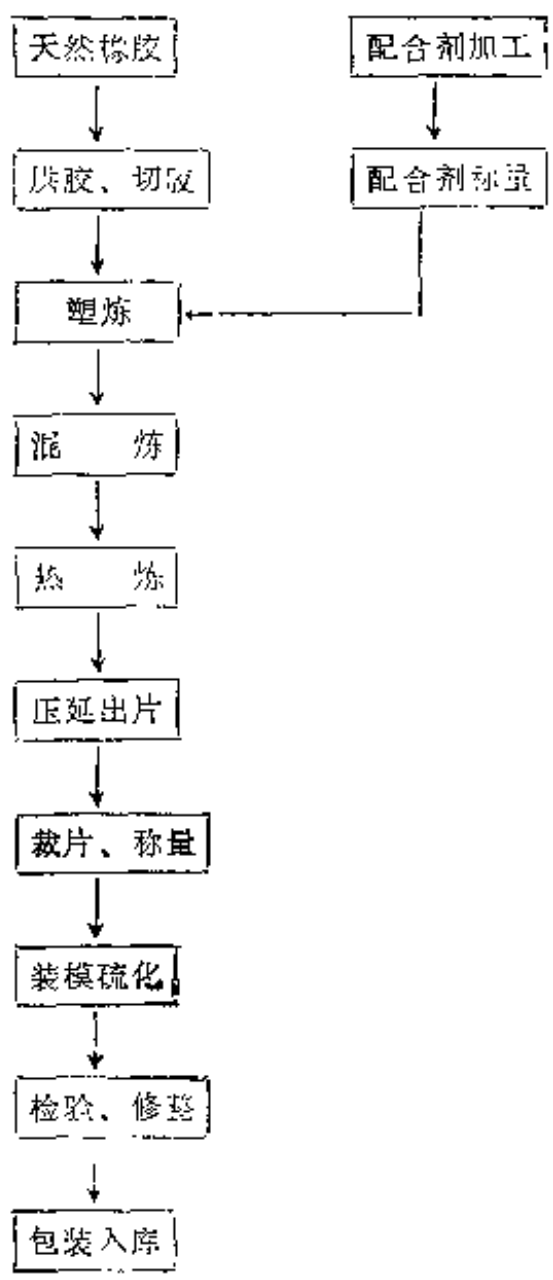


图 1-4-14 胶面制造工艺流程

反光。因此，工艺要求相当严格。

（1）胶面制造工艺流程 胶面制造工艺流程如图1-4-14。

（2）工艺注意事项

①生胶及配合剂按原材料检验标准进行检验，合格后使用。

②混炼时，配合剂要分散均匀，防止积聚成粉点。

③压延出片时，根据胶面种类控制出片厚度，一般为0.7～0.95mm。

④裁片时，不但要控制出片尺寸，还要控制其重量。由于模具眼板孔眼大小或分布密度不同，出片重量亦异。单片模具眼板孔眼为直形时其用胶量按式1-4-1计算：

$$G=n\pi R^2H_1d+SH_2d+K \qquad (1\text{-}4\text{-}1)$$

式中 G——半成品胶片用胶量，g；

n——眼板孔眼个数；

π——圆周率，取3.14；

R——眼板孔眼半径，cm；

H_1——眼板厚度，cm；

d——胶料密度，g/cm³；

H_2——胶面底皮厚度，cm；

S——胶面底皮面积，cm^2；

K——余胶量，一般为2～4g。

单片模具眼板孔眼为塔形时其用胶量按式（1-4-2）计算：

$$G=\frac{1}{3}n\pi H_1(R^2+r^2+Rr)d+SH_2d+K \qquad (1\text{-}4\text{-}2)$$

式中 G——半成品胶片用胶量，g；

n——塔形孔眼个数；

π——圆周率，取3.14；

R——塔形孔眼大端圆半径，cm；

r——塔形孔眼小端圆半径，cm；

d——胶料密度，g/cm^3；

H_2——胶面底皮厚度，cm；

S——胶面底皮面积，cm^2；

K——余胶量，一般取2～4g。

半成品的尺寸和重量一定要搭配得当。

⑤ 硫化时，眼板和上下盖板要对齐，防止压偏、压坏模具，启模时不要撕坏胶面。

⑥ 胶料和半成品在加工过程中要保持清洁。

（3）胶面的质量问题和预防措施 胶面在生产中经常出现的质量问题及预防措施见表1-4-20。

表 1-4-20 胶面的质量问题及预防措施

质量缺陷	产生原因	预防措施
杂质	胶料乱放保洁不好	胶料严禁乱放，存放时用布或塑料盖紧，清除开炼机辊缝、档板，料盘中的异物
花脸	商标板脏，颜色分散不均匀	定期清洗商标板，按工艺要求加强混炼操作
气泡	硫化不足，胶料混入异物，原材料水分含量过大	采用自控装置稳定气压，严格掌握硫化时间，保持胶料清洁，原材料加工合格后投入使用
厚薄不均	模具没有对齐对正，眼板在硫化时放偏或上下盖板粘有胶边	操作时，眼板和上下盖板对齐，模具要放在硫化平板中间，每次出片后要将模具眼板和上下盖板擦干净，不要粘附胶渣
缺角	半成品过厚，尺寸过小，在模具中放偏硫化机突然掉压，硫化平板不平，胶料焦烧	严格控制半成品尺寸和重量，并在模具中放正，修理硫化平板和汽压，更换新胶料
掉粒	眼板过脏、过硫	清洗眼板，严格控制硫化温度和硫化时间
撕坏	硫化过硫，操作人粗心	严格控制硫化温度和硫化时间，对操作人加强教育提高责任心
麻面	装胶量不足，半成品放偏	增加半成品用胶量，半成品在模具中放正

（4）胶面厚度及重量 硫化后的胶面，其厚度及重量的一般范围如表1-4-21所示。

（5）检验 胶面硫化出模后，外观质量按表1-4-22标准进行检验；胶面胶料按表1-4-23标准进行检验。

表 1-4-21 胶面的厚度及覆盖范围

名　称	厚　度，mm	底皮厚度，mm	覆　盖，g	颗粒形状
反胶面（包括塑料胶面）	1.40～1.85	0.5～1.0	24～45	凸形
防强击胶面（软、硬）	1.10～1.50	0.3～0.5	20～35	直形
正胶面（包括生胶面）	1.25～1.75	0.3～0.5	18～35	塔形
长颗粒胶面	1.50～1.95	0.15～0.3	20～30	直形

表 1-4-22 胶面外观质量检验标准

项　目		优　级　品	一　级　品	二　级　品	三　级　品
反①胶面	反光	无	无	无	无
	气泡	暗泡φ0.5mm分散不多于5处	φ0.5mm分散不多于5处	φ0.8mm分散不多于5处	φ1mm分散不多于5处，
	杂质	φ0.3～0.5mm分散不多于4处，φ0.3mm以下不限	φ0.5～1.0mm分散不多于4处，φ0.5mm以下不限	φ0.5～1.0mm分散不多于8处，φ0.5mm以下不限	φ1.0～2.0mm分散不多于4处，φ1.0mm以下不限
	水纹	无	无	无	无
	喷霜	无	无	无	无
正胶面	连粒	无	无	无	不大于3cm²
	颗粒凹凸	无	无	无	不集中不多于3粒
	水纹	无	无	无	不大于4cm²
	喷霜	无	无	无	轻微
	杂质	无	φ1.0mm分散不多于2处	φ1.0mm分散不多于4处	φ1.0mm分散不多于6处
	色泽不匀	无	无	不明显	—

① 反胶面表面粘性无统一检验方法。

表 1-4-23 胶面胶料性能标准

项　目	优　级　品			一、二　级　品	
	正胶面	反胶面		正胶面	反胶面
		1号	2号		
拉伸强度，MPa (kgf/cm²)，≥	17.7 (180)	19.6 (200)		15.7 (160)	17.7 (180)
扯断伸长率 %，≥	500	550		400	450
硬度（邵尔A）	50±5	45±5	45±5	50±7	45±7
弹性，%，≥		50	60	35	40
70℃×72h老化系数，≥	0.75	0.75		0.6	0.6

检验方法

①外观质量用目测法检验。

②厚度用百分厚度仪测量。

③胶面表面反光度按下述方法进行检验。

a. 用40W钨丝灯泡，垂直照在胶面表面，距离1m，表面以看不见灯泡为不反光；

b. 用EEL光泽仪以45°角测量胶面表面，光泽度数字在6（EEL光泽仪 相当于国产SS-75光泽仪）以下的为不反光。

④胶面胶料性能按下述方法进行检验。

a. 胶料拉伸强度、扯断伸长率按GB 528—76橡胶拉伸强度试验方法规定进行检验。

b. 胶料硬度按GB 531—76橡胶邵尔A型硬度试验方法规定进行检验。

c. 胶料弹性按GB 533—76橡胶摆锤式冲击试验方法规定进行检验。

d. 胶料老化系数按GB 845—76橡胶热空气老化试验方法规定进行检验。

（5）包装入库

①产品应有检验日期、检验人员及品级等标志。

②反胶面表面应盖有防尘薄膜，并装入塑料袋。

③50片装一盒，20盒装一箱，并注明盒数、净重、毛重和箱的体积或按用户要求包装。

④贮存、运输应轻装轻卸，切勿重压，不得雨淋日晒。

⑤产品在相对湿度为70～80%、温度不得超过30℃的库中贮存，不得与酸、碱、油和其它有机溶剂接触，并远离热源1m以上。

（三）海绵

海绵有橡胶海绵和塑料海绵两大类。因为橡胶海绵的弹性比塑料海绵好，故球拍用海绵多为前者。海绵从气孔结构来分，有闭孔、开孔（联孔）和二者混合孔三种。球拍用海绵是以橡胶为原料制成的闭孔结构的海绵块，经高速力切成1.5～2.4mm厚度的薄片。

1. 海绵分类及用途

球拍海绵（以下简称海绵）是与胶面配套使用的。不同使用性能的胶面应配用能充分发挥其性能的海绵。胶面有反胶面和正胶面两类，为之配套的海绵也有反胶类海绵和正胶类海绵。根据使用要求不同又可细分为：弧圈海绵、削（守）球海绵、防弧圈海绵；左推右攻海绵、两面攻海绵和生胶海绵等。其用途如下。

（1）弧圈海绵　主要供拉弧圈球、反胶快攻及快攻结合弧圈球的选手使用。

（2）削（守）球海绵　主要供削球及攻守结合的选手使用。

（3）防弧圈（属于特殊型）海绵　主要供守攻结合的选手使用。

（4）左推右攻海绵　主要供正胶拍近台左推右攻的选手使用。

（5）两面攻海绵　主要供正胶拍正反手两面快攻的选手使用。

（6）生胶海绵　主要供左推右攻或横拍反手快拨的选手使用。

2. 海绵使用性能要求

海绵使用性能总的要求是轻盈、有弹性、球易于控制、没有僵木感。此要求与原料、配方、制造工艺有关。如果原料选的合适，配方设计得当，制造工艺掌握的恰到好处，就能制得符合要求的闭孔结构海绵。气孔结构过大或过小对海绵使用性能均不利。气孔结构过大，海绵表观密度小，有轻盈、易控制球之感，可是缺乏弹力；气孔结构过小，海绵表观密度大，有僵木、沉重之感，缺乏控制球的能力。一般反胶海绵类的表观密度在0.30～0.60g/cm³范围；正胶海绵类的表观密度为0.15～0.40g/cm³。海绵因用途不同，对性能要求亦异，具体要求如下。

（1）弧圈海绵　要求硬度较高且易控制球，重拍拉扣球弹性好。

（2）削（守）球海绵　要求硬度中等，易控制球，用一般力量击球还有弹力，即能攻兼能守。

（3）防弧圈海绵　要求吸收冲击能量多，缓冲性能好，弹力小，即迫使对方失去拉弧圈球的威力。

（4）左推右攻海绵　在正胶海绵类中硬度属于适中，易控制球，弹力大，回球速度快。

（5）两面攻海绵　硬度要求比左推右攻海绵要低，柔软，弹性偏低，易控制球，此海绵适于靠自身发力击球的运动员。

（6）生胶海绵　硬度要求比左推右攻海绵稍硬，弹性较好。

海绵的气孔结构、厚度和表观密度的要求见表1-4-24。

表 1-4-24　海绵的气孔结构、厚度及表观密度

海绵类型	厚度,mm	气孔结构	表观密度g/cm³
反胶海绵	1.8～2.3	闭孔	0.30～0.60
削(守)球海绵	1.8～2.1	闭孔	0.30～0.50
防弧圈海绵	1.5～2.0		
左推右攻海绵	2.2～2.4	闭孔	0.15～0.40
两面攻海绵	2.2～2.4	闭孔	0.15～0.30
生胶海绵	1.6～2.0	闭孔	0.25～0.40

3. 海绵模具设计

球拍海绵为模型制品。所用模具比其它橡胶制品的模具简单的多，由框模和上下盖板组成。也可将框模和下或上盖板镶在一起。

海绵模具的设计依据如下。

（1）海绵的使用尺寸　一般直握球拍的拍面较小，横握球拍的拍面较大，为了通用，成品海绵片的尺寸不应小于横握球拍拍面。

（2）海绵的硫化方式和方法　球拍海绵一般是利用模具在平板硫化机上制作的。平板硫化机规格不同，海绵模具亦异；硫化方法不同，所用的模具亦异。例如，平板硫化机尺寸大的一次可生产多片海绵；一次发泡硫化法只用一套模具；二次发泡硫化法需要一硫模具和二硫模具各一套，一硫模具是制作海绵的关键。

（3）海绵的停放收缩率　硫化后的海绵，因内温逐渐降低，内压逐渐减小而收缩。模具设计时应考虑收缩率。

此外，模具设计时，还应注意以下事项。

①框模应有足够的机械强度。框模在胶料发泡膨胀的压力作用下不能弯曲变形。

②要轻便，便于搬运。

③便于装料、出模及清除废渣。

④框模和盖板间应严密不跑胶。

4. 海绵配方设计

海绵弹性与气孔结构有关，气孔结构与配方有关。配方设计时，关键是发泡剂的起发速度与胶料的硫化速度要配合得当。再有胶料的滞后损失和应力松弛性能也要小。配方设计的原则如下。

（1）生胶选择　以选用弹性好的天然橡胶比较合适，也可选用适宜的合成橡胶。

（2）促进剂选择　正确选择促进剂不仅能保证硫化正常进行，而且还能制得较理想的气孔结构，即促进剂能使胶料在发泡剂分解时达到一定的硫化程度，使之具有一定的机械强度，在气体作用下既不会胀的过大或胀破，也不会胀不起来，形成符合要求的气孔结构。

此外，在选择促进剂时，还要注意以下事项：

①胶料在制造和存放过程中，不能有焦烧现象；

②不能与发泡剂发生反应；

③海绵在实际使用中性能不能出现迅速下降现象。

在实际应用中促进剂一般选用促进剂M、DM、D及其并用。

（3）发泡剂选择　发泡剂有无机和有机两类。无机发泡剂分解温度低，分解速度快，不适于制造球拍海绵；有机发泡剂能良好地与橡胶混合，发泡温度易控制，是比较理想的发泡剂。有机发泡剂的种类有偶氮化合物、磺酰肼化合物、亚硝基化合物、脲基化合物和其它类化合物等。其中比较常用的是亚硝基化合物，如发泡剂H（BN、DPT），其学名为"二亚硝基戊亚甲基四胺"，特点如下：①硫化过程中发气量大（约250～260ml/g），发泡效率高，分解出的气体是氮气，对橡胶的渗透性小，能制得闭孔结构海绵；②分解温度高，加入发泡助剂能降低分解温度，且易掌握；③在胶料中分散性好；④胶料贮存性稳定；⑤不影响促进剂的硫化特性。缺点是：①分解气体中有甲醛臭味，加尿素类发泡助剂可以消除，同时还能降低分解温度；②易燃，故在贮存和搬运过程中不能与无机酸或火接近；③分解是放热反应，易使海绵内部过热变色。其反应式如下：

$$(CH_2)_5(NO)_2N_4 \longrightarrow \frac{1}{2}[(CH_2)_6N_4] + 2CH_2O\uparrow + 2N_2\uparrow$$

$$+1.30\times10^6 J/mol(310kcal/mol)$$

（4）软化剂选择　大多数软化剂都可用于海绵。但由于生产工艺的需要，应尽量避免使用松焦油、松香，因为此类物质能使胶料增粘，给工艺操作带来不便，另外也能增加海绵吸氧能力，加速老化。一般使用凡士林、精制地蜡和白油膏等能得到良好效果。

（5）防老剂选择　海绵因使用释放氮气的发气剂，故防老剂一般可以不用。如果要用则以耐热型和抗氧型的为佳。

（6）补强填充剂选择　补强填充剂在海绵中主要起增容作用，并降低成本。品种不宜选用瓦斯炭黑、细粒子白炭黑和碳酸镁等，因为这些补强填充剂会增加胶料硬度，给工艺和发泡带来不便。一般以选用碳酸钙、滑石粉等为宜。如果使用氧化锌作补强填充剂的话，要注意它能活化大多数促进剂，可能会引起胶料焦烧。

海绵配方举例见表1-4-25。

5．海绵制造工艺

在海绵制造工艺中，硫化工艺是海绵能否制造出来的关键。

（1）工艺流程　工艺流程如图1-4-15。

（2）工艺操作及注意事项

①塑炼　海绵用塑炼胶必须经充分塑炼，以利于配合剂分散和硫化发泡。

②混炼　配合剂的分散对混炼工序来说是关键。配合剂分散得愈均匀，海绵的气孔结构及性能愈好。配合剂加入顺序一般为：

防老剂⟶促进剂⟶发泡助剂⟶填充剂⟶软化剂⟶硫黄

表 1-4-25 海绵配方举例

原材料名称	正胶海绵	反胶海绵	原材料名称	正胶海绵	反胶海绵
橡 胶	100	100	碳酸钙	15	—
氧化锌	5	5	发泡剂H	4.5	4
硬脂酸	3	3	凡士林	15	—
防老剂	1	1	白油膏	20	5
硫 黄	2	2	水杨酸	1.5	1.5
促进剂	3	3	颜 色	适量	适量
白炭黑	30	30	合 计	200	154.5

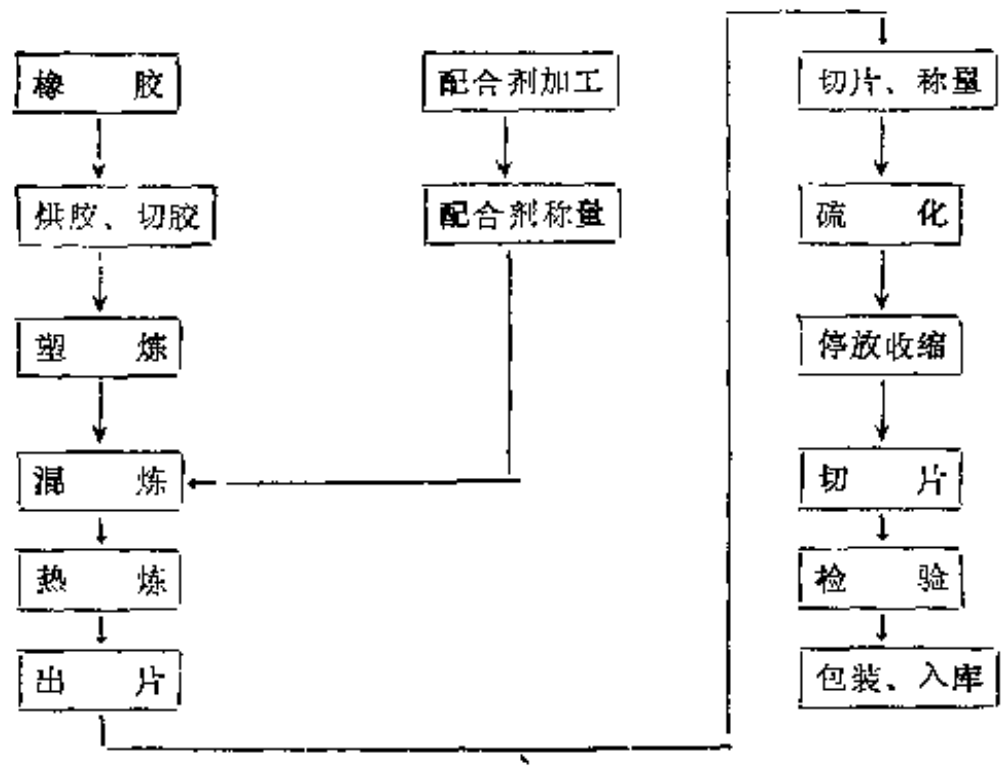


图 1-4-15 海绵制造工艺流程

发泡剂在混炼最初或在加硫黄之前加入。有时为了使发泡剂进一步分散均匀，将发泡剂和软化剂先制成膏剂再加入。

混炼操作应注意以下事项：

a. 混炼胶不得有粉点；

b. 胶料不得混入杂质；

c. 严格控制混炼胶可塑度，一般要求在0.6（威廉）以上；

d. 混炼好的胶料要停放12小时以上才能使用。

③出片 混炼胶先经粗炼倒炼均匀，再经细炼赶出空气轧光下片。下片厚度要大于模框厚度。下片时要切成定宽的胶坯条。

④裁片、称量 将胶坯条按模具尺寸要求裁片、称量。胶料用量公差视模具类型而定。

⑤硫化 有一次发泡硫化法和二次发泡硫化法。一次发泡硫化法的装胶容积要小于模腔容积，留有发泡空间。装胶量多少视海绵表观密度的要求而定。加果表观密度要求大些，装胶量就多些，否则反之。二次发泡硫化法是在第一次硫化中发泡定型，在二次硫化中进行补充发泡和硫化。要严格控制第一次硫化的装胶容量、硫化温度和硫化时间，否则，会影响发泡效果、气孔结构和使用性能。装胶量以填满一硫模具为准。

⑥ 海绵的停放收缩 硫化出模后的海绵都要停放，使其收缩。收缩时间的长短与橡

胶、配方和硫化程度有关。一般自然停放，收缩时间需要1个月以上。如果采用水煮或加热处理方法进行强制收缩，可缩短收缩时间。

（3）海绵质量问题及预防措施　海绵在生产过程中经常出现的质量问题、产生原因及预防措施见表1-4-26。

表·1-4-26　海绵质量问题、产生原因及预防措施

质量问题	产生原因	预防措施
向上或向下凹(碗状)	上下模温度不均	把平板温度调整一致
起泡	细炼时空气没赶净就下片	细炼时赶净空气再下片
尺寸过大	平板温度低于要求温度，硫化时间控制不严提前启模	严格控制平板温度和硫化时间
过软	装胶量过小，第一次硫化时间不足，平板温度过低、混炼胶可塑度过大	严格控制装胶量、硫化时间、平板温度和混炼胶可塑度
尺寸过小	平板温度过高，硫化时间过长	严格控制平板温度和硫化时间
过硬	装胶量过大，平板温度过高，硫化时间过长，混炼胶可塑度过小	严格控制装胶量、第一次硫化时间、平板温度和混炼胶可塑度
气孔大小不均过大或过小	胶料硫化速度和发泡速度配合不当，混炼不均、混炼胶可塑度过大或过小，配合剂水分过高，胶料中混有空气或杂质	调整胶料硫化速度和发泡速度的配合条件，严格控制原材料不合格不投产，严格控制混炼胶工艺，细炼赶净空气，胶料中绝对不能混入杂质

（4）切片　球拍海绵按表1-4-21要求的厚度切片。切片后的海绵常见的质量问题、产生原因及预防措施见表1-4-27。

表 1-4-27　薄片海绵质量问题、产生原因及预防措施

质量问题	产生原因	预防措施
厚薄不均	海绵托板与卡具不符、松动、跑偏、海绵与托板没粘住，海绵起皱	剔出不符合要求的托板不用，托板上水分擦干后再刷胶浆，胶浆凉干再粘，海绵与托板粘在一起要压实，起皱海绵挑出不用
刀纹过大	刀口不快	磨刀
有铁锈	刀口生锈	生锈刀具铁锈后要擦净刀口再使用
弄脏	用脏手拿的或掉在地上	严防用脏手拿海绵片，防止海绵片落地，凡落地的要用水冲洗干净
水印	水分没晾干	海绵充分晾干

（5）检验

①外观质量标准　海绵外观质量检验标准见表1-4-28。

②检验方法

a. 外观质量用目测检验；

b. 规格尺寸用千分之一精度的米尺和百分厚度计测量；

c. 海绵表观密度用下述方法检验。

在海绵试片上用面积为20×20mm，精度为0.5mm的裁刀裁取试样三块，用精度为0.01

表 1-4-28 海绵外观质量（暂订）标准

名　　称	一 等 品	二 等 品	三 等 品
厚度，mm			
反胶海绵	1.5～2.3	1.5～2.3	1.5～2.3
正胶海绵	1.6～2.4	1.6～2.4	1.6～2.4
单片本身厚薄公差，mm≤	0.2～0.3	0.4	0.4
纹路	细小均匀	细小均匀	均　匀
平整度	平　整	基本平整	允许轻微起
杂质	不明显	较不明显	明显，但不影响使用
污染（铁锈、手迹、油污、色迹、烟印）	不明显	不明显	轻　微
海绵尺寸，mm≥	170×170	170×170	170×170

mm的测厚计测量厚度，再用0.001g精度的天平称量，表观密度按式（1-4-3）计算：

$$D=\frac{W}{2\times2\times h} \qquad (1\text{-}4\text{-}3)$$

式中　D——表观密度，g/cm³；

W——试样重，g；

h——试样厚度，cm。

取三块试样的算术平均值作为试验结果。

（6）包装入库

a. 入库海绵应有检验日期、检验人员、品级标志；

b. 50片装一纸盒，盒外应有产品及品级标志，或按用户要求包装；

c. 贮存、运输时切勿重压，不得雨淋日晒；

d. 产品在相对湿度为70～80%，温度不超过30℃的库中贮存，不得与酸、碱、油和其它有机溶剂接触，并远离热源1m以上。

（四）粒型胶面与海绵存在的问题

粒型胶面与海绵存在的问题有以下三方面。

（1）胶面与海绵的实际使用性能迄今缺乏模拟研究和科学的测试手段。

（2）胶面和海绵的胶料性能测试数据与实际使用性能缺乏对应关系。

（3）对胶面和海绵的应用问题研究得多，对理论性问题研究得少。

（翟祥国）

三、游泳圈、游泳帽

1. 品种规格及质量要求

游泳圈、游泳帽为水上运动的常用器材。游泳圈主要供游泳者练习及急救使用。游泳帽用来防止耳震和保护头部。游泳圈根据其内部隔离气囊的数量可分为单气囊游泳圈和多气囊游泳圈。通常的游泳圈都是单气囊结构。多气囊游泳圈在其某一部分损坏时，仍然有效，因为各气囊相互隔离而仍能继续使用，因此使用安全性有所提高。游泳圈按其颜色分为单色游泳圈、双色游泳圈，三色游泳圈、四色游泳圈和喷花游泳圈。游泳帽按颜色可分为彩色游泳帽、丝光游泳帽。

（1）规格及质量要求见表1-4-29～表1-4-32。

表 1-4-29 游泳圈、游泳帽规格

品种	规格	重量 g	单层厚度 mm	内径 mm	外径 mm	定位线 气囊mm	定位线 左右气囊mm	管子长 mm	管子口圈 mm	平叠宽 mm
游泳圈	大	875±25	1.0±0.05	350±10	640±10			120±5	21±2	
游泳圈	中	650±25	1.0±0.05	300±10	600±10			120±5	21±2	
游泳圈	小	500±20	1.0±0.05	220±10	490±10			120±5	21±2	
游泳圈	二气囊	830±50	1.05±0.05	300±10	600±10			120±5	21±2	
游泳圈	三气囊	1000±100	1.15±0.05	250±10		500±10	各400±10	120±5	21±2	178±5
游泳帽	一般	90±5	直径 250			深度 190				

表 1-4-30 游泳圈充气后横截面圈周长规格

品名	大号游泳圈	二号游泳圈	小号游泳圈	二气囊游泳圈	三气囊游泳圈
横截面圈周长	300～330	285～315	270～300	315～345	430～470

表 1-4-31 游泳圈浮力规格

项目 \ 品名	大号游泳圈 kg	小号游泳圈 kg	二气囊游泳圈 kg	三气囊游泳圈 kg
总负重 ≥	15	5.5	13	13
左、右气囊负重≥			7.5	7.5
中气囊负重≥				5

表 1-4-32 游泳圈、游泳帽胶料物理机械性能标准

测试项目	品种 游泳圈	品种 游泳帽
拉伸强度，MPa (kgf/cm²)≥	14.7(150)	17.7(180)
扯断伸长率，% ≥	600	700
扯断永久变形，% ≤	35	25
硬度（邵尔）	40～50	40±5
老化系数（70℃×72h）≥	0.8	0.8

（2）外观质量标准

①游泳圈

a. 气泡 不允许有。修补后不影响使用者作降级处理。

b. 脱缝 不允许有。修补后不影响使用者作降级处理。

c. 砂眼 不允许有。修补后不影响使用者作降级处理。

d. 齿轮滚线歪斜 圈身上不允许有齿线。

e. 曲纹 允许轻度存在。

②游泳帽

a. 气泡　不允许有。

b. 欠硫　不允许有。

c. 单边　厚薄不超过1/2的允许存在。

d. 缺料　不允许有。

2. 产品结构及配方举例

游泳圈胶料用不同规格的标准样板裁剪后，采用手工粘贴成型，充气后扩张并贮存气体，在水中产生一定浮力，因此在加工过程中保证胶片的粘附强度，不产生漏气是保证使用安全的重要环节。一般选用自粘性较好的天然橡胶为主体，胶料需经过过滤加工，以除去垃圾杂质，要严格控制压延温度以保证胶片表面不产生气泡。如要提高游泳圈的气密性可采用丁基橡胶。一般胶料含胶率在50～60%左右。

游泳圈配方举例

天然橡胶	50	硬脂酸	2.5～4
丁苯橡胶	30	白　蜡	1～2
顺丁橡胶	20	氧化锌	5～10
促进剂M	0.5～2	白炭黑	20～40
促进剂DM	0.5～1.5	钛白粉	5～10
		碳酸钙	30～50
促进剂CZ	1～2	古马隆	2～5
防老剂	1～2	颜　料	0.5～2

3. 工艺过程简述

根据游泳圈的使用要求，其配方并无特殊要求，关键在于对成型工序的严格控制，现将工艺过程介绍如下。

（1）工艺流程　游泳圈生产工艺流程如图1-4-16。

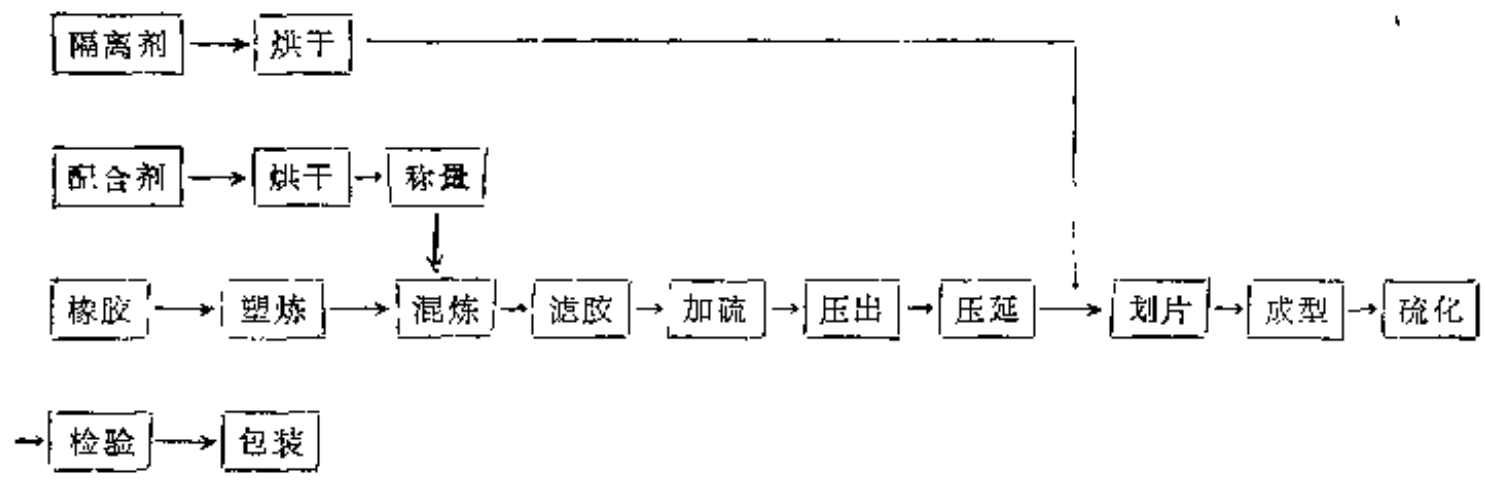


图 1-4-16　游泳圈生产工艺流程

（2）工艺简述　游泳圈属薄型橡胶制品，要求胶料清洁及具有较好的自粘性。一般质量低劣、杂质多的橡胶不宜使用，对配合剂的要求也较高，需经过粉碎、干燥、过筛等加工处理，以减少对胶料的影响及保证胶片不产生气泡，同时胶料经过滤胶后除去了杂质，可保证胶料清洁。生产过程中的工作场地、环境应保持清洁。成型工作台保持一定温度与保证胶片粘附强度有较大的关系，这几方面往往容易被疏忽，要引起足够的重视。在确定配方后，胶片的质量是保证产品质量的主要条件，胶片的厚度要均匀一致，胶片表面要光滑，不能有气泡，否则在使用过程中由于受到一定的压力，会造成局部破损而产生漏气以致丧失使用价值。控制好胶料的压出、压延工序是保证胶片质量的重要环节。一般压出机温度宜控制如下：机头70～80℃，机身50～60℃，上辊85～90℃，下辊80～85℃。压延胶片的厚度规格见

表1-4-33

表 1-4-33 游泳圈胶片规格

品种 / 名称	一、二气囊游泳圈		三气囊游泳圈	
	厚度,mm	宽度,mm	厚度,mm	宽度,mm
圈身	0.95～1.05	460～500	1.1～1.2	500～540
气囊	0.65～0.7	390～410	0.65～0.7	390～410
蝴蝶	0.65～0.7	390～410	0.65～0.7	390～410
大圈	0.65～0.7	390～410	0.65～0.7	390～410
小圈	0.45～0.5		0.45～0.5	
沿条	0.45～0.5		0.45～0.5	

压延出片时要在胶片表面均匀涂上干燥隔离剂，以避免胶片相互粘搭，在划片裁剪前要擦去表面隔离剂，并在灯光下逐片双面检查，凡不合使用要求的必须剔除，不得使用，然后根据品种规格的要求，以预先制成的样板为准，划片裁剪。裁剪时样板不允许移动，划片刀的操作要垂直于台面，不得歪斜，划片过程中如需中途停顿，划片刀应立即提起，以避免产生焦烧颗粒，划下的胶片不允许受拉变形，边缘要整齐。

成型工艺目前基本上采用手工粘合，因而操作技术水平的高低对产品质量起很大作用，要求操作者认真、仔细，一面成型，一面检查，保证胶片的粘附强度，整个成型过程分：部件成型粘合、圈身成型粘合、装配成型粘合。以二、三气囊为例。

① 蝴蝶成型

a. 把小圈贴在大圈的上半部，贴合面分别用汽油刷过，再用压轮滚压，使其粘合。如图1-4-17。

b. 把按图1-4-17做好的部件及蝴蝶需粘结部分分别用汽油涂刷，然后以小圈的中线对准蝴蝶片的中线，相互吻合，并用压轮滚压。如图1-4-18所示。

c. 在贴小圈中线处，剪一个 40～50mm 豁口，然后涂刷汽油，使边口胶料向内翻，粘牢，并用沿线辊将口的四周压紧，如图1-4-19所示。

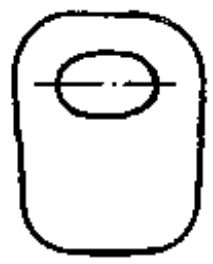


图 1-4-17 小圈在大圈上的定位

图 1-4-18 蝴蝶粘合位置

图 1-4-19 剪口及压紧

② 搭攀成型

a. 在两片胶片中间安放一层胶帆布，并用汽油涂刷，粘合，用压轮辊及齿轮辊压紧。

b. 攀的前半部用冲头冲4个间隔均匀的孔。如图 1-4-20 所示。

图 1-4-20 搭攀成型

③ 钮扣成型

先用胶布紧紧卷成圆卷，其直径略小于搭攀的圆孔，然后外面包一层胶皮，每150～170 mm剪成一段，包在钮扣的前头部位，各成型粘合处均需用汽油涂刷，并用压轮辊、齿轮辊

滚压粘牢。如图1-4-21所示。

④ 圈身成型

a. 气囊位置按图1-4-22所示，气囊片与大小圈身片交接处用沿条粘合，凡需粘合处各胶片部位均用汽油涂刷粘合，用压轮辊轻压，防止脱缝。然后用隔离粉揩拭，以防粘牢，各气囊之间不得通气。

图 1-4-21 钮扣成型

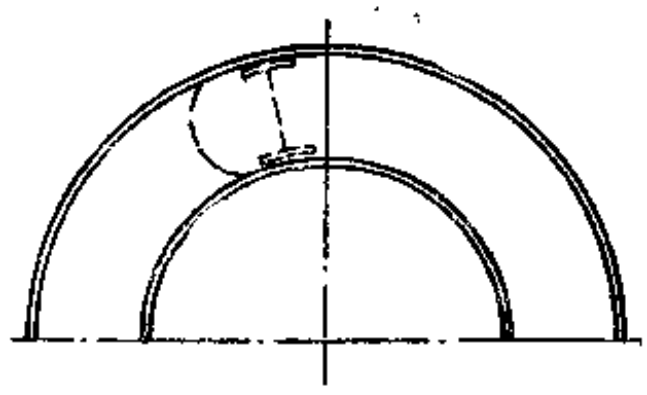


图 1-4-22 气囊位置

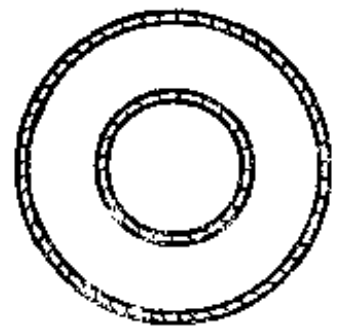


图 1-4-23 大小片叠合

b. 大片在下，小片在上，大片内外圈各比小片内外圈宽8～10mm，如图1-4-23的阴影部分，重叠平放，放正，四周边余量要均匀。边缘粘合处用汽油涂刷，大片边翻起向小片边粘合，并用压轮辊及齿轮辊压紧密，小片边缘要紧靠大片叠缝的根部。

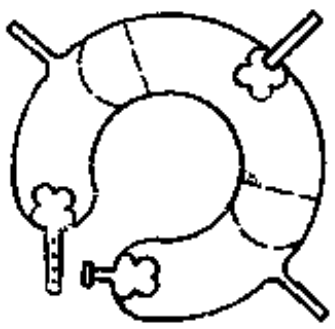


图 1-4-24 装配好的游泳圈

⑤ 装配成型

a. 把上述做好的蝴蝶套在游泳圈的管子根部，需粘合处用汽油涂刷，相互粘合，并用压轮辊及齿轮辊压紧，保证其相互粘合牢固。三气囊游泳圈还需装上钮扣及搭攀。如图1-4-24。

b. 粘合成型的游泳圈，通过管口向内注入隔离剂，以防止胶片相互粘牢，并将成型好的游泳圈平放在铝盘内，每盘不宜重叠超过4只，防止重压变形，然后放在硫化罐中硫化。

硫化工艺通常采用硫化罐硫化，蒸汽压力0.4MPa(4kgf/cm²)，(从达到规定压力时开始算起)。硫化罐螺丝要撬紧后才能开气硫化，蒸汽不可直接喷入袋身，以防止产生水斑。

4. 主要质量问题及预防措施

游泳圈主要质量问题及预防措施见表1-4-34。

表 1-4-34 游泳圈主要质量问题及预防措施

质量问题	产生原因	预防措施
气泡	配方不合理 原材料水分过多 混炼胶可塑度过高 压延出片温度控制不当	调整配方 原材料烘干过筛使用 适当降低胶料可塑度 调整控制压延机滚温
水斑	硫化罐冷凝水过多 蒸汽直喷袋身	控制回汽量，放去冷凝水
麻点	硫化时间不足 硫化罐内局部冷凝水过多	增加硫化时间 排放冷凝水
表面曲纹	胶片不平整，厚度不均匀 成型圈受到重压并受力不均匀 冷凝水过多 成型操作不当	保证压延胶片均匀平整 成型圈平整放置并不受重压 放去冷凝水 细心操作，提高技术水平

续表

质量问题	产生原因	预防措施
起　缝	溶剂汽油未充分挥发 汽油涂刷不均匀 粘合不当	溶剂汽油完全挥发后，才能粘合操作 汽油涂刷均匀 严格执行粘合工艺并用压轮辊及齿轮辊顺序压实压紧

（胡妙林）

第二节　文教用品

一、擦字橡皮

擦字橡皮是橡胶文教用品之一种，虽然属于消耗小商品，但广泛用于文化教育、科研、设计、绘图等方面，凡涉及书写工具的地方就必需备有擦字橡皮，所以与人民日常工作和生活关系极为密切。

擦字橡皮以擦去书写或打印字迹、绘画痕迹为目的，根据不同的使用要求可分为擦铅笔字迹、擦圆珠笔字迹、钢笔墨水字迹及油印字迹或铅印字迹橡皮等。

对擦字橡皮的要求是去污力强，而又不擦破纸张，无污染性。擦字橡皮所用的胶种有天然橡胶、合成橡胶或两者并用。近年来也有发展热塑性弹性体和橡塑并用的。其生产工艺由传统的挤出成型、模压硫化发展到贴合成型、注塑成型、冷硫工艺等。由于生产工艺的改进，质量也在不断提高，外观色泽趋向于鲜艳，造型别致，包装新颖，既能供实际应用又可用于装饰。

（一）规格及质量要求

擦字橡皮广泛用于办公、科研、设计、绘图等方面，根据使用要求及规格不同而品种繁多，见表1-4-35。

表 1-4-35　擦字橡皮的品种及规格

品　种	尺寸规格			
	长，mm	宽，mm	厚，mm	重量，g/盒
100块	27～29	17～19	4～6	41～463
80块	27～29	20.5～23.5	4～6	41～463
60块	33～38	22～25	4～6	44～463
30块	43～47	26.5～29.5	6～8	146～463
白	52～56	13～16	8～10	447～463
绘图	43～47	26～29	8～11	480～500
两用	69～72	14～17	8～11	290～310
制图	69～72	14～17	8～11	210～335

图案形状：蛋形、鸡心形、圆形、梅花形、菱形、动物形等，此外还有固装在铅笔端部的铅笔橡皮头和扁形铅笔橡皮头。

擦字橡皮规格根据使用人及使用条件不同而有所区别，但要求使用时捏取方便、舒适。擦字橡皮易产生自然老化及污染，从而影响使用质量，故一般使用时间不宜过长。

擦字橡皮的使用质量要求可以归纳为使用后纸张保持清晰，去污力强，不损伤、擦破纸张，无污染性。擦字橡皮的硬度根据不同使用条件而有所不同，要求有一定的机械强度，不致于在使用时断裂，磨耗量小，表面无杂质，色泽鲜艳，均匀，造型美观，包装新颖等。

（二）技术要求

因使用时被要求擦去的迹痕不同，擦字橡皮的技术要求也不完全一致。擦除铅笔的橡皮要求柔软一些，硬度低一些，粘性小一些。使用时依靠橡皮与纸张的摩擦而擦除字迹，并保持纸张清洁，不损破，因而要考虑橡皮具有较好的弹性和机械强度，表面光滑而不积皮。所以在胶种选择上以天然橡胶为主，配合剂要选用粒子细，杂质少，水分少的品种。但我国天然橡胶资源较为短缺，掺用部分合成橡胶可以增加其弹性和耐磨性。目前甚至已有全部以合成橡胶或热塑性弹性体为主体材料的产品，质量也好，使用效果也甚理想。用于擦除圆珠笔油墨、钢笔墨水、碳素墨水、铅印字迹的擦字橡皮一般要求硬度高一些，摩擦力大一些（以不损伤纸张为前提），其原材料选用与擦铅笔橡皮基本相同，但应适量添加玻璃粉、石英粉、氧化铝、硅藻粉、金刚砂的填充量，以增大与纸张的摩擦，提高擦除字迹的效果。

去污力是擦字橡皮一个很重要的指标，可按四个步骤进行测定。

（1）试片制备❶ 测定铅笔用橡皮时，模具厚度5±0.2mm。胶料硫化后冷却2小时以上，将试片与试验纸张的接触部分加工成半径为6mm小圆弧。

（2）着色纸制备　测定铅笔用橡皮时，将101—2B绘图铅笔垂直于试验纸表面，在9.8N(1kgf) 负荷下朝试验纸的纵向以300～320r/min速度重复画宽度为1mm，长度为13mm的线条。测定圆珠笔油墨、钢笔墨水、碳素墨水时用宽13mm的橡皮海绵浸吸所要擦试的墨水或圆珠笔油墨后垂直于纸面，并以200～300r/min的速度涂抹。

（3）试验方法　把橡皮制备试片垂直对准试纸上的着色线形成直角接触，按表1-4-36条件摩擦着色部位并不断用刷子轻轻刷白。

表 1-4-36　摩擦试验条件

品　　种	试验速度 cm/min	试验负荷 g	往返摩擦次数 次
擦铅笔橡皮	36	300	5
擦圆珠笔、钢笔橡皮	36	200	20

（4）计算方法

$$E=\left(1-\frac{M}{C}\right)\times 100\%$$

式中　E——去污力；

C——着色部位浓度；

M——摩擦部位浓度。

---

❶ 试验纸：测铅笔用80g/m²书写纸；测圆珠笔油墨、钢笔墨水用90g/m²书写纸或A1°图画纸。
消除性测验仪器型号ER-650；
测定浓度仪器型号DM-2850MKS。

磨耗量也是擦字橡皮的一项重要技术指标，希望其自身磨耗量小，以增加使用寿命。擦字橡皮的自身磨耗量可按下面方法测定。

取标准试验纸，在试验纸上取4cm²，用101-2B绘图笔或圆珠笔油墨、钢笔墨水涂满，然后用橡皮去污、磨抹，约抹清后取下磨抹物放在天平上称量，按下式计算：

$$E=\frac{H-\Delta G}{M}$$

式中 E——橡皮的磨耗量；

H——磨耗总量；

ΔG——磨耗前后纸张称量差；

M——纸张磨擦部分面积。

擦字橡皮还要求有一定耐低温和耐普通高温性能，以免橡皮在不同气候条件下应用时老化变硬，强度降低，导致擦字效果下降。

（三）产品结构及配方举例

擦字橡皮的结构较为简单，由同种或不同种胶料贴合而成。其形状有长方形、菱形、圆形、圆柱形、鸡心形、梅花形、动物形状等。擦字橡皮的胶料根据使用时不同的擦除对象来考虑配方，必须保证胶料有良好的加工工艺性能。

擦字橡皮依靠橡皮与纸张的摩擦来消除字迹，因而要求有一定的自身磨耗，且不损伤及擦破纸张，但这种自身磨耗量又不能过大，否则使用时易于伤破纸张，但也不能过低，否则使用时橡皮易于断裂，一般含胶率控制在5～10%左右。目前也有采用热塑性弹性体，甚至塑料类来代替橡胶的。

擦字橡皮中的软化剂选择很重要，通常较多选用白油膏。白油膏的质量优劣对擦字橡皮的质量及使用效果影响很大，一般选用游离硫含量少的为好。必须十分注意白油膏的丙酮油出物含量，一般以25%为宜。当然白油膏的用量也是不可忽视的重要因素。根据产品不同使用要求可采用不同的硫化体系，一般采用硫黄或秋兰姆硫化体系。

擦字橡皮胶料配方举例如表1-4-37。

表 1-4-37 擦字橡皮配方举例

原料名称	铅笔擦字橡皮	钢笔，圆珠笔擦字橡皮	原料名称	铅笔擦字橡皮	钢笔，圆珠笔擦字橡皮
烟片胶	100	100	锌钡白	171	—
促进剂M	10	10	氧化镁	6	7
促进剂TMTD	13.7	10	氧化铝	—	400
白油膏	915	560	氧化锌	21	17
碳酸钙	380	340			

（四）工艺过程简述

1. 工艺流程

擦字橡皮生产工艺流程见图1-4-25。

2. 工艺简述

（1）塑炼及混炼 生胶在35～40℃低温下单独或与促进剂M一起加入辊缝以1mm左右

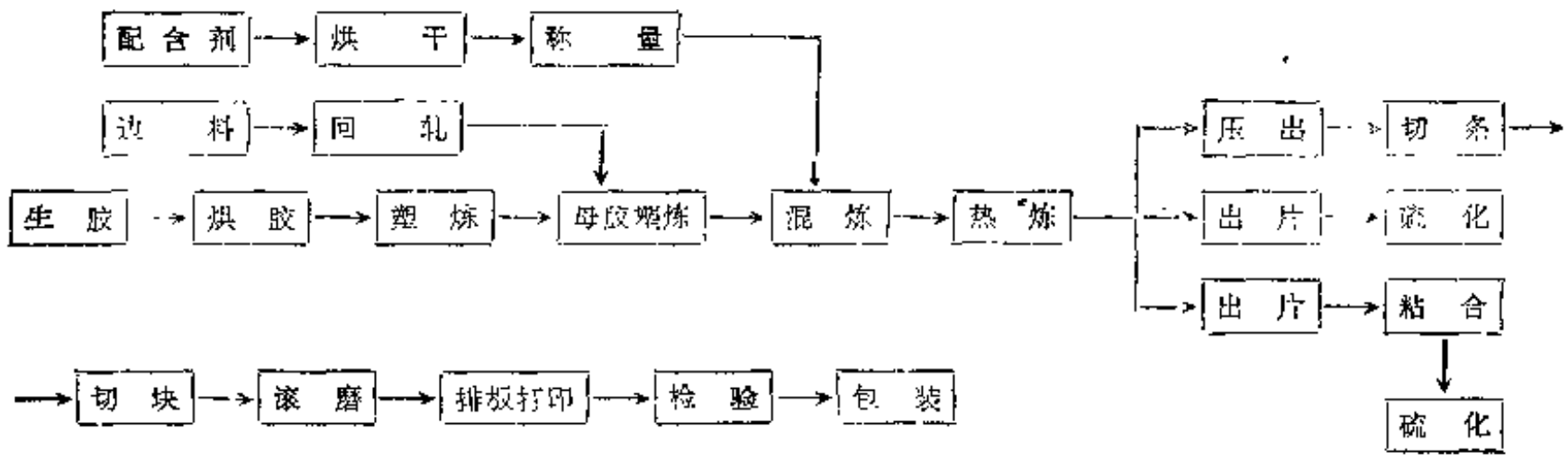


图 1-4-25 擦字橡皮生产工艺流程

辊距薄通，若掺用合成橡胶则要求其与天然橡胶均匀混合。母胶塑炼工艺如下：将边料单独轧碎并以薄通塑炼，然后掺加塑炼胶中，每次以90°方向调换。完毕后以1mm左右辊距打三角包一次，薄通二次。母胶要求无边料粗粒，表面光滑，有一定光亮度。混炼时先加入$\frac{1}{2}$白油膏，然后加入其它填充剂，再次加入$\frac{1}{2}$白油膏，最后加入交联剂。由于擦字橡皮含胶率较低，填充剂量较高，故混炼操作较为困难，劳动强度较高。胶料可塑度一般控制在0.28～0.36。

（2）压出操作　确定擦字橡皮压出口型精确规格是比较复杂的，因为影响半成品规格尺寸的因素较多，例如胶料的压出速度、压出温度、含胶率及可塑度等，故压出口型需要通过实际生产试验不断进行校正。一般压出温度控制：机筒30～40℃，机头60～70℃，口型70～80℃，螺杆应充分冷却。压出温度过高或过低均会直接影响压出制品和产品的光滑性。温度低，压出物表面不光滑，呈波浪状或表面起毛，同时使压出速度减慢；但温度过高，压出物表面常会出现气泡。如果压出时半成品规格及重量不符合标准，可适当调节机头温度，重量超过标准可适当提高温度，重量低于标准时适当降低温度，但提高机头温度必须以胶料不自硫为前提。压出物以滑石粉为隔离剂，应用干粉隔离剂粉尘飞扬严重，会污染空气，影响环境卫生，因而可用粉类隔离剂制成分散液。为了保证半成品的规格和重量准确、压出速度连续和均匀，胶料经过热炼后应采用机械传送。

（3）硫化操作　擦字橡皮的硫化方法通常有二种。一种是模压硫化，其质量较稳定，硬度较高，表面较光滑，但产品有表皮，降低擦字效果，劳动生产率也较低。另一种方法是用硫化罐硫化，在合理的配方和工艺条件下其产品质量也很理想，产品较柔软，劳动生产率大大提高。当然也可采用液态介质硫化和微波硫化等新工艺。擦字橡皮因胶料内配有大量白油膏，故不宜采用高温硫化，一般蒸汽压力在0.3～0.4MPa(3～4kgf/cm²)。

（4）切块滚磨操作　擦字橡皮以多刀推板式切块机进行切块。刀片以薄刃钢片为好。需要随时检验橡皮切口光滑度和是否歪斜，发现毛边的话还要调换刀片。切好的擦字橡皮再放入六角形滚筒内滚磨，滚筒容积不宜过大，装载也不宜过多，一般以达到滚筒高度的1/2为宜。滚磨时间可根据情况调节，要求橡皮的四边、八角滚圆，随时注意擦字橡皮重量和边角的圆度。

（5）打印操作　擦字橡皮出片前产品上须标有名称及生产厂标志，一般采用油墨打印，但打印时必须注意印油不要过多或过少，否则会造成字体模糊。也可采用在半成品胶料

上贴上印有产品名称及生产厂标志的商标纸，采用这种方法可以把图案印成彩色，并能够经常更换，使擦字橡皮别具新意。

（五）主要质量问题及预防措施

擦字橡皮的主要质量问题及预防措施见表1-4-38。

表 1-4-38 擦字橡皮的主要质量问题及预防措施

质量问题	造成原因	预防措施
硬度偏低	欠硫	增加硫化时间或适当提高硫化温度
	白油膏质量波动	延长白油膏存放时间
		调整配方，加快硫化速度
表面泛黄	过硫	减少硫化时间或降低硫化温度
	白油膏色泽波动	调换白油膏品种
		调整配方，提高白度
	颜料高温下变色	调换颜料品种
	模具表面不清洁	清洗模具
	边料未轧细	加强轧炼工艺，保证边料轧透，均匀
	压出温度过高	降低压出温度

（胡妙林）

第三节 日常生活用品

一、橡胶热水袋和冰囊

（一）种类、规格和质量要求

橡胶热水袋和冰囊是日常生活用品，也可作为医疗橡胶制品，主要供日常家庭生活中冬天取暖之用，也可用于病人关节痛、腰部痛、胃痛等疾病的热敷保暖及发高烧病人的降温急救。其中冰袋主要用于扁桃腺发炎病人手术后冷敷之用，以有利于刀口的收缩，减轻病人痛苦。随着医疗事业和人民生活水平的不断提高，对该类产品的品种和质量相应提出了较高的要求。

1. 热水袋和冰囊的种类

热水袋按表面花纹及形状分类如下：

热水袋
- 普通平花纹
- 双面带齿散热片
- 单面带齿散热片

按使用范围可分为以下几类：

热水袋
- 一般热敷、取暖——普通平花纹及单、双面带齿散热片
- 特种
  - 双温式——两面温度不同
  - 多用式——兼供热敷、灌肠冲洗之用
  - 透明式——袋体透明，便于观察和控制液体用量
  - 玩具式——儿童玩具

按封口方式可分为：夹口式，螺旋盖式及插入式。目前除少数采用插入式，一般都采用

螺旋盖式。

冰囊按其形状，一般可分为以下几类：

冰囊
- 长型冰囊——夹口式
- 腰型冰囊——螺旋盖式
- 圆型冰囊——螺旋盖式
- 喉用冰囊——螺旋盖式

2. 热水袋和冰囊及其部件规格

热水袋和冰囊及其部件规格见表1-4-39～表1-4-41。

表 1-4-39 热水袋规格尺寸

品名	贮水量 ml	长度 身部，mm	长度 袋身(包括头尾)	宽度 mm	厚度 mm	齿高度 mm
特大号热水袋	<2000	270±8	360±20	190±3	1.2±0.2	
大号热水袋	<1750	240±8	350±10	178±3	1.2±0.2	
中号热水袋	<1000	195±8	300±10	150±3	1.1±0.2	
小号热水袋	<550	170±8	245±5	115±3	0.8±0.1	
儿童热水袋	<400				0.8±0.1	
特大号双单面带齿散热片	<2000	270±8	360±20	190±3	1.2±0.2	>1.0
大号双单面带齿散热片	<1750	240±8	350±10	178±3	1.2±0.2	>0.9
二号双单面带齿散热片	<1000	195±8	300±10	150±3	1.1±0.2	>0.8

表 1-4-40 热水袋部件规格

部件名称	外圆直径 mm	内圆直径 mm	厚度 mm	其它
热圈	20.5±0.5	9±0.2	2.4±0.2	螺丝25.8mm
螺纹盖	螺纹23±0.2			8牙
螺纹口	配螺纹盖			

表 1-4-41 冰囊规格尺寸

品名	长度 mm	宽度 mm	厚度 mm	圆周直径 mm	贮水量 ml
长型冰袋	480	220	≥1		4000
腰型冰囊	290	175	1.0±0.2		1170
圆型冰囊			1.0±0.2	200±3	900
喉用冰囊	355	75			440

3. 质量要求

热水袋和冰囊用于盛水及冰块，因此首先必须保证不漏水，要求耐水性能好、导热性高，质地柔软及永久变形小。冰囊要求耐低温性能好，并具有一定抗撕裂性。热水袋通常贮存热水，要求耐热性能良好，因为供日常生活取暖之用，还要求色泽鲜艳，花纹新颖，造型美观，轻巧耐用。其胶料物理机械性能应符合表1-4-42规定。

此外，热水袋螺丝不允许滑牙，螺纹盖要求表面光洁、耐热、耐磨。从使用出发，热水袋的主要使用性能是不漏水，因此在袋身部分不允许有缺胶，杂质、颗粒点及气泡。此外，

表 1-4-42 热水袋与冰囊胶料物理机械性能指标

项目 / 品名	拉伸强度 MPa(kgf/cm²)	扯断伸长率 %	扯断永久变形 %	老化系数 (70℃×72h)
热水袋	≥15.6(160)	≥500	≤37	≥0.85
冰囊	≥11.8(120)	≥550	≤30	

袋身应保证清洁，没有污渍，色泽均匀一致，花纹清晰。

（二）结构及配方设计

1．结构

热水袋、冰囊是典型的橡胶模型制品，以热水袋为例，由中空袋身，胶塞，金属或非金属（塑料、尼龙等）螺旋盖和垫圈组成，见图1-4-26。袋身、胶塞和垫圈均以橡胶为主体材

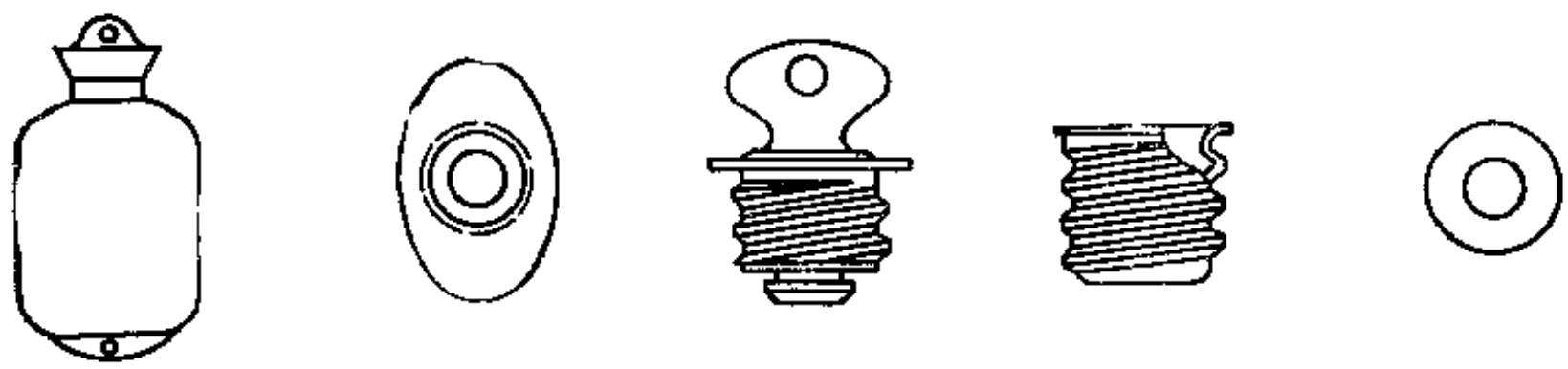


图 1-4-26 热水袋结构

料。螺纹盖由镀镍的铜、不锈钢或非金属材料（塑料、尼龙等）组成。金属与橡胶结合部分的密着性能须良好，没有渗水、漏水现象。

热水袋和冰囊的造型取决于模具设计，其外观与生产工艺，配方设计及模具表面光亮度等有关。模具一般为三爿结构，有二个阴模和一个模芯组成，花纹图案均刻在上下阴模上。根据产品使用要求和工艺条件来决定花纹的结构及深度。花纹具有防滑作用，新颖的花纹图案能增加产品的美观，提高人们的购买兴趣。热水袋的贮水量一般为1000～2000ml。

深花纹热水袋具有使用时柔软舒适、不烫手、保暖时间长等优点。双温热水袋的温度，因两面花纹深度不同、热量传递不同而有区别。三用、多用热水袋与普通热水袋除了保暖性能不同之外，还有其它功能区别，其螺盖上附有一种带活塞的橡胶管，使用时先往袋内灌注药液，然后将其倒挂，可作为灌肠冲洗之用。

2．配方设计

热水袋、冰囊胶料的配方，根据使用要求及加工工艺而定，由于产品对耐热性、耐水性，导热性等要求较高以及要求加工工艺性能良好，一般选用烟片胶为主体原料，同时因袋内贮有一定重量的水，因而要求变形较小，以供长期使用，故含胶率要适当高些。选用补强效果较好的补强剂，例如白炭黑、碳酸镁。由于热水袋装配胶塞处的橡胶始终处于扩张状态而容易断裂，胶料中应选用耐热、耐屈挠性良好的防老剂。热水袋还要求外观色泽鲜艳，可选用一定量的钛白粉，不迁移、非水溶性的有机颜料。防护体系应选用不变色、低变色、不迁移和耐热的防老剂。综上所述，在设计热水袋配方时应选用优质烟片胶为主体材料，含胶率以50～70%为宜。橡胶及配合剂不允许有杂质。加工工艺过程中，胶料必须通过滤胶，生

产场地及工具要保持清洁，避免垃圾杂质进入而影响产品质量。硫化体系通常采用低硫。促进剂通常以噻唑类为主，并用秋兰姆。软化剂可选用古马隆、凡士林、机油。配方举例见表1-4-43所示。

表 1-4-43 热水袋和冰囊配方举例

原材料名称	热水袋袋身	冰囊	热水袋胶塞	热水袋垫圈	原材料名称	热水袋袋身	冰囊	热水袋胶塞	热水袋垫圈
烟片胶	90	90	80～100	50	氧化锌	5～15	5～15	10	10
顺丁橡胶	10	10		50	硬脂酸	1～2	1～2	0.5～2.0	0.5～2.0
氯丁橡胶			0～20		石蜡	0.5～1	0.5～1		
硫黄	1.5～2.0	1.5～2.0	5～20	1.5～2.0	钛白粉	1～5			
促进剂CZ	0.8～1.4			0.5～1.0	锌钡白	5～15	5～15		
促进剂DM	0.8～1.4	0.5～1			碳酸钙	40～0	50～60	200～500	100～250
促进剂TMTD	0.2～0.5		0.2～0.5	0.2～0.5	古马隆树脂				2～5
促进剂D		0.1～0.5	0.5～1	0.2～0.5	白炭黑	5～15			
促进剂M		0.8～1.2			陶土			100～300	50～100
防老剂MB	0.5～1	0.5～0.1		0.5～2	氧化铁红		0.3		
防老剂CEA	0.5～1				有机颜料	1.2～1.8	0.5～1.0		
防老剂4426-S	0.5～1				香精	少量			
防老剂A				0.5～1	机油	1.5～3	2.5～5	3～10	
防老剂D		0.5～1							

（三）工艺过程简述

1．工艺流程

工艺流程见图1-4-27。

2．工艺简述

首先需保证热水袋、冰囊各部件的相互配合不漏水，同时外观色泽鲜艳。必须重视生产工序的每一个工艺环节。生胶要除去表面包皮胶或选用白绉胶。原材料的水分必须严格控制，对水分较多的原材料要烘干才能使用。胶料必须经过滤胶，要求除去杂质以保证清洁。生产场地的环境要保持清洁，以避免灰尘、杂质影响质量。配合剂在混炼过程中需分散均匀。混炼胶需要达到一定的可塑度标准。放置胶片的布板要定期洗刷，以保持清洁。硫化后取出模芯须用清洁手套，以防沾污袋身表面。硫化后脱模芯前要先将模具放入冷水中，冷却1～2分钟，然后将袋身两面与模芯划松，再用插入式脱模机脱芯。模芯上水滴需揩干，并对模芯热烘，保持一定温度，为了保证热水袋、冰囊的表面光泽，模具需定期用布轮抛光并清洗干净。热水袋和冰囊都需经清洗（热水袋需装胶塞等配件，冰囊则不装配件），先经氢氧化钠稀溶液（比重为波美4度）浸洗，并不断翻动，再先后用热水和冷水清洗，使热水袋、冰囊不带碱性，最后须经过检验，确定没有漏气之后，才能包装出厂。

热水袋采用模压法生产，模具为三片结构，由二个外模和一个模芯组成。模芯重量达20kg，劳动强度大，工序繁多、复杂，机械化程度低，这对于发展生产、提高质量和提高操作人员的技术水平都是一大阻碍。根据国外资料介绍，许多国家都采用注射式成型自动硫化机械设备，先将胶料在低温下由气缸推动柱塞，将胶料注射在模型与模芯之间的空隙，使其成型和硫化，然后自动启模、脱芯。胶塞也在硫化过程中同时自动安装，整个生产工艺过程一次完成，时间约2～3分钟，其劳动强度大大减轻，工序简化，边料返回胶少，仅是模压工艺的30～40%。但注压法对胶料的要求，对操作及维修人员的技术水平提出了较高的要

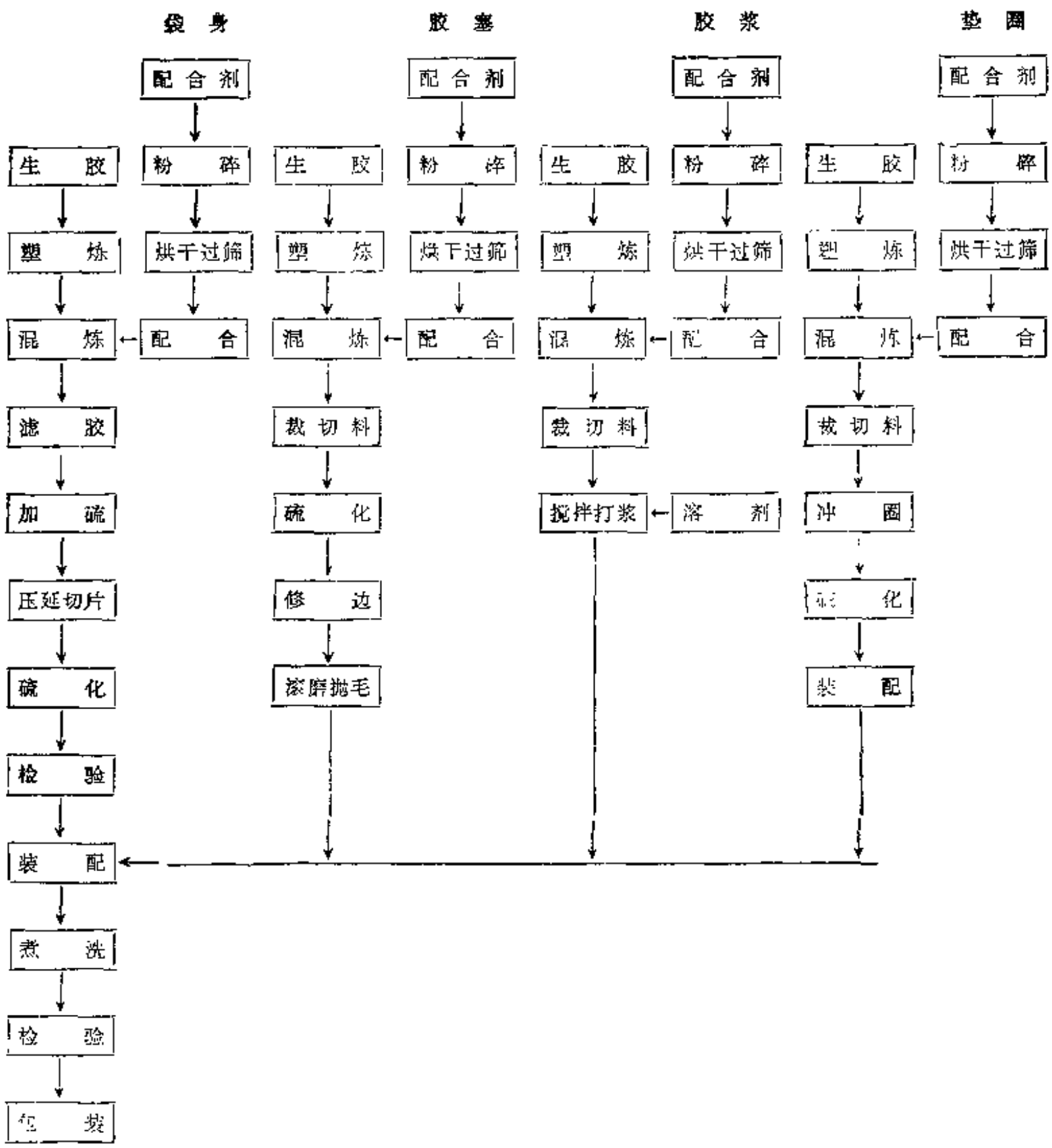


图 1-4-27 热水袋袋身、胶塞、胶浆及垫圈工艺流程

求。注射成型热水袋生产机械设备有许多优点：①彻底改变落后的模压生产工艺方法；②能节约橡胶；③提高胶塞与袋颈粘着性；④有利于扩大合成橡胶使用量；⑤有利于产品质量稳定。

（四）主要质量问题及预防措施

热水袋、冰囊常见质量问题及预防措施见表1-4-14。

表 1-4-44 热水袋、冰囊常见质量问题及预防措施

质量问题	产生原因	预防措施
气泡	原材料水分过多	原材料烘干后使用
	欠硫	延长硫化时间
	胶片过薄	保证压延胶片厚度
	胶料可塑度过高	降低胶料可塑度

续表

质量问题	产生原因	预防措施
缺料	胶片重量过低	增加胶片重量
	胶料可塑度过低	提高胶料可塑度
	胶料装模不准	根据模型规格，正确装料
	胶料装模后，硫化前的停放时间过长	胶料装模后，操作要迅速
	硫化平板或模具不平整	修理、校正或调换硫化平板或模具
污渍杂质	原材料有杂质	原材料经粉碎、过筛，胶料经滤胶
	外来杂质尘粒	保持生产场地清洁
	放胶料的布板不清洁	洗刷布板
	模具不干净	对模具经常抛光、清洗
脱模时袋破裂	胶料硫化速度过快	调整硫化速度
	过　硫	减少硫化时间
	胶料可塑度过低	提高胶料可塑度
	胶料有杂质	胶料经过滤并保持场地清洁
	袋口边料有裂口	剪去袋口边料并使保持圆弧形

（胡妙林）

二、橡皮线、橡皮圈、橡皮布

（一）橡皮线和橡皮带

1. 用途、种类及规格

（1）用途　橡皮线与纤维材料编织成松紧带、绳、布及袜口等弹性织物后，用于制做服装及护身用品、针织内衣、运动服等方面。随着人民生活水平的提高，服装需要紧身、美观，因而橡皮线的需求量猛增。为了降低服装成本，用户要求生产定伸应力高，永久变形小的橡皮带，所以现在也生产直接制做服装的橡皮带，它们不经编织即可作为松紧带，直接缝制在服装中。橡皮线也可在航空方面作为飞机模型的动力橡皮筋及跳伞绳索等。在医疗方面可以作为橡皮止血带，供急救止血之用。用橡皮线编织成带，可以捆绑因血丝虫引起的橡皮腿肿，对治疗该病起了很大作用，此种橡皮线要有良好的耐天候老化性能和耐泥水腐蚀的性能。

（2）种类　橡皮线分方形和圆形两种。方形用干胶制造，圆形用胶乳制造（见本分册第二篇胶乳制品部分）。方形橡皮线根据断面的不同又可分为正方形和长方形两种，同时也生产由用户提出的各种特定规格的橡皮带。

（3）规格　方形橡皮线国际上都用英制，即按橡皮线断面边长为1in的若干分之一来表示号数。例如，号数为100，即其断面边长为$\frac{1}{100}$in。方形橡皮线的规格见表1-4-45。橡皮带（出口带）规格见表1-4-46。

2. 胶料配方

橡皮线对含胶率及生胶质量均有较高要求。一般使用一级天然烟片胶。橡胶要经过洗刷、清洁。促进剂的选择应谨慎，要求选用硫化曲线平坦、定伸应力高、耐焦烧性能和耐臭氧老化性能好、操作安全的促进剂。促进剂一般都采用并用，促进剂并用能提高硫化胶的一系列物理机械性能，如定伸应力、拉伸强度、硬度等。为此一般选用醛胺类，特别是乙醛胺（促进剂AA）；透明橡皮线配方中不用氧化锌，用轻质活性碳酸钙，以保持制品具有一定的

表 1-4-45 方形橡皮线规格

规格，号	断面边长		规格，号	断面边长	
	公制，mm	英制，in		公制，mm	英制，in
100	0.25	1/100	44	0.58	1/44
80	0.32	1/80	40	0.63	1/40
70	0.37	1/70	36	0.71	1/36
60	0.42	1/60	24	1.05	1/24
58	0.44	1/58	12	2.12	1/12
48	0.53	1/48			

表 1-4-46 橡皮带（出口带）规格

规格，in	宽度		厚度		规格，in	宽度		厚度	
	mm	公差，mm	mm	公差，mm		mm	公差，mm	mm	公差，mm
1/8	3.2	±0.4	0.33	±0.05	1/2	12.7	±0.4	0.33	±0.05
3/16	4.8	±0.4	0.33	±0.05	5/8	15.9	±0.5	0.30	±0.05
1/4	6.4	±0.4	0.33	±0.05	3/4	19.1	±0.5	0.30	±0.05
5/16	8.0	±0.4	0.33	±0.05	7/8	22.2	±0.5	0.30	±0.05
3/8	9.5	±0.4	0.33	±0.05	1	25.4	±0.5	0.30	±0.05

透明度。用于航空模型的动力橡皮筋，要求弹性好、永久变形小、相对密度小、耐动态老化性能好，为此要选用高效多能的防老剂如4010NA、A等。为了使橡胶制品获得最佳物理机械性能，也可通过硫化体系来调节。

为了防止橡皮线变色，可选用不变色的酚类防老剂，这样既可提高老化性，又能保持颜色鲜艳，加用钛白粉可增进产品色泽鲜艳，配方示例见表1-4-47中的白色橡皮线。

表 1-4-47 胶 料 配 方

原材料	透明橡皮线	白色橡皮线	原材料	透明橡皮线	白色橡皮线
1级烟片胶	100	100	石蜡	1	2
硫黄	5	2	硬脂酸	0.5	0.8
促进剂AA	0.9	—	轻质活性碳酸钙	10.8	—
促进剂M	—	1.2	钛白粉	—	6
促进剂A	0.25	—	氧化锌	—	2.5
防老剂MB	—	2	酞青蓝	—	0.015
防老剂D	1.5	—	合计	119.95	118.515
防老剂DOD	—	2	含胶率，%	83.8	84.5

3。技术性能要求

对橡皮线的性能要求是伸长率大，永久变形小，弹性大和硬度小。橡皮线总是在伸张状态下使用，故要求有较好的耐老化性能。橡皮线的一般物理机械性能要求见表1-4-48。

表 1-4-48 橡皮线物理机械性能

项目	指标
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	>19.6(200)
扯断伸长率，%	>800
扯断永久变形，%	<12
热空气老化系数(70℃×72h)	>0.8

4。工艺简述

橡皮线的生产流程如图1-4-28。

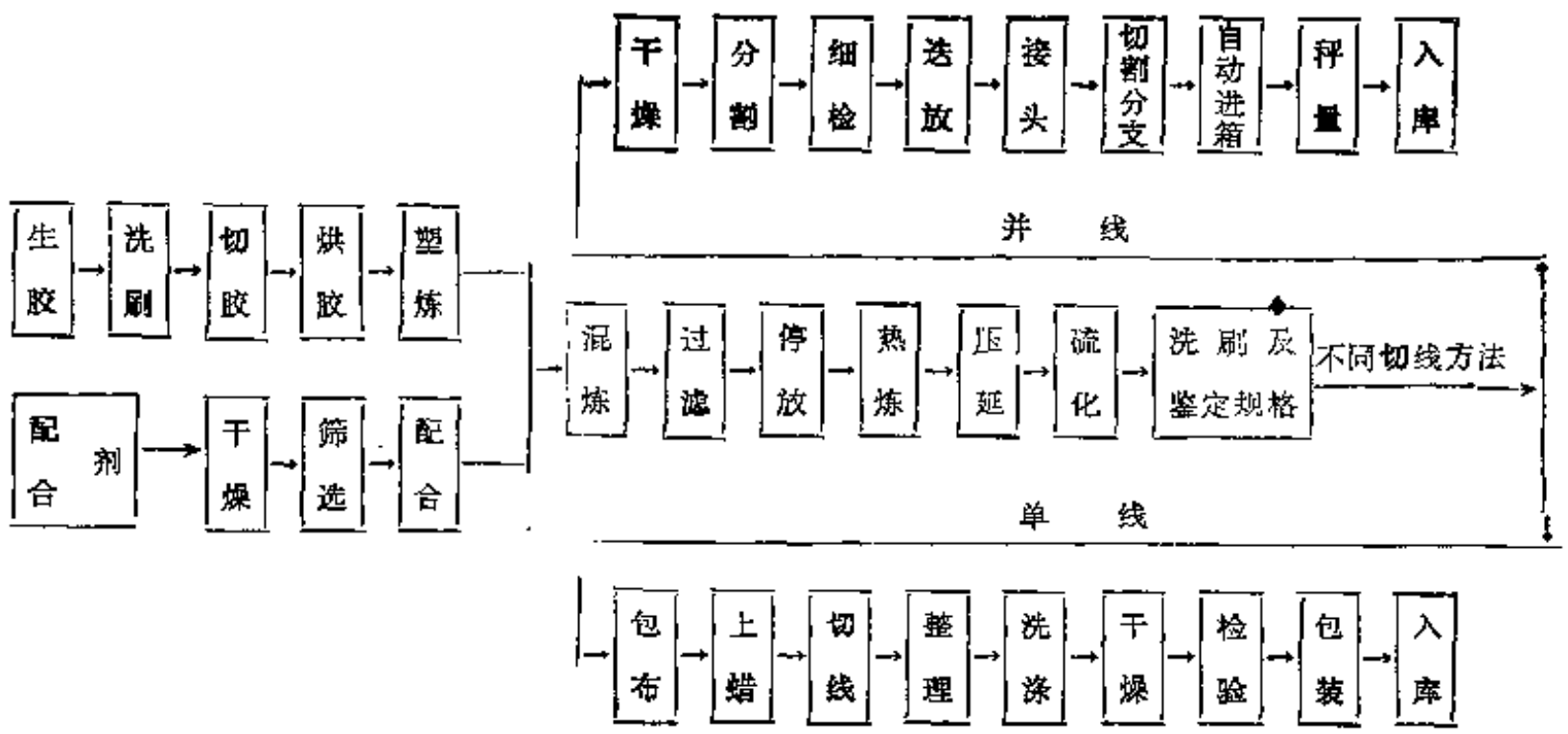


图 1-4-28 橡皮线的生产流程

（1）塑炼 用开炼机一次塑炼，塑性（威氏）要求达到0.3～0.35。

（2）混炼 采用翻斗式捏和机进行混炼，混炼塑性控制在0.45～0.50。

（3）过滤 橡皮线是薄型橡胶制品，要求胶料特别清洁，为了防止混炼胶料中含有杂质而影响产品质量，混炼后要进行过滤。过滤条件是：过滤用压出机的机身温度控制在50～60℃，机头温度100℃，供胶温度为70～80℃，过滤出来的胶料温度应在100℃以上。在机头上装有两层钢丝过滤网（分别为36目和44目）。

热炼条件是：辊温为65～70℃，辊距为5～6mm，供胶宽度为60～70mm，厚度为6～8mm。

（4）压延 方形橡皮线的半制品橡皮坯布用压延法制取。压延前，胶料需进行热炼。热炼分为粗炼和细炼两步。粗炼条件为：辊温40～50℃，辊距1mm，薄通3～4次，胶料温度在55℃左右。 细炼的条件为：辊温55～60℃，辊距4～5mm，胶料温度70℃左右。热炼后，胶料塑性在0.55左右，表面要光滑。

压延时，一般采用的上、中辊温分别为90～95℃和85～90℃，下辊为冷辊。压延胶片厚度要求均匀一致。为了防止胶片互粘，表面要用自动拍粉机涂敷隔离剂（滑石粉），然后卷取在硫化圆筒上，以胶片形式进行硫化，其装置示意见图1-4-29。

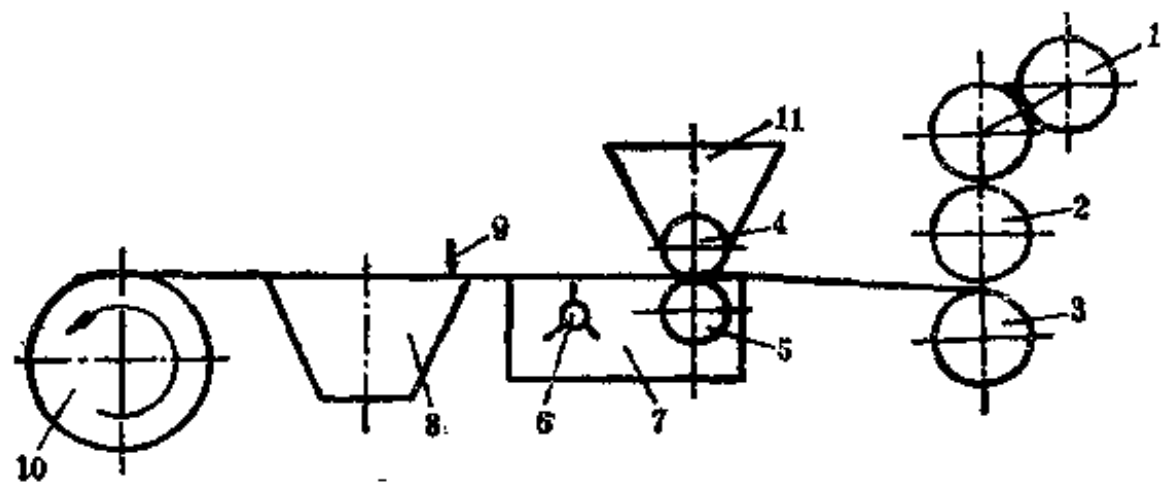


图 1-4-29 自动拍粉机

1—三辊压延机；2—传动辊；3—冷却辊；4，5—压辊（外套一层帆布）；6—搅拌辊（由木芯及附着表面的铁丝构成）；7—粉槽；8—余粉收集器；9—刮刀（将胶面的余粉刮去）；10—胶卷；11—滑石粉加料斗

（5）硫化　用切边机切除卷在铝制辊筒上的胶片（卷胶厚度控制在25～40mm左右）的边缘胶片，切除宽度1cm左右，保持边缘整齐，切边时要充分喷水，防止层与层之间粘搭。

为了防止硫化胶片的边缘出现水渍，两边需用150mm宽的橡皮布包牢扎紧，再用6cm宽的布条缠绕1～2层，缠绕松紧程度要保持坯布不下坠（否则会出现局部欠硫现象）而且还要防止坯布表层有皱纹，然后送入硫化罐中以直接过热蒸汽硫化。硫化用的铝制辊筒表面要平滑，圆度要较精密，避免凸凹不平，否则易产生欠硫现象及影响胶片质量。

硫化开始阶段，采用逐步升温，升温时排气阀要开足，待升压后立即关小，以保持一定的气压，排除其冷凝水，但中途不排气。硫化完毕出罐后，先将包布解开，然后进行洗涤、干燥，以清除粘附在胶片表面的滑石粉和降低橡皮坯布的温度，再进行质量检验(例如厚度、规格、洞眼多少等)，硫化条件见表1-4-49。

表 1-4-49　硫 化 条 件

规格		升压时间,min	蒸汽压力，MPa(kgf/cm²)		硫化时间，min
透明橡皮线	80号	30	0.24	(2.4)	105～115
	70号	30	0.24	(2.4)	90～100
	58号	25	0.24	(2.4)	75～90
	48号	25	0.24	(2.4)	80～95
	44号	25	0.24	(2.4)	80～95
	40号	25	0.24	(2.4)	90～105
	36号	25	0.24	(2.4)	90～105
白色橡皮线	58号	25	0.24	(2.4)	85～100
	48号	25	0.24	(2.4)	85～100
	44号	25	0.24	(2.4)	90～105
	40号	25	0.24	(2.4)	90～105
	36号	25	0.24	(2.4)	90～105
动力橡皮筋		30	0.22	(2.2)	90
白色橡皮带		30	0.24	(2.4)	85～105
黑色橡皮带		30	0.24	(2.4)	80～100

注：100号的硫化条件和48号相同，升压时间系指达到硫化蒸汽压力的时间，而硫化时间不包括升压时间。

（6）切线　切线是橡皮线制造过程中的主要工序，切线方法有两种，一种是辊筒式单刀切割，另一种是“出云”式或“井东”式多刀切割。

辊筒式单刀切割橡皮单线的工艺如下。

①　为了适应切线工艺的要求，将硫化好的橡皮坯布均匀地包卷于切线大辊筒上，并在橡皮坯布的最外层先用肥皂水擦洗，然后涂上一层熔融石蜡（熔点54～58℃；如果车间温度在10℃以下时，为了防止涂好的石蜡层裂开，要加入适量的凡士林），以减少切线时橡皮坯布发生移动，另外对切线刀片也可起到润滑作用。切线大辊筒的圆度要精密，辊筒表面需包硬质胶层，胶层一般厚25mm，硬度（邵尔A）90，在硬质胶层外面再包一层3～4mm厚的软质胶层，硬度（邵尔A）为60，作为切割橡皮坯布时的垫底。如发现软质胶层表面因切割次数太多而松散时，应及时调换，否则在切割时底层易发生移动，会影响橡皮线切割质量。

②　刀片钢材一般用60Si₂Zn（钢材型号）；硬度50～80（洛氏）；厚度8～12mm；直径275～300mm。

③ 厚度超过要求的刀坯应按图1-4-30尺寸进行切削。要求刀片外观无明显的切削刀痕。

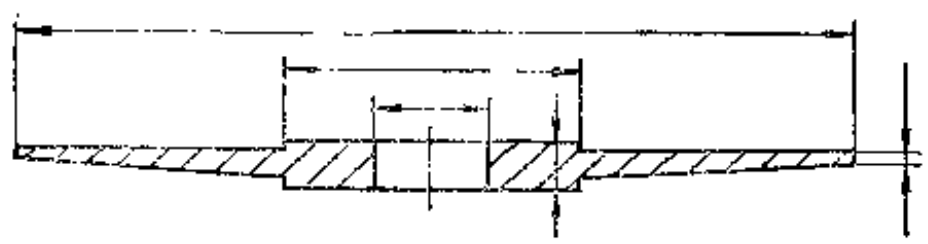


图 1-4-30 刀坯尺寸切削标准图

④ 刀片厚度控制为10～12mm，直径为220～300mm；砂轮采用ZYG 60氧化铝树脂结合（砂轮代号）。

磨削时砂轮转速为1400r/min。磨刀片时，用冷水冷却，首先粗磨刀片的平面，其次再磨削其斜面，最后精磨平面，刀片的平面公差不大于0.1mm，斜面公差不大于0.05mm。

⑤ 切线质量的关键在于切线刀的整修质量。经磨削好的刀片安装在切线刀架上，在慢速旋转下用三角刮刀整修锋口，将刀锋角度刮削成20°左右，然后在旋转下用油石研磨，提高其光洁度。刀片刮削厚度视刀片大小及规格而调节。一般在切割细规格时，刮削部分应比切割粗规格时要薄些。

切不同规格橡皮线时，可调换齿轮，以改变刀架的移动速度，圆盘刀的转速一般为2800～3000r/min，为了降低圆盘刀切线时的温度（因温度过高会使橡皮线发粘而拉出），需要在圆盘刀上涂蜡和喷冷却水。

"出云式"、"井东式"多刀切割橡皮并线工艺如下。

① 分割 为了适应切割并线工艺的要求，将硫化后的橡皮坯布，检查流转卡片，核对牌号与实际是否相符，仔细核对分割刀距，严格控制各种规格橡皮线所要求的分割宽度。

② 分割刀要锋利，厚薄一致，以保证分割并线坯布的宽度一致，均匀地自动送放在周转箱内。

③ 分割后的坯布叠放在专用的周转箱内，头、尾要留在箱外，并注上顺序，分割完毕后，流转卡片放在分割好的坯布上，留待下道工序。

④ 分割后的坯布在光透照下，发现有硬质物及气孔、砂洞、严重折皱、凹凸不平等情况，应酌情处理，以保证坯布质量为前提，生产合格的橡胶并线。

⑤ 坯布接头前应将接头机预热到100℃，稳定10分钟，坯布两端用打毛机打毛，然后涂上胶浆，在接头机上压紧10分钟，接头处不翘头，同时测定接头处的拉伸强度，达到并线的标准，才可通过，严禁剥拉，以保证并线切割。

⑥ 接好头的坯布应堆放整齐，停放4小时以上，便于上机正常切割。

由于织带行业引进国外先进的包纱机，所以一定要用橡皮并线配套。目前生产橡皮并线的单位很多，使用设备有采取日本"出云式"切割机和国内自制的切割机及采用日本"井东式"切割机三种。

现将各种生产并线设备简单介绍如下。

① "出云式"能切割36号、40号、48号～80号各种规格橡皮线，设备结构特点是刀片两端面镶嵌啮合。该设备优点是刀片寿命长，能切割80号左右规格的橡皮并线，切割速度快，每分钟可达60m。缺点是刀片制造精度高，价格高。

② "国内自制设备"结构特点和日本"出云式"相似，也属于刀片两端面镶嵌啮合。能切橡皮线的规格和"出云式"相同，但切割速度低于"出云式"。

③ "井东式"能切割36号～59号各种规格橡皮线，设备结构特点为刀片一端镶嵌啮合。该设备优点是装配简单，刀片价格低，切割速度快。缺点是刀片寿命较短，较难切割59号以

上的细规格橡皮线。

以上三种设备的生产流程都相同，生产的橡皮并线都具有以下优点。

橡皮线切割面光洁，截面呈正方形，几何精度能保证在0.015mm以下，长度能达到无限长。可使橡皮线的各种物理技术数据在同产品中达到统一，织出的带子平整，质量高。

多刀切割机比单刀切割机有以下优点：设备体积小，生产效率高，每台每班产量是单刀切割机的10倍，辅助设备少，劳动强度较低，而且人员可减少40%，占地面积可减少2/3。与此相反，单刀切割的橡皮线，截面是菱形，截面误差7%，切割面不光洁，长度一般不超过70m，在包纱织带时，由于左右相邻的橡皮线不一定完全相同（指生产过程中），使织出的带子不平直，另外由于橡皮线长度不一，引起产品接头多，正品率低，同时工艺复杂。

总之，多刀切线有很多优点，必然代替辊筒式单刀切线，这种工艺是今后橡皮线工业发展的方向。

（7）整理　由辊筒式切割的单线，将自切线大辊筒上剥离，单根绕于专用的六角辊筒上，而成环形，便于使用。

由"出云式"或"井东式"切割的并线，根据用户所需支数分支，由自动落箱装置自动均匀地进箱，头、尾用透明胶粘带贴在箱盖上，便于用户使用。

5．成品检验

（1）橡皮线半成品的物理机械性能按部颁标准"橡胶物理机械性能试验方法"进行试验。

（2）橡皮线的外观用肉眼在光线充足处，按照外观挑选检验标准逐支检查，必要时可用千分测量计测量截面宽度。

（二）橡皮圈

1．用途、种类及规格

橡皮圈在工业上用于捆扎电焊条、电池等；在日常生活方面，主要用于捆扎票、卷、文件和玩具等。

橡皮圈分透明（褐色）和彩色两种，透明橡皮圈用干胶制造，彩色橡皮圈用胶乳浸渍法制造，目前彩色橡皮圈也有用干胶制造的。它们的规格详见表1-4-50。

表 1-4-50　橡皮圈规格

规格	12号	14号	16号	18号	32号
半周长允许范围,mm	44±4	54±5	70±7	80±8	80±8
厚度允许范围,mm	1±0.2	1±0.2	1.2±0.2	1.2±0.2	1.2±0.2
宽度允许范围,mm	1.4±0.2	1.4±0.2	1.4±0.2	1.4±0.2	2.3±0.3

2．胶料配方

透明橡皮圈的含胶率很高，一般在93%以上，通常使用一级烟片胶为主体材料。促进剂的选择很重要，应选用能提供高硫化胶强力、硫化曲线平坦、耐焦烧性能好的促进剂（例如促进剂DM、TMTD等）。胶料配方及物理机械性能见表1-4-51。

3．工艺简述

表 1-4-51 橡皮圈胶料配方及物理机械性能

配方				物理机械性能	
项目	用量	项目	用量	项目	指标
天然橡胶I号	100	硬脂酸	0.5	拉伸强度,MPa(kgf/cm²)	>19.6(200)
硫黄	2	氧化锌	1.5	伸长率,%	>700
促进剂DM	0.7	活性轻质碳酸钙	1.0	永久变形,%	<15
促进剂TMTD	0.1	凡士林	0.5	老化系数(70℃×72h)	>0.8
防老剂D	1.0				
		合计	107.3		
		含胶率	93.7%		

（1）工艺流程　橡皮圈的生产工艺流程见图1-4-31。

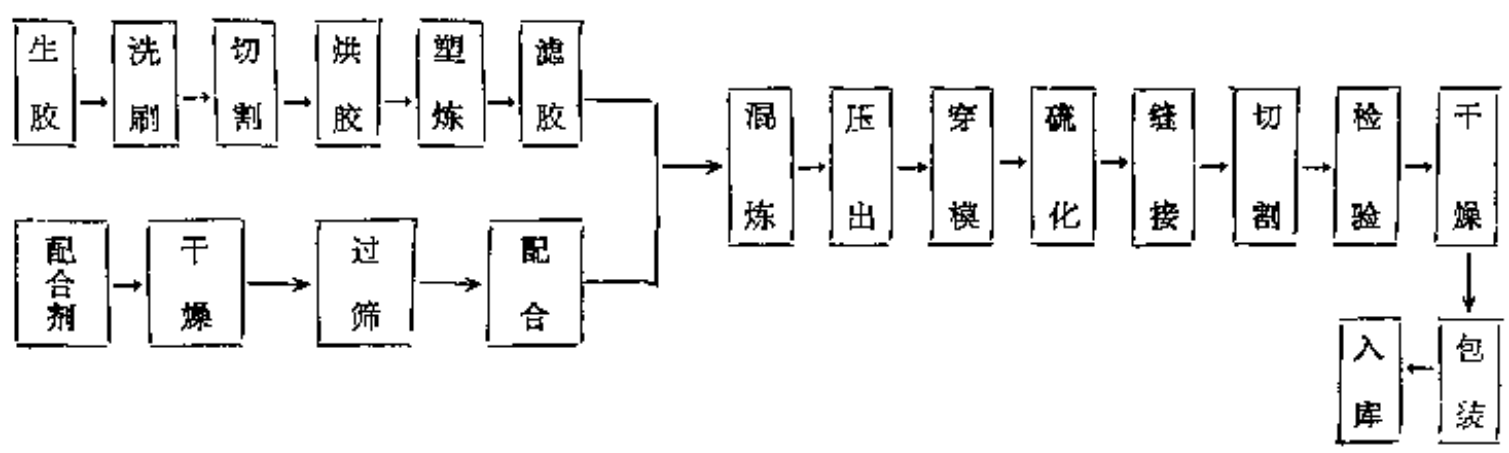


图 1-4-31　橡皮圈的生产工艺流程

（2）塑炼　混炼及滤胶与橡皮线工艺相同。橡皮圈也是薄型橡胶制品，要求胶料不能有丝毫杂质，否则会影响制品质量。

（3）压出　橡皮圈半成品管坯是用压出方法制造的，要求管坯厚度均匀，表面光滑。为此，应严格控制胶料塑性和压出温度，胶料塑性一般应控制在0.55左右，压出机温度为：机身30～40℃，机头80～90℃，口型90～95℃。压出管坯的内部喷洒隔离剂（滑石粉），以防止粘接。压出管坯达到一定长度后，经自动控长切割装置，自动切割并送到帆布带上冷却（见图1-4-32）。

自动控长、切割、推动管坯的联合机装置的工作原理如下：不同规格的管坯，到达预定长度后，碰到水银触板1，使水银开关通电，通过继电器使牵引磁铁2起作用并带动有缺口的齿轮3与不断旋转的主动齿轮4啮合，开始旋转，此时与齿轮3相串联的装有电热的切割刀片5将压出管坯割断，同时，串联于轴上的偏心轮6压动杠杆的一端，使触板1上升，水银开关下坠还原，断开电路。同时，齿轮3旋转一周回复到缺口，又与主动齿轮4脱离停止转动。另一方面，链条轮7又带动装置上的凸轮8旋转，使推胶板在触板1上升时，将已被切割断的管坯推到冷却运送带11上。

（4）硫化　将定长管坯穿入规定的圆钢上，圆钢比管坯略长，穿好后再把管坯内的隔离剂例除，挂在硫化车架上，推入硫化罐内，用直接蒸汽硫化。

（5）切割　将硫化好的胶筒，用缝纫机缝接，送入水槽，然后利用切割机切成环。切割时刀的上下移动频率为500次/分。切割不同规格的橡皮圈时，可调换齿轮齿数，以改变胶筒的移动速度。切圈的刀片规格为：上刀长度264mm，宽度90mm，厚度8～10mm；下刀

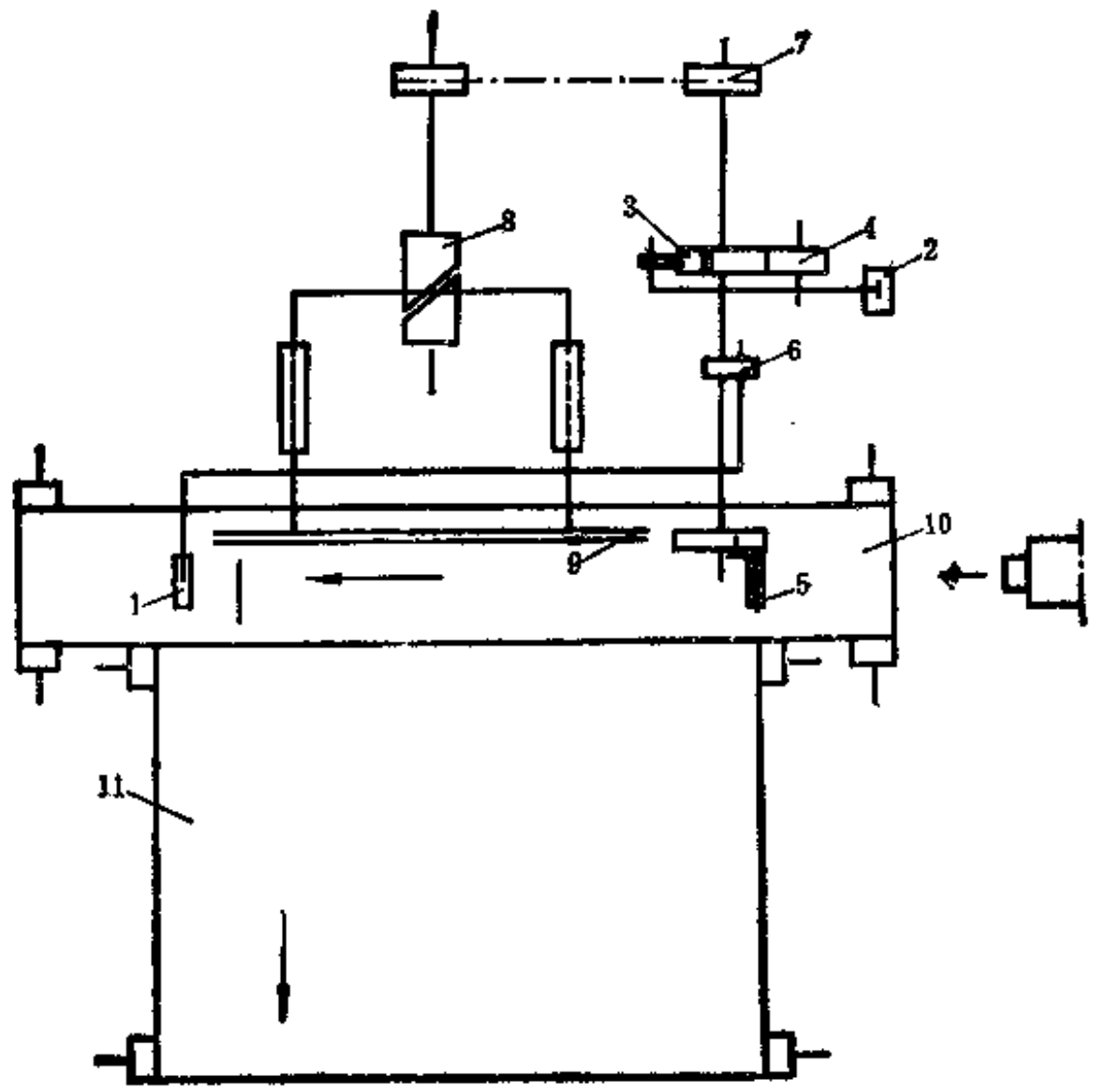


图 1-4-32 自动控制长度、切割、推动联合装置

1—带有水银触板的开关；2—牵引磁铁；3—缺口齿轮；4—主动齿轮；5—切割刀片；6—偏心轮；7—链条轮；8—凸轮；9—推胶板；10—输送带；11—冷却运送带

长度264mm，宽度不限，厚度8～10mm。

4. 橡皮圈主要质量问题及改进措施

橡皮圈主要质量问题及改进措施见表1-4-52。

表 1-4-52 橡皮圈主要质量问题及改进措施

质量问题	产生原因	改进措施
压出管坯粗糙	1. 可塑度过低 2. 机头温度过低	1. 提高可塑度 2. 提高机头温度
挤出管坯中有裂痕	机头口型内混有杂质	1. 混炼时防止配合剂结团及杂质混入 2. 将口型内的杂质清除
硫化过程中产生严重变形	管坯中有隔离剂(滑石粉)	将管坯内的隔离剂(滑石粉)倒净后再硫化
橡皮圈切割面发毛或闭口	刀口不快	调换刀片进行磨削后再使用

（三）橡皮布

1. 用途、种类及规格

橡皮布的用途、种类及规格综合如表1-4-53。

2. 胶料配方

除了耐油橡皮布采用丁腈橡胶外，其余都用一级烟片胶。耐酸碱橡皮布，含胶率较低。配方中应多量填充硫酸钡（沉淀法）与陶土。几种典型橡皮布的配方见表1-4-54。

3. 工艺简述

表 1-4-53 橡皮布的种类、用途及规格

种　类	用　途	规　格
黑色橡皮布	工业机械设备上的防尘、密封、垫衬等	厚度0.5～2mm；宽度550mm；长度15～50m
耐油橡皮布	工业机械上与各种油类接触的密封、衬垫等	厚度0.5～2mm；宽度550mm；长度15～50m
耐酸碱橡皮布	保护化工设备上与各种酸碱介质接触的零件	厚度2mm；宽度550mm；长度15～50m
彩色橡皮布	作为成人和儿童用的围嘴、尿布、床垫及妇女卫生带等	厚度0.32±0.4mm；宽度570mm；长度15m以上

表 1-4-54 各种橡皮布的配方

原材料	黑色橡皮布	耐油橡皮布	耐酸碱橡皮布	彩色橡皮布	原材料	黑色橡皮布	耐油橡皮布	耐酸碱橡皮布	彩色橡皮布
天然橡胶1号	100	—	100	100	锌钡白	10	—	—	22
丁腈橡胶—26	—	100	—	—	轻质碳酸钙	80.0	26.8	—	110
硫黄	2	2	2	3	白油膏	10	—	—	33
促进剂M	—	0.7	—	0.6	喷雾软质炭黑	5	—	—	—
促进剂DM	0.2	—	1	—	硫酸钡	—	—	100	—
促进剂D	—	1	—	—	陶土	—	13.4	34.0	—
促进剂TMTD	—	—	0.1	0.1	邻苯二甲酸二丁酯	—	15	4	—
促进剂808	0.8	—	—	—	滚筒法硬质炭黑	—	53.5	—	—
防老剂DQD	—	—	—	0.5	碳酸镁	—	—	—	7
防老剂D	1.0	1.0	1.5	—	着色剂	—	—	—	0.6
石蜡	2	1	1	—	合计	217.5	222.5	250.1	253.1
硬脂酸	1.5	3.0	2.0	1.3					
氧化锌	5	5.0	4.5	4.5	含胶率,%	45.9	44.9	39.9	39.6

（1）生产流程　橡皮布生产工艺流程如图1-4-33。

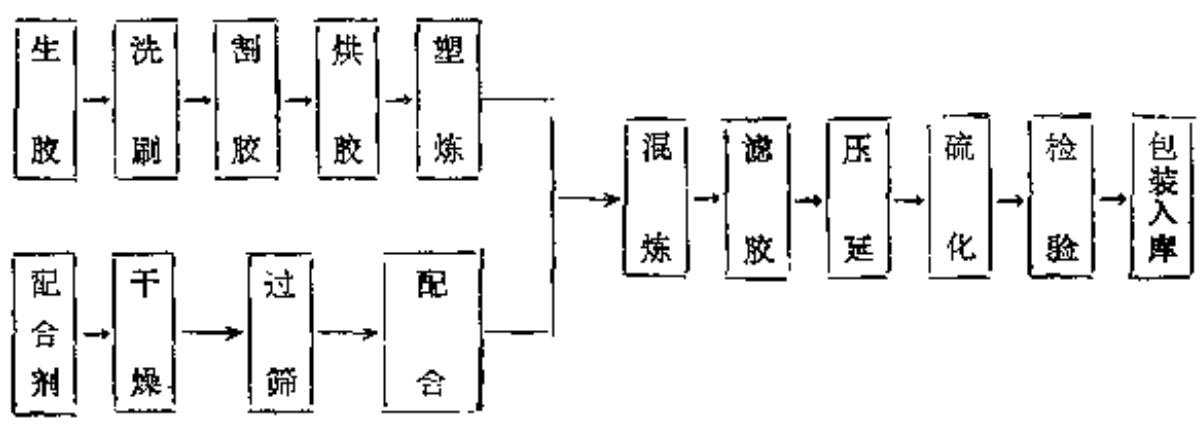


图 1-4-33 橡皮布生产工艺流程

（2）塑炼　黑色橡皮布、耐酸碱橡皮布、彩色橡皮布的塑炼胶可塑度一般控制在0.2～0.25。

耐油橡皮布采用丁腈橡胶，用低温（30～40℃）薄通塑炼，在第三段时加入二丁酯继续薄通，冷却后混炼。塑炼胶可塑度一般为0.35～0.40。

（3）混炼　混炼方法除耐油橡皮布外与橡皮线相同。耐油橡皮布混炼时辊温控制40℃左右。混炼时，待配合剂混匀后加硫黄，然后薄通、放厚、出片冷却。

（4）压延　压延方法与橡皮线相同。混炼胶片在开炼机上进行热炼（辊距4～5mm，辊温60℃左右），然后向压延机供胶（辊距5～6mm，辊温70℃左右）。

压延辊温上辊控制在95～100℃，中辊为90～95℃，下辊冷却（除耐油橡皮布外）。

耐油橡皮布的压延温度一般上辊控制在60～65℃，中辊为55～60℃，下辊冷却。

彩色橡皮布隔离剂采用玉米粉，以使橡皮布色泽鲜艳，如用滑石粉，则橡皮布的表面有花斑，色泽也不鲜艳。

（5）硫化　硫化方法及质量问题参见橡皮线，硫化条件见表1-4-55。

表 1-4-55　橡皮布的硫化条件

硫化胶片名称	升压时间，min	蒸汽压力，MPa(kgf/cm²)		硫化时间，min
黑色橡皮布	20	0.24	(2.4)	80
耐酸碱橡皮布	20	0.24	(2.4)	80
耐油橡皮布(1～0.5mm厚)	25	0.24	(2.4)	95～105
耐油橡皮布(1.5～20mm厚)	25	0.24	(2.4)	105～110
彩色橡皮布	20	0.24	(2.4)	60

注：升压时间系指达到规定的硫化蒸汽压力的时间；硫化时间不包括升压时间。

4. 技术性能要求

各种橡皮布的物理机械性能要求见表1-4-56。

表 1-4-56　各种橡皮布的物理机械性能

项　　目	黑色橡皮布	彩色橡皮布	耐酸碱橡皮布	耐油橡皮布
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)>	9.81(100)	9.81(100)	9.81(100)	11.8(120)
伸长率，% >	300	400	400	220
扯断永久变形，%<	30	30	35	20
硬　　度（邵尔）	50～70	50～77	55～70	65～75
老化系数(70℃×72h)>	0.7	0.65	0.7	0.85

5. 检验方法

（1）外观检验用目力在光线充足处检查砂眼、明疤等缺陷。

（2）厚度用千分表逐卷检验。

（3）物理机械性能按部颁标准"橡胶物理机械性能试验方法"进行检测。

（许云）

第二篇　胶乳制品和胶乳制品工艺

第一章　概　　论

第一节　胶 乳 工 业

胶乳工业是一门高分子加工工业，也是橡胶工业的一个分支。胶乳工业是使用胶乳——一种以高聚物稳定分散在水介质中的胶体分散体为主要原料，在分散体状态下加入各种助剂，然后胶凝、成膜、硫化、干燥以制得纯胶制品和胶乳与其它材料的复合制品（有称非纯胶制品或胶乳的应用）的工业。在我国，胶乳工业仍是一门新兴工业。

从历史上讲，最早知道胶乳和使用胶乳的人，应是中南美洲的当地印地安人，他们在哥伦布发现美洲大陆之前就已经使用胶乳制作器皿、雨衣、胶鞋、玩具等，当然，它们的制作是极其粗糙的，质量也是极其低劣的。

由于田间胶乳浓度很低，加上易受细菌和酶的作用而腐胶、凝固，所以印地安人的那种利用胶乳制作制品的方法当时无法发展。直到上个世纪，在发明了氨保存胶乳使其能在较长时间内处于稳定状态，同时解决了胶乳的浓缩方法之后，才又重新研究胶乳的应用，并逐步发展起来，到本世纪20年代以后形成为一门独立的工业。应用胶乳制作制品首先仍从浸渍方法开始，因为在此之前已有橡胶溶液的浸渍工艺，大约在1930年才完善地建立了胶乳浸渍制品工艺，1940年海绵、胶丝等制品也相继大规模地投入生产。当时全世界胶乳耗用量约3万吨。

第二次世界大战开发了合成橡胶技术，尤其是合成胶乳的出现，不仅扩大了胶乳工业的原料，同时还促进了胶乳工业的发展，扩大了胶乳的应用范围，见表2-1-1。近年来随着合成树脂胶乳的使用，特别是橡塑并用技术在胶乳中的开发。在胶体水分散体状态下实行橡塑共混，胶乳粒子的橡塑交织，以及其它各项现代科学技术的应用，进一步推动了胶乳工业的发展。据K. O.Calvert统计。全世界橡胶胶乳的耗量到1978年已超过70万吨（干胶）（若加上树脂胶乳则远远超过70万吨），其中天然胶乳30万吨（干胶）。合成橡胶胶乳和合成树脂胶乳的使用情况如表2-1-1所示。目前胶乳工业各种产品（或用途）的情况以及它们的耗胶情况，以1984年美国为例列于表2-1-2。

以上两表清楚地表明，所耗的胶乳品种以树脂胶乳最多，其次是合成橡胶胶乳，天然橡胶胶乳最少。各种胶乳制品和各种胶乳的应用均在发展之中，以油漆涂料、胶粘剂、纸张加工、地毯用胶和织物处理耗胶较多，胶乳纯胶制品仅占其中的一部分。胶乳工业的各种制品已深入到国民经济各部门和人民生活的各个方面。

苏联Л.Н. Еркова等人统计世界主要国家胶乳在国民经济各部门的比例如表2-1-3所示。由表可见，从1973到1978年胶乳在各部门中的应用比例发生了很大的变化。

我国胶乳工业是解放以后建立并逐步发展起来的，至今已有30多年的历史，目前胶乳纯胶制品耗胶近2万吨，产品有40余种。胶乳与其它材料的复合制品据不完全统计有地毯背衬、

表 2-1-1 胶乳的用途及分类

用途	胶乳种类	乙酸乙烯类胶乳		丙烯酸类胶乳		合成橡胶类胶乳		偏二氯乙烯和氯乙烯类胶乳		天然橡胶类胶乳
		均聚物	共聚物	甲基丙烯酸甲酯类共聚物	与苯乙烯的共聚物	丁二烯共聚物	氯丁二烯聚合物	偏二氯乙烯类	氯乙烯类	
建筑材料	光滑精修涂料	○	○	○	○	○		○	○	
	砂壁涂料		○	○	○					
	双层花纹涂料			○	○		○			
	灰浆附着增强剂		○	○	○					○
	灰浆混合剂	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	填缝料			○		○	○			
	地板涂料	○								
	地板材胶粘剂	○					○			○
	防水材料			○	○	○	○			
	沥青改性材料					○				○
一般涂料	木材涂料			○	○					
	金属涂料			○	○					
	防锈涂料			○						
纸张加工	粘土涂层用	○	○	○		○				
	防潮加工用							○		
	浸渗用	○	○	○		○	○		○	○
	耐油涂层用					○	○	○	○	
	层压粘合用		○	○						○
纤维加工	无纺布粘结剂	○		○		○		○	○	○
	静电植绒	○		○		○				○
	地毯背衬					○		○		○
	粘　结		○	○		○				
	轮胎帘线浸胶					○				○
	印染粘结剂		○	○		○				
纯制胶品	海绵橡胶					○	○			○
	浸渍制品					○	○			○
普通粘胶剂	木材粘结	○		○						○
	塑料粘结		○	○		○		○		
	金属粘结		○	○		○				
其它	皮革加工			○						
	表面抛光			○	○					

胶粘剂、涂料、人造皮毛、胶乳纸张、无纺布、再生革、胶乳水泥、胶乳沥青等。胶乳制品已遍及国民经济各部门，同时各种制品均有部分进入国际市场。产品质量也基本满足使用要求。全国现已有70多家胶乳制品厂，分布在全国23个省、市、自治区。

据十二个主要纯胶制品厂的资料统计，我国纯胶制品的产值比例如表2-1-4所示。

我国胶乳工业的原料90%以上是天然橡胶胶乳，合成橡胶胶乳主要用于造纸、印染、皮革和地毯工业。1985年主要纯胶制品耗胶比例如表2-1-5所示。

我国胶乳纯胶制品先后实现了避孕套、医用手套、家用手套、玩具彩球和球胆的联动化生产。联动机的结构多样，性能也逐渐趋于完善，其中避孕套浸渍-电检联动机、绒里家用手套生产线具有先进性。手套联动机式样多，既有单功能线也有多功能线，可以一机生产多种手套，并出现了用单板机监控生产参数。海绵生产虽仍是迟缓胶凝法，但已实现了连续起

表 2-1-2 美国不同制品和用途耗胶情况（干胶）

用　途	1984年耗量，吨	1988年预计耗量，吨	平均每年增长率，%	用　途	1984年耗量，吨	1988年预计耗量，吨	平均每年增长率，%
油漆、涂料	302092	326287	2	轮胎帘线、胶管、三角带用	13653	15785	3.7
胶粘剂	238544	293701	5.3	海绵及海绵粘结	10886	12746	4.1
纸张加工	220446	237637	2.1	手套浸渍	7484	8391	3.0
地　毯	152180	162613	1.7	玻璃纤维粘结剂	6486	7257	2.7
织物加工	105192	120832	1.0	人造革	3583	3311	1.9
无纺布	64183	70760	2.5	遮光剂类	3311	3901	4.2
抛光剂和人造石蜡类	40733	44951	2.5	耐油垫圈	2858	3447	4.8
填缝料、密封胶	28848	33793	4.0	土壤稳定剂	2359	2722	3.7
地板填料	22906	23814	1.0	其它	34881	40823	4.0
纤维板涂料	14878	16738	2.9				
水泥添加剂	13971	15422	2.5	总计	1301538	1464786	3.0
印刷油墨	14061	19504	8.0				

表 2-1-3 世界主要国家国民经济各部门之间用胶乳的比例

部　门	1973年	1978年	部　门	1973年	1978年
纯胶制品	50	16.9	化学工业	4.0	15.6
轻工业	17.7	13.7	纸张加工业	3.8	10.6
轮胎工业	10.4	13.1	其　它	9.0	10.7
建筑业	5.1	17.2	合　计	100.0	100.0

表 2-1-4 十二家主要胶乳制品厂纯胶制品产值比例

产　品	医疗卫生制品	海绵制品	手　套	胶　丝	玩　具	其　它
比例，%	15.11	24.63	10.3	8.75	4.87	36.34

表 2-1-5 1985年我国主要纯胶制品耗胶比例

制　品	海　绵	胶　管	胶　丝	工业手套	医用手套	家用手套	避孕套	其　它
耗胶，%	22	10	5.6	15.1	5.6	4	5.6	30.1

泡、定型、硫化和自动启合模等一条龙生产。

第二节　胶乳制品工艺

高分子材料的加工一般可分为：①在干橡胶与塑料中添加各种改性和加工助剂，通过机械力等作用使其混合并成型加工；②熔融或做成溶液进行加工，如抽丝、处理纤维、织物、用作涂料、胶粘剂等；③在高分子材料处于胶体水分散体的状态下加入助剂，制作各种制品。第三种加工便是我们胶乳制品工艺，也是本篇所要讨论的范围。

如前所述，胶乳是一种高聚物稳定分散在水介质中的胶体分散体系，由于此种体系分散介质和分散相之间存在很大的界面，持有很大的剩余表面能，从热力学上讲，这种体系是不

稳定的，它将会自动地向减少表面能的方向进行，粒子将自动合并，分散体系遭到破坏。但是，体系同时具有阻碍胶乳粒子接近或降低它们碰撞效果的作用，实际上使聚合物粒子之间不能接触，所以胶乳又具有相对的稳定性。胶乳工艺总是和强化和弱化或克服这些"因素"联系在一起。象胶乳在贮存、输送、配合中就必须强化至少不能弱化这些"因素"一样，需加入各种稳定剂和保护胶体的一类物质，然而当需要体系从分散的、游离的微粒状态转变为多粒子结合的分散状态直到形成连续体状态时，则必须弱化并克服上述"因素"，如加入电解质一类物质或对体系加热、冷冻、失水、机械作用等。显然，过高和过低的稳定性都会造成胶乳加工困难。

由含水的胶体分散体系变为高聚物连续薄膜是胶乳工艺的基础，无论是通过从胶乳中直接蒸发水分（所谓简单干燥法），还是通过胶凝后排除凝胶中水分的办法成膜，不同的胶凝成膜方法构成了不同的工艺方法。从胶乳中蒸发水分成膜的方法主要用于涂料、胶粘剂、某些以涂、刮、浸等方法成膜的制品。先胶凝后排除凝胶中的水分的方法又可分为向胶乳中加入缓凝剂、热敏剂等和外施凝固剂、外加静电场的办法。为了提高胶凝效率和凝胶质量，还可以将这些方法结合使用。

胶凝法可以用以制造厚壁和薄膜、空心和实心制品，如注模制品、海绵制品、热敏制品等，同时还可以通过使模型旋转的办法制造探空气球、空心玩具、皮球等。外施凝固剂胶凝法则用于制造各种浸渍制品。

简单干燥法的历程，大致可分为粒子的填充、变形、溶合、扩散过程。需要注意的是粒子变形溶合和扩散过程，若干燥温度高于最低成模温度，干燥的同时粒子发生变形溶合，形成连续的薄膜；若干燥温度比最低成膜温度低，则粒子不发生变形溶合，不能成膜或者不能形成连续薄膜。

所谓胶凝是在一定条件下使胶乳变得不稳定。失去稳定性的粒子由于布朗运动而碰撞在一起时就会在个别最憎水的地方粘合起来，由于这些单个（不变形）的粒子相互粘合而形成一定的空间结构，即凝胶。实验证明，凝胶为两相结构，即乳清为一相，橡胶网状结构为另一相。凝胶中孔的大小约为0.5μm，与胶乳粒子大小处于同一个数量级，整个凝胶是一种开孔结构。如果粒子失去稳定性的过程很慢，而粒子表面又只有一小部分相互接触，则形成的凝胶均匀，假若在胶乳中加入大量能引起胶凝作用的物质，则粒子立即失去稳定性，在相互碰撞时它们的大部分表面粘合起来，生成的粒子结合不牢且为乳清所隔离的聚集体，所以凝胶的质量松散不匀。在去稳定过程进行得极快时就会生成凝块。温度、pH值、胶凝剂的量以及胶乳中高聚物的含量都会直接影响胶凝。

凝胶生成后，胶凝过程并没有结束，已经相互粘合的粒子在凝胶中剩余的缓凝剂、热敏剂、凝固剂等作用下继续失去稳定性，相互进一步接近，在更多的表面部分粘合起来，导致凝胶的激烈收缩和压出分散介质，这就是脱水收缩。显然到上述各种助剂消耗殆尽时，粒子间新的接触不能形成新的结合区域而只能使原有的粒子粘合部分扩大或进一步接近，这时凝胶收缩自然就进行的很慢了。实验证明，脱水收缩后的凝胶总量含有相同量的水，这一恒定关系是由凝胶物质的溶剂化能力决定的。

胶凝、脱水收缩后的胶膜必须经过热处理、硫化、干燥。实验还证明，在成膜后用各种液体如水、某些易挥发性溶剂、乳液等处理胶膜，以提高胶膜的性能。

第三节 胶乳制品

目前，纯胶制品如各种海绵制品、防护手套、各种浸渍制品、压出制品以及注模制品等，仍然是胶乳应用的主要领域，尤其在我国，可以说胶乳大多数都消耗在这些制品上。胶乳在其它工业中用于织物处理、纤维浸渗、地毯背衬、背涂、纸张、涂料、油漆等，尚有胶乳水泥、胶乳沥青、密封材料等，把它们归纳起来大致可以分为以下几类。

1. 胶乳纯胶制品

（1）浸渍制品　探空气球、节日气球、广告气球；各种避孕用品；手术手套、检查手套、家用手套、工业手套以及特种防护手套和各种大型、衬里手套；外科用引流管、导尿管；奶嘴、尿布等婴儿用品；球胆、胶鞋（靴）浸浆以及化妆用品等。

（2）海绵制品　各种模制和非模制海绵、化妆用品等。

（3）压出制品　各种胶丝、胶管类。

（4）铸模制品　各种玩具、大型探空气球、实心制品等。

2. 胶乳与其它材料的复合制品和胶乳的工业应用

（1）胶乳胶粘剂　各种普通和特殊用途的胶乳胶粘剂。

（2）油漆涂料　建筑涂料、防护涂料、装饰涂料等。

（3）地毯背衬　背衬海绵和背衬涂料。

（4）纤维和织物加工　无纺布、纤维和织物浸渗、人造革等。

（5）纸张加工　各种纸张浸渗、涂层以及粘合等。

（6）建筑材料　胶乳水泥、胶乳沥青、防水材料和填缝材料等。

（7）其它　各种密封材料、抛光剂、遮光剂、印刷油墨、土壤稳定剂等。

国外胶乳和其它材料的复合制品，特别是轻纺工业和人民生活用品发展很快，在造纸工业上除各种高级纸张的胶粘剂、涂层外，尚在开发改善纸张的印刷、防潮等性能的产品，在织物纤维处理上努力提高织物的耐燃、耐候、耐磨、耐洗等性能，以及如何提高涂料的硬化性、防霉性能和耐燃、耐光照性能等都做了不少工作。在胶粘剂方面，除致力于难粘物体的粘结工作外，还对胶粘剂的耐水、速干、速凝性能等方面进行了探索。

在纯胶制品方面，除开发新品种，向工业制品，防静电、高绝缘制品高功能医药制品方面发展外，制造工艺上还通过对制造过程的总体化一体化以及在开发新制造技术中进一步开发新的制品，如改进配料方式，由常规的相分离状态到分子状态的配合。为了赋予制品以耐油、耐溶剂、耐药品等性能，还注意对原料胶乳的掺合、接枝、嵌段，以及通过IPN反应进行橡塑并用、复合等。配合、成膜、胶凝和硫化、老化等基础工作和基础理论也在继续探索之中。

（魏邦柱）

主要参考文献

〔1〕 エスルジョン·ラテックスハンドブジク编集委员会，"エマルジョン·ラテックスハンドブツク"，株式会社大成社，东京，昭和50年3月25日初版发行。

〔2〕 Calvert, K.O., "Polymer Latices and their Applications", Applied Science Publishers Ltd., London, 1982.

〔3〕 Еркова, Л. Ж., Чечик, О.С., "Латексы", Издательства «Химия», Ленинград, 1983.

〔4〕 中仓元治，ポリマーダイジエスト，37，6（1985）.

第二章　胶乳及配合剂的加工技术

第一节　配合剂的加工

胶乳制品是在胶乳中加入若干种必要的配合剂，进行一系列的工艺操作而制成的。胶乳工业常用的配合剂按其溶解状态大体可以分成三类。一类是水溶性配合剂，如氢氧化钾、酪素等；一类是不溶于水的粉状、片状和块状配合剂，如硫黄、对叔丁基苯酚、烷基苯酚甲醛树脂等；再一类是不溶于水的液体或半流体配合剂，如机油、酯类、苯乙烯化苯酚（防老剂SP）等。这些配合剂除水溶性的可以溶解于水加入胶乳中外，其它必须制备成水分散体或乳浊液的形式才能加入。

一、加　工　设　备

胶乳工业制备分散体及乳浊液的常用设备有球磨机、砂子磨、振荡球磨机、胶体磨、超声波乳化器、高压匀浆泵等。

（一）球磨机

球磨机主要用于研磨细粉状配合剂及颜料，虽然效率较低，但价格便宜，易于管理。研磨的分散体杂质较少，更适宜于薄膜制品使用。

球磨机类型较多，而胶乳工业应用的多为小型球磨机。球磨机由球磨机架和球磨罐组成。球磨机架有直接传动和间接传动两种。球磨罐罐体一般以瓷质为多，罐内装大小不同的瓷球或天然鹅卵石。

球磨机的作用原理是当球磨机转动时使球磨罐内瓷球的碰撞摩擦磨细内装的物料。球磨机的转速合适时，球磨罐转动，带动里面的瓷球，瓷球转动的离心力使其上升角逐渐增大，当接近最高点时，瓷球的重力仍然大于离心力而开始下降，达到最佳研磨作用。

球磨机的研磨效率受球磨罐的转速、瓷球大小、装料量和瓷球所占体积之比等的影响。球磨机的转速应低于临界速度，因为在临界速度时瓷球因离心力而保持在原来位置。因此，球磨罐容积不同，对转速要求也不一样，如表2-2-1所示。

表 2-2-1　球磨罐容积与转速的关系

球磨罐容积,L	转速,r/min	球磨罐容积,L	转速,r/min
5	50～55	40	38～42
10	45～50	100	35～40
20	45～50	200	30～35

瓷球的大小及尺寸分布状况也很重要，球愈大愈重，消耗动力愈大，研磨面积愈小，降低了研磨效果。瓷球大小的比例一般约为：

直径0.6～1.0cm占40%；　　直径2.5～4.0cm占20%；

直径1.2～2.0cm占20%；　　直径5.0～6.5cm占20%

瓷球装入量约占球磨罐体的1/3～1/2，研磨物料与瓷球总容积应占球磨罐容积的60～70%，装料量过多，会使球的下降高度减少，效率降低。

在实际使用时，球磨罐内瓷球碰撞的响声愈大，表明罐内瓷球下落高度愈大，研磨效果愈好。

（二）砂子磨

砂子磨又称砂磨机。其优点是效率较高，结构简单，操作省力，与球磨相比占地面积小，噪音危害小，也便于实现机械化。但研磨的分散体中含玻璃砂杂质较多，质量较差，不适宜于薄膜制品使用。

砂子磨由高速电机带动的搅拌器、玻璃细珠或小瓷球及容器三部分组成。通过搅拌桨叶的搅拌，使配合剂和玻璃珠、玻璃珠之间及玻璃珠与搅拌桨和容器壁之间受到摩擦和撞击，使配合剂磨细。

因为砂子磨研磨效率高，各胶乳厂使用较为普遍。一般叶片的转速约500r/min，玻璃珠直径为0.5～1.0μm（其中直径0.5μm的占30～40%，直径1.0μm的占60～70%）。玻璃珠的装入量为罐体容积的1/3。每次研磨物料量约为罐体容积的1/2。

（三）振荡球磨机

振荡球磨机的研磨效率高于球磨机，但噪音较大，胶乳工业很少采用。

（四）超声乳化器

超声乳化器利用强超声波在液体介质中的空化效应，将介质"粉碎"，使两相或两相以上互不混容的介质（其中最少一相是液体）均匀混合的装置。超声乳化器主要由具有频率能自动跟踪的超声信号发生器和辐射高声能在强化状态下连续工作的压电陶瓷换能器所组成。

超声乳化器适用于在试验室进行乳化、分散等。本机工作效率高，省料，节能，体积小，重量轻，操作方便，工作可靠。

（五）胶体磨

胶体磨主要用来制备乳浊液，也可用于制备粉状配合剂分散体。胶体磨种类很多，其原理是加工物料通过高速回转盘与固定外壳的间隙，受剪切而被磨细或乳化。隙缝越小，转速越高，效率就越高。

胶体磨的类型较多，一般有立式和卧式两种，生产厂可根据生产需要进行选择。胶体磨乳化效果好，乳化能力大。

（六）高压匀浆泵

高压匀浆泵（又名高压匀浆器）是一种制备超细液——液态乳化物或固-液分散体的通用设备。它使悬浮物料在高压作用下通过一个可调节压力的泄放阀时，产生强烈的空穴作用。在高压失压下物料膨胀，高速撞击和强烈剪切，从而达到匀浆效果。该机与转速高达3000r/min的胶体磨相比，破碎粒径还微细50～100倍，但物料发热量要比胶体磨小得多，效率高，质量好，而且运转费用低，节能，是生产乳化物质的理想设备。

二、溶液的制备

许多常用的配合剂，如各种表面活性剂、碱类、保护胶体、皂类和盐类等几乎都是水溶性物质，此类物质可用简单的方法制备成以百分浓度表示的水溶液，加入胶乳使用。

制备溶液的容器一般要求由耐酸碱、耐腐蚀的材料制成，为了操作方便可以加装搅拌设备。

常用配合剂水溶液的制备举例如下。

例1　20%氢氧化钾溶液（重量份）

氢氧化钾	20.0
软　水	80.0
合　计	100.0

按重量配比称好各物料用量，将氢氧化钾加进水中，搅拌至全溶。

氢氧化钾作为胶乳的稳定剂及pH调节剂使用时，一般都配成5～20%的溶液使用，浓度过高反而会使胶乳产生絮凝现象。

例2　10%酪素溶液（重量份）

酪　素	10.0	软　水	85.3
硼　砂	1.5	合　计	100.0
28%氨水	3.2		

按重量配比称好各物料，在搅拌下将酪素、硼砂、氨水加入水中，加热控制在50℃以下，搅拌至全溶。

在制备酪素稳定剂时，由于所用碱的种类和溶解方式不同，会导致酪素溶液粘度的差异。

三、配合剂分散体的制备

胶乳中除橡胶粒子分散子水介质中外，还有不少其它化学物质。因此，胶乳具有胶体化学和电化学的性质。如果把粉状配合剂直接加入胶乳，则可能发生下列现象：

① 干燥粉末会降低胶乳粒子表面水合度，导致脱水胶凝；

② 粉末粒度较粗，不易分散均匀，常发生粒子附聚或沉淀；

③ 未经研磨的粉末，容易造成制品胶膜针孔而漏气。

所以，粉状配合剂必须研磨成粒子细小、分散均匀、不附聚、下沉少以及能与胶乳良好配合的水分散体使用。制备分散体时，须加入适量的分散剂以保护胶体和水。若把配合剂单独与水研磨，有时不易磨细，即使磨细亦易重新聚结；加入分散剂，则使配合剂容易湿润，易于研磨，并使磨细的粒子保持良好的分散状态。分散剂的种类及用量选择极为重要。有的分散剂如酪素、动物胶、植物胶等能在粒子周围形成一层保护膜；有的分散剂如氢氧化钾则赋予粒子相同的电荷；还有的分散剂如阿拉伯胶、聚乙烯醇等，则增加液相粘度，使粒子不易沉降和聚结。一种分散剂不能同时具有上述各种作用，因此分散剂可以单用，也可以并用。若分散剂用量太少，配合剂不能很好地分散；用量过多，不仅造成浪费，而且对制品性能有不良影响。分散剂的用量一般为配合剂总量的2%左右。配合剂分散体的总固体含量为30～50%；配合剂研磨量为球磨罐（砂子磨）罐体容积的1/2～2/3；配合剂分散体pH值为8～10。配合剂的制备方法一般有三种。

（1）各种配合剂分别研磨　胶乳配方中所用配合剂研磨时，一个球磨罐只装一种配合剂。此法机动性大，设备利用率高，适用于实验室配方研究或多品种生产。

（2）配合剂分组研磨　把胶乳配方中的配合剂分成几组，一个球磨罐装一组配合剂。要把研磨时间相近的配合剂分在同一组。如硫黄、氧化锌为一组；防老剂、促进剂为一组。此法多用于产品单一而颜色不同的情况。

（3）各配合剂混合研磨　配合剂按配方配比混合装入球磨罐中进行研磨。此法使用简

便，但机动性小，设备利用率低，多用于配方不变的单一产品。

胶乳制品厂一般都是多品种生产厂，生产同一产品时配方也不可能一成不变，以采用各种配合剂分别研磨的方式较为合适。

制备配合剂分散体时，一般加料顺序是：水→稳定剂、分散剂（扩散剂）→配合剂粉料。

配合剂水分散体在保存停放过程中，易发生沉降，甚至聚结，可采取下列措施：

① 尽量将配合剂分散体磨细，粒子愈细，沉降愈慢；

② 在配合剂分散体配方中加入2%左右的分散剂，增加润湿程度；

③ 配合剂分散体配方中适当加入碱类物质，如氨水、氢氧化钾等，以提高pH值，但应注意分散体所带电荷与胶乳体系的电荷应相同；

④ 适当提高配合剂分散体的总固体含量，一般可控制在40～50%，增加液相粘度，亦可减少沉降；

⑤ 配合剂分散体在保存过程中每隔几天搅拌一次。

对于分散体粒子的大小及分散效果，可用沉降天平检验，测定在一定时间一定面积上分散体的沉降重量。此外，也可以用600倍以上的显微镜观察粒子大小、形态及布朗运动的情况。一般要求分散体粒径在1μm以下，不能附聚，不能成团，粒子呈强烈的布朗运动。

常用分散体的制备举例如下。

例1　50%硫黄分散体（重量份）

硫　黄	50.0	分散剂NF	1.0
10%酪素溶液	20.0	软　水	28.0
10%氢氧化钾溶液	1.0	合　计	100.0

球磨研磨24～100小时，分散体沉降量控制在500mg/h以下，总固体含量52～56%，粒径1μm以下。

例2　50%氧化锌分散体（重量份）

氧化锌	50.0	分散剂NF	1.0
10%酪素溶液	20.0	软　水	28.0
10%氢氧化钾溶液	1.0	合　计	100.0

球磨24～100小时，分散体沉降量控制在500mg/h以下，总固体含量52～56%，粒径1μm以下。

例3　40%促进剂PX分散体（重量份）

促进剂PX	40.0	软　水	38.8
10%酪素溶液	20.0	合　计	100.0
扩散剂NF	1.2		

球磨研磨24～48小时，分散体沉降量控制在120mg/h以下，总固体含量41～45%，粒径1μm以下。

例4　40%防老剂DBH分散体（重量份）

防老剂DBH	40.0	软　水	38.8
10%酪素溶液	20.0	合　计	100.0
扩散剂NF	1.2		

球磨24～48小时，分散体沉降量控制在120mg/h以下，总固体含量41～45%，粒径1μm以下。

分散体的研磨有一最佳时间，过长或过短均得不到高质量的分散体。最佳研磨时间因生

产厂和批号不同而异，应通过试验摸索确定。分散体沉降量及粒径达不到要求时可以重新研磨，总固体含量过高或过低时应调整后再使用。

砂子磨的研磨量大，效率也很高，一般几到十几小时即可研磨合格。目前也有连续加料、出料的砂子磨，使用极为方便。

四、乳浊液的制备

不溶于水的液体、半流体或某些固体配合剂，必须制成乳浊液才能应用。在制备乳浊液时，乳化剂种类的选择和用量很重要。选择乳化剂时，应使乳化剂与被乳化油的亲水亲油平衡值（HLB值）大致接近，否则乳化效果不好。乳化剂用量因乳化对象的不同而不同，一般为2份左右。乳化剂有助于油在水中分散或水在油中分散，它是由亲水基和亲油基两部分基团组成的有机化合物，既能溶于水又能溶于油。乳化剂通常分阳离子型、阴离子型和非离子型三类。适用于油在水中分散还是水在油中的分散取决于它们亲油性或亲水性的强弱，亲水性强于亲油性的为油在水中分散，否则相反。当乳化剂加入后，亲油部分就能吸引油相表面的分子，而亲水部分则吸引水相表面的分子，使油和水的表面张力都降低，从而获得均匀的混合。

阴离子型乳化剂中，常用的有油酸三乙醇胺、油酸钾、土耳其红油、拉开粉等。阳离子型乳化剂在水中溶解后亲油部分带阳电荷，适用于制备阳性胶乳用的乳化剂，常用的有氯化十六吡啶、氯化烷基二甲苄胺、溴化十六烷基三甲胺等。非离子型乳化剂可以在不同 pH 值范围内和有电解质存在的体系中起作用，也可以与阴离子或阳离子型乳化剂并用，最常用的是平平加。

乳浊液的制备方法按乳化方式一般可分为四种。

（1）剂在水中法，将乳化剂直接溶于水中，在剧烈搅拌下将油加入，得 O/W 型乳浊液（O——油相，W——水相）。此法制得的乳浊液比较粗，颗粒大小很悬殊，不很稳定。

（2）剂在油中法　将乳化剂直接溶于油中，有二种方式可得到乳浊液：①将混合物直接加入水中；②将水加入混合物中。

此法制得的乳浊液均匀，且粒子平均直径约在0.5μm左右，是最稳定的类型。

（3）初生皂法　将脂肪酸溶于油中，将碱溶于水中，在两相界面处接触生成皂，可得到稳定的乳浊液。

（4）轮流加液法　两种液体每次轮流加入少量。此法比较少用，稳定性也差。

乳浊液的浓度因配合剂本身的种类、性质以及乳化剂种类、用量不同而异，应通过试验确定。通常乳浊液浓度愈高，稳定性愈差。

影响乳浊液的质量因素有：①乳化剂的种类和用量；②乳化剂加入的方式；③油水两相的混合方法；④乳化混度和乳化时间；⑤所选用的乳化设备；⑥乳化后的冷却速度等。

乳浊液是经高速搅拌粉碎，使形成无数细小颗粒，颗粒的界面被乳化剂包覆成膜，稳定地分散于水中。乳浊液是否稳定，最简单的试验方法是静置一定时间观察其是否破乳分层，或者把乳浊液滴入水中，无油珠上浮者较为稳定，也可用乳浊液稳定性试验仪测其稳定性是否符合要求。此外还可以用离心分离及用显微镜观察乳化效果。

常用的乳油液制备举例如下。

例1　20%固体石蜡乳浊液（重量份）

固体石蜡	20.0	A
油　酸	4.8	A
三乙醇胺	1.2	B
软　水	74.0	B
合　计	100.0	

制备时把A和B分别加热至90℃，在高速搅拌下将A加入B中，加完后继续搅拌15～20分钟。

例2　20%羊毛脂乳浊液（重量份）

羊毛脂	20.0	A
油　酸	7.0	A
三乙醇胺	5.0	B
软　水	68.0	B
合　计	100.0	

制备时把A和B分别加热至90℃，在高速搅拌下将A加入B中，加完后继续搅拌15～20分钟。

例3　50%矿物油乳浊液（重量份）

矿物油	50.0	A
油　酸	2.0	A
浓氨水	0.5	B
软　水	47.5	B
合　计	100.0	

制备时先把A高速混合，加入B，继续搅拌15～20分钟。

第二节　胶乳制品的配方设计

直接用天然胶乳或合成胶乳制造胶乳制品，其性能都很差，用途也有限。人们经过长期的实践结果表明，必须在胶乳中加入各种配合组分，才能制途出有实用价值的胶乳制品。根据制品使用特点，合理地选用原材料，制订各种原材料用量配比方案，然后通过试验，验证是否达到设计目的，如能达到所需性能及各项要求，这种胶乳和各种助剂的配比方案就是所设计的配方。

配方设计是胶乳制品生产过程中的一个重要环节，其重要意义在于谋求经济合理的同时，获得最好的综合性能，提高制品的使用寿命，制成价廉物美的产品。胶乳制品品种繁多，所用的原材料也相当复杂，如何根据制品使用性能的要求和工艺条件的需要，制定出合理的配方是非常重要的。

胶乳制品的制备过程涉及到高分子化学和物理、表面化学和胶体化学、高聚物与化学原料的关系、橡胶弹性体分子交联等问题。这些问题相当复杂，所以胶乳制品配方还不能用简单的公式来计算确定其配方及性能的数据。但近年来由于电子计算机技术的迅速发展，可以用电子计算机进行配方设计和计算，大大缩短了制品配方设计和试验的过程。这里只介绍一般的配方设计原则和方法。

一、配方设计的原则和方法

配方设计的目的是使产品达到优质、高产、低消耗。配方设计的任务是寻找各种配合组

分的最佳组合，使制品在性能、成本和工艺可行性三个方面取得最佳的综合平衡。目前配方设计仍以科学理论与实践相结合的方法进行。因此，参照科学理论，接受前人的技术经验，应用现代化仪器进行测试，仍然是今天配方设计的基本方法。

在制定配方时首先要对制品的性能要求和使用条件充分了解，其次要考虑和注意下述各点。

（一）胶乳品种的选择

胶乳种类不同，性能也不一样。如天然胶乳的成膜性能好，湿凝胶强度高，工艺比较稳定，制品的物理机械性能好，来源方便，价格便宜，制品性能无特殊要求时可以选用。不同制品对天然胶乳的要求也不一样，如浸渍制品用的胶乳，非橡胶成分含量一般不应超过1.8%，机械稳定性一般不应低于400秒，颜色洁白，粘度低，氨含量适宜；压出制品用的天然胶乳要求非橡胶成分含量小，胶凝温度低，胶凝时间要短，湿凝胶强度要高，挥发脂肪胶值应低于0.05%，颜色洁白；海绵制品要求总固体含量高，氨含量低，泡沫稳定性好；刮胶所用胶乳要求稳定性好，胶乳粒子小，浸润能力高，对纤维的附着性良好。

丁腈胶乳具有良好的耐油和耐老化性能，可用于制备耐油制品、耐热制品、化学防护衬里、导电制品等；丁基胶乳是饱和橡胶，有良好的耐热性、耐臭氧和耐化学药品腐蚀性及优异的气密性能，主要用于制造耐热、耐老化、耐化学腐蚀和绝缘制品。如制造防护手套、防护衣等；氯丁胶乳是结晶橡胶，有较好的抗氧、光、热老化等性能和较好的耐油性和气密性，且能产生氯化氢和氯气，起阻燃作用，可用于制造探高气球、化工防护手套、胶粘剂等制品。

（二）配合制的选探

胶乳用的配合剂分为两类：一类是改善胶乳制品性能的配合剂，如硫化剂、促进剂、硫化活性剂、防老剂、填料等。另一类是改善胶乳的胶体性能及值其具有一定加工性能的特种配合剂，如分散剂、稳定剂、增稠剂、消泡剂、乳化剂等。第一类配合剂可以按照干胶配合的一般原则来选择；而第二类配合剂可以按照胶乳特点、制品加工方法及工艺条件来选择。

硫化剂能使胶乳分子之间产生交联，形成三维网状结构，大大改善橡胶性能，成为具有宝贵使用价值的硫化胶。天然胶乳配方中，硫黄多为低量配合，一般用量为1～2份。在胶乳中加入少量促进剂，能大大促进橡胶与硫化剂之间的反应，探高硫化速度、降低硫化温度、缩短硫化时间、减少硫化剂用量，同时改善硫化胶的物理机械性能和化学性能。在天然胶乳配方中，促进剂一般都选用超速促进剂，用量为1～2份，可以单用也可以并用，以便在较低温度及较短时间内完成硫化，提高劳动生产率，改善制品性能。其中二硫代氨基甲酸盐类应用较多，100℃即制硫化，速度快，制品很少过硫，且能赋予产品优良的耐老化性能。氧化锌作为活性剂使用，能增如促进剂活性，减少促进剂用量，缩短硫化时间。但氧化锌对于氨保存的胶乳有增稠作用，影响稳定性，用量应尽量少些，一般为0.5份左右（海绵制品可用3～5份）。如果是透明制品应选用碳酸锌作活性剂。加入防老剂能改善橡胶制品耐老化性能，延长值用寿命，一般用量1～2份。综上所述，天然胶乳的配方必须包含硫化剂、促进剂、活性剂、防老剂等。配方设计时可参照基本配方：

天然胶乳	100.0	促进剂	1.5
稳定剂	0.2	活性剂	0.5
硫化剂	1.0	防老剂	1.0

再根探制品使用条件和要求进行改动。

丁腈胶乳可用硫黄、促进剂、氧化锌体系进行硫化。配合剂选择原则与天然胶乳基本相同，但硫化速度比天然胶乳慢，促进剂多选用超速促进剂，一般常用二丁基二硫代氨基甲酸锌（ZDC）与异丙基黄原酸盐的并用体系。羧基丁腈胶乳仅用氧化锌就可进行硫化，不过用量较高。羧基丁腈胶乳也可用硫黄、促进剂、氧化锌的传统硫化体系进行硫化，此外还可以用脲醛树脂、环氧树脂、三聚氰胺甲醛树脂等进行硫化。

氯丁胶乳常用氧化锌和硫脲作为硫化剂。用氧化锌作硫化剂时，一般用量为5份。氧化锌既作硫化剂，又作酸接受体抑制氯丁胶乳的酸催化降解作用。氯丁胶乳硫化体系也可以用少量硫黄和一些活性大的促进剂与氧化锌并用，以改善硫化胶膜的性能。促进剂加速氯丁胶乳的硫化作用很小，远比天然胶乳慢，但主要用于改善硫化胶膜的物理机械性能，所以促进剂的选择是很重要的。促进剂单用不能发挥其特点，以并用为好。如秋兰姆与二硫代氨基甲酸盐并用，所得制品的拉伸强度高，定伸应力低，永久变形小，很适合于手套类浸渍制品。又如二苯硫脲其用量为2份时，硫化速度较慢，当与硫黄或二丁基二硫代氨基甲酸钠并用时，硫化速度快，硫化胶的永久变形小，定伸应力高，伸长率小，耐油、耐寒性有所改善等。

氯丁胶乳耐寒性较差，制品容易变硬发脆，必须加入增塑剂（耐寒剂）以改善其耐低温屈挠性。常用的增塑剂为各种酯类，如癸二酸二丁酯、癸二酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯等。添加的方式有二种，即把增塑剂乳化后加入配料胶乳中或者使成品胶膜在增塑剂中浸渗。

胶膜的老化因素十分复杂，是氧、热、光、臭氧、机械力、金属离子等多种因素的综合。常用防老剂对抗氧的作用都有较好的效果，但对其它老化因素的防护作用则有优有劣。到目前为止，虽然各种防老剂均有一定的防护效能，但并不具有对各种老化因素全能的防护作用，故合理选择防老剂做到取长补短地发挥它们的防护效能，对保证产品性能和经济上都有重要的意义。防老剂选用时应考虑下述各点。

① 按胶乳制品的使用条件及引起老化的因素，相应地选择适当的防老剂进行防护。

② 注意所采用胶乳种类与防老剂的适应性。如防老剂MB在天然胶乳制品中的作用主要是抗氧老化，用于氯丁胶乳制品中则无防护作用，但能促进硫化，加快硫化起步，改善硫化胶的抗撕裂性能。防老剂NBC主要用于氯丁胶乳制品防热、光、臭氧老化，但如用于天然胶乳制品，则反会加速老化。

③ 注意加工过程中工艺条件的影响。如防老剂MB对配方中促进剂TT、PX等有延缓硫化的作用，防老剂MB用量过多也会使配合胶乳增稠，湿凝胶强度降低。防老剂DNP对噻唑类促进剂有明显的活化作用，能加速硫化进行。

④ 根据制品对外观及卫生条件的要求进行选择。如防老剂4010NA是污染型防老剂，不能用于透明及浅色制品。凡有毒、有味、有刺激性的防老剂不能用于卫生制品等。

防老剂可以单用，也可以并用，以达到防护效能。

（三）其它要点

选用各种配合剂时，对胶乳稳定性应无不良影响，以及注意对加工工艺的适应性，同时应尽可能做到低量高效。

在保证性能质量的前提下，选用的配合剂应价格便宜，来源方便。

设计的配方胶料具有良好的工艺性能以及良好的劳动条件和无毒害、不污染。

制定配方前，先收集资料，然后拟定与工艺相适应的配方。对配方中所用的主要材料应进行变量试验，可用优选法或拉丁正交法等来选定最宜配用量。在试验过程中应严格考察各种工艺条件及制品的性能，如发现任何不合理或达不到预期效果时，都必须对试验配方进行必要的

修正，直到找出符合性能要求、工艺简便、经济合理的试验配方。合理的试验配方还要通过中试考核、小批量生产再推向大规模的生产。

二、配方的表示方法和计算

工业生产所用的胶乳都是含有一定水分的浓缩胶乳，其配方表示与干胶配方表示不完全一样，一般应包括下列内容：

① 配方的名称、代号、用途；

② 胶乳及配合剂的名称；

③ 胶乳及配合剂的总固体含量（浓度）及其配比。

同一种胶乳配方，可以用三种方式来表示。

（1）干比配方　以胶乳中的干橡胶重量作为100份，其它各配合剂的干量都相对以重量份来表示，即干比配方表示法。

（2）湿比配方　根据胶乳和各配合剂的总固体含量及浓度，计算出各自的湿料比，即湿比配方表示法。

（3）生产配方　根据配合胶乳总重和总固体含量，计算出每次配料的配比，即生产配方表示法。

上述三种配方表示形式举例如表2-2-2所示。

表 2-2-2　玩具气球预硫化胶乳配方

原材料名称	干重量比	湿料浓度,%	湿重量比	实际用量 kg	原材料名称	干重量比	湿料浓度 %	湿重量比	实际用量 kg
天然胶乳	100.0	60	166.7	600.0	酪素溶液	0.3	10	3.0	10.8
硫黄分散体	1.0	50	2.0	7.2	氢氧化钾溶液	0.2	20	1.0	3.6
促进剂TT分散体	1.0	50	2.0	7.2	桔黄色分散体	2.0	20	10.0	36.0
氧化锌分散体	0.5	50	1.0	3.6	软水			76.8	276.5
防老剂DNP分散体	1.0	40	2.5	9.0	合　计	106		265	953.9

注：预硫化胶乳总固体含量按40%计算。

胶乳配方的计算，也是以干橡胶的基本配方的配比（干重量比）为基础，换算成一定浓度的浓体重量比（湿量配比），再根据要配制的配合胶乳重量和总固体含量，分别计算出胶乳、分散体、乳浊液的实际用量和水的用量（生产配方）。

以上几种配方可以用公式进行相互换算。干比与湿比之间的换算依下式进行。

$$湿比=\frac{干比}{湿比浓度(\%)}$$

补加软水用量可通过干比重量的和，所需配入各配合剂分散体的和以及所需胶料的总固体含量按下式计算。

$$软水用量=\frac{干比重量的和}{所需胶料总固体含量}-所需配入各配合剂分散体的和$$

胶乳及配合剂的实际用量可用下式计算。

$$W=KX$$

式中　W——所需胶乳或配合剂分散体的实际用量；

K——扩大倍数（同一配比K值不变）；

X——配方中胶乳或配合剂分散体的湿重量比。

有关配方的计算具体应用举例，见表2-2-2。

三、特殊配方的设计要点

为了满足国民经济发展及国防建设的需要，不但要求胶乳工业能够生产在普通条件下使用的胶乳制品，也要求能够生产在特殊条件下使用的胶乳制品。这就需要设计具有特殊条件下使用性能的配方，即在配合组分中加入某些专用配合剂以改善或突出某些特性。

（一）硬度和定伸应力

硬度是表征硫化胶抗压入的性能。定伸应力则表征硫化胶在较高变形下的模量。从模量的角度来看，它们都有一定的相似性。从配方设计的角度来考虑，硫化胶的硬度和定伸应力主要取决于交联密度、填料和增塑剂。随着交联密度的增加，硫化胶的模量也增加。因此，要取得较高的模量（硬度、定伸应力），应在配方中加入较多的硫化剂及促进剂，以增加交联密度。在某些情况下，可以加入一些填料，如在天然胶乳中加入硫酸钡、瓷土或其它有机补强填料，能明显地提高制品的硬度及定伸应力，但伸长率会相应降低。另外，常用的增塑剂如各种酯类，都有降低硬度和定伸应力的作用。

（二）耐热制品

耐高温（耐热）胶乳制品是指在较高温度的条件下使用时，能较长时间地保持正常的物理机械性能，橡胶分子结构不发生显著变化和损坏，且能保持较好使用性能的胶乳制品。橡胶在热的作用下，会引起交联键的断裂或主链的氧化裂解，致使物理机械性能下降。耐热胶乳制品胶膜都有较高的粘流温度、较高的热分解稳定性和良好的化学稳定性。橡胶的热分解温度取决于橡胶分子结构的化学性质，化学键能愈高，耐热性愈优越。橡胶的化学稳定性也与橡胶分子的结构密切相关。在橡胶分子中引入腈基、酯基、羟基或氯原子、氟原子都会提高其粘流温度和胶膜的耐热性。因此，胶乳制品的耐热性主要取决于胶乳的品种。所以在设计配方时，除设法降低制品在变形时的生成热，改进其导热性能外，更主要的是考虑胶乳品种。丁基胶乳、丁腈胶乳、氯丁胶乳比天然胶乳的耐热性能好。

除胶乳品种外，配合剂的选择也十分重要。配合剂的选择因胶乳品种不同而异，但主要配合体系对各胶种的耐热配方设计也有共同的规律。对某些聚烯烃类胶乳，采用过氧化物或树脂硫化体系，耐热性都较硫黄硫化体系优越。硫黄硫化体系中应采用高促低硫的配合，如采用硫载体硫化（即无硫配合），制品即使在较高的温度场合下使用，其寿命也有很大程度的延长。耐热制品还必须选用高效的耐热防老剂，常用的有防老剂D、2246、MB等。

（三）耐寒制品

温度降低，橡胶分子链热运动逐渐缓慢，促使粘性增大，呈现皮革态。若温度再降低，由于橡胶分子链热运动趋于停止，出现了冻结现象，即转变为玻璃态。这时橡胶失去弹性，没有使用价值。另外，温度降低也使橡胶提高了结晶程度，橡胶结晶程度高时，便失去弹性而没有使用价值。

制备耐寒胶乳制品，首先要注意胶乳品种的选择。橡胶的耐寒性能与其分子结构有关，一般主链上具有双键及醚键结构的胶乳如顺丁胶乳、天然胶乳、丁苯胶乳、丁基胶乳等耐寒性能较好。含有极性基团的胶乳如丁腈胶乳、氯丁胶乳等耐寒性都十分差。

耐寒胶乳制品除注意胶乳品种选择以外，对于非结晶性胶乳如丁腈胶乳，主要是设法降

低其玻璃化温度。主要措施有加入大量增塑剂；降低交联程度；不用补强剂及填料。对于结晶性的胶乳如氯丁胶乳，则着重降低结晶化作用，因为结晶状态同样使胶乳失去弹性而使性能变坏。主要措施有破坏分子链结构的规整性；提高交联密度；增加补强效应；加入酯类增塑剂等。此外，还可以采用与耐寒性能较好的胶乳并用。

（四）耐油制品

有些胶乳制品在使用过程中要和各种油类长期接触，油类能渗透到硫化胶中，使其发生溶胀后机械强度显著下降。其它性能如耐撕裂、耐磨耗、耐老化等性能也会降低。这是因为橡胶溶胀后，橡胶分子（链段）间的距离扩大，橡胶分子间作用力减弱，硫化胶网状结构发生三维变形，致使胶乳制品的物理机械性能降低。

制备耐油胶乳制品的原则，首先要选择耐油性能较好的胶乳，因为橡胶在油类物质中的溶胀取决于橡胶和油类的化学性质。带有极性基团的胶乳与非极性的石油类油脂接触时，两者极性相差较大，即分子间的内聚能密度相差很大，因此油类就难对橡胶起溶胀作用。极性胶乳如丁腈胶乳、氯丁胶乳、聚硫胶乳等对油类有良好的化学稳定性，一般都有良好的耐油性能。在配方设计上还要注意选择不被油类抽出的增塑剂和防老剂；提高交联密度；适当增加填充剂的用量；增大防老剂的用量；硫化时控制稍稍过硫。这些措施都可提高耐油性能。

（五）耐燃制品

随着应用的日益扩大，对胶乳制品提出耐燃的要求。所谓耐燃是指胶乳制品离开火源后，火焰能迅速自行熄灭的特性。耐燃作用主要是断绝燃烧所需要的氧或热源等。如卤素化合物分解，则可以隔开热源和氧而起阻燃作用。另外，也可以加入受热时放出结晶水的物质，借以吸收热量使热量尽快散发，同样也可起阻燃作用。因此原料胶乳应选择含有氯原子的氯丁胶乳。若选用天然胶乳则应加入氯化石蜡、磷酸三甲酚酯等阻燃物质。总之，耐燃制品中应加入能在受热时放出卤素、二氧化碳、氨等不燃气体的物质或加入不燃性物质以阻滞燃烧或降低温度的阻滞燃烧。

第三节　胶乳的加工处理

胶乳制品品种繁多，工艺复杂，不同的胶乳制品需要不同的工艺方法来制备，因此要求配合胶乳具有能适应加工的特殊性能。为使胶乳具有特殊的性能，保证加工的顺利进行，胶乳在使用之前，常需要经过一些加工处理。

一、去　　氨

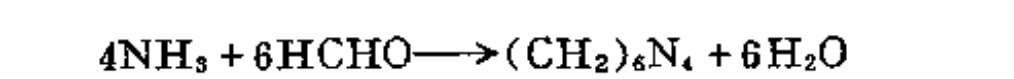
目前我国各胶乳厂使用的天然胶乳，都是高氨保存的胶乳（氨含量0.7%左右）。使用高氨胶乳除用锌氨络离子法进行胶凝时对胶乳氨含量要求较高外，一般制品多要求氨含量在0.2～0.4%左右。因为氨含量高，在浸渍制品中容易使胶乳起泡、结皮、成膜困难、产生气泡；用离子沉积法成膜时，氨含量过高使离子交换困难；在海绵制品生产中，氨含量过高会促使胶凝迟缓，泡沫崩溃；对涂覆制品，氨含量过高会影响粘合力，对织物也有一定的腐蚀作用；氨容易挥发，也影响环境。因此，对某些制品，胶乳配合前要适当的去氨。

胶乳去氨的方式很多，有蒸发去氨；通入空气或惰性气体赶出氨气；用弱酸与氨中和；用离心法或透析法去氨；用硅胶或活性炭吸附去氨；用甲醛中和法去氨以及搅拌吹风去氨等。应用最广的是搅拌吹风法和甲醛中和法。

搅拌吹风法比较简单，只需搅拌胶乳，同时吹风（或抽风）使氨慢慢挥发至所需的含

量。此法的优点是能获得较高的总固体，对海绵生产非常有利，且泡沫稳定性好。缺点是效率较低。

甲醛中和法是利用甲醛和氨中和生成六亚甲基四胺，以达到去氨的目的。其反应式如下：



$$4NH_3+6HCHO \longrightarrow (CH_2)_6N_4+6H_2O$$

甲醛的理论用量可由下式计算。

$$甲醛用量=\frac{胶乳重量\times(原氨含量-要求氨含量)}{甲醛浓度}\times 2.645$$

甲醛溶液的浓度通常在38%左右，如果工艺上不要求胶乳总固体含量太高的话，最好把甲醛稀释后加入胶乳，以免反应速度太快而产生凝块。这种方法的优点是反应速度快，反应产物六亚甲基四胺能促进胶凝。缺点是降低胶乳的总固体含量，降低海绵的弹性。去氨前应先加入适量的稳定剂，如平平加或氢氧化钾溶液以稳定胶乳，其次是在操作时加甲醛的速度要慢，以免反应太快而产生胶凝。

二、加月桂酸皂

胶乳因受施肥、割胶季节、胶园管理等因素的影响，钙离子、镁离子含量过高而导致机械稳定性下降，给生产带来麻烦。因此，往往在浓缩加工时加入月桂酸皂、磷酸盐等进行处理，以提高胶乳的稳定性。

在浓缩天然胶乳中，添加少量月桂酸皂可以显著提高胶乳的机械稳定性。月桂酸皂提高胶乳机械稳定性的能力取决于它的平衡离子性质。各种月桂酸皂的效应按下列顺序递减：钾＞钠＞锂＞铵＞吗啉。

通常月桂酸钾和月桂酸铵应用较多，一般用0.01～0.03%即可明显地提高胶乳的机械稳定性，而对制品无不良影响。加有月桂酸皂的胶乳贮存1个月内热稳定性有所降低，且随加入量的增加而降低，但4个月以后则与不加皂的胶乳的热稳定性趋于一致了。

三、纯　　化

天然橡胶是良好的绝缘材料，可以用作绝缘制品。但用胶乳直接制备绝缘制品需进行彻底的纯化处理，以尽量除去胶乳中的非橡胶组分和吸湿性物质。天然橡胶绝缘性好是因为它在制片前已经过彻底地洗涤沥滤，因而含影响绝缘性能的非橡胶成分及水溶性物质已很少了。但天然胶乳未经这种洗涤沥滤，因此用以制备绝缘制品，其纯化处理就显得非常重要了。

普通的纯化方法是把浓缩天然胶乳经多次反复稀释-浓缩的洗涤过程。浓缩可以用离心法，也可以用膏化法。每次稀释用水都需用纯净的蒸馏水。胶乳中的蛋白质、水溶物和丙酮抽出物等，随着稀释-浓缩次数而减少。一般经过3～6次处理，蛋白质含量可降至0.08～0.1%，水溶物可降至1%以下，丙酮抽出物可降至1.7%左右。基本符合一般绝缘制品的要求。

其它方法，如在热压器中升温（沸点以下），对已稀释的胶乳进行短时间加热，可以使蛋白质和水溶物部分地除去或变性，因而使胶乳制品的吸湿性显著地降低；也可用酶的消化作用降低其吸湿性。例如，可用胰酶、木瓜酶处理碱性胶乳，待胶乳贮放一定时间使蛋白质分解，再稀释-浓缩洗去，可获得同样的效果。

四、稀　　释

工业生产所用的胶乳都是浓缩胶乳，有些制品由于工艺的需要，要求应用总固体含量较低的胶乳。如胶乳氧化处理时，要把浓缩胶乳稀释至总固体含量40～50%；用氨保存的胶乳要改性成碱性阳电荷胶乳时，要求用1～2倍的水稀释；还有织物浸胶、纸张浸胶、玩具气球等都要求使用总固体含量较低的胶乳或预硫化胶乳。浓缩胶乳稀释所需的用水量可按下式计算。

$$加水量=\frac{原胶乳总固体含量\times原胶乳重量}{所需胶乳总固体含量}-原胶乳重量$$

例如，把原胶乳总固体含量60%重500g的胶乳，稀释为总固体含量40%的胶乳，加水量为：

$$加水量=\frac{60\%\times500}{40\%}-500$$

$$=250(g)$$

第四节　胶乳的配合

胶乳的配合是将各种配合剂的溶液、水分散体和乳浊液等配合剂与胶乳本身进行均匀混合的过程。任何胶乳制品在制造过程中，都需加进各种配合剂进行配合，才能获得需要的工艺性能和制品的使用性能。如果胶乳配合不当，不但影响制品加工过程的进行，还会影响制品的质量。

干胶配合是在固态条件下进行的，而胶乳配合则是在液态条件下完成的，所以胶乳的配合在工艺上有其一定的特点。

① 由于配合和加工操作在液态条件下进行，因此在配合剂选择上除要考虑制品的性能外，还要考虑其对胶乳胶体稳定性的影响。

② 配合时胶乳中先加入保护剂使其稳定，而保护剂的类型应不干扰胶乳的稳定体系。

③ 配合剂分散体的总固体含量尽可能高，以防止稀释。

④ 所制备的配合剂分散体、溶液、乳浊液必须呈中性，或者所带电荷应与胶乳电荷相同。

⑤ 配合胶乳稳定性应符合工艺要求。

对于胶乳配合的特点，无论是配方设计或是胶乳配合的操作，都应引起足够的重视。

一、配 合 设 备

胶乳配合是在液体状态下进行的，所需的设备都属于轻型设备，比较简单且价格便宜。胶乳的配合设备可根据生产厂的生产规模及配料胶乳的要求进行选择。最常用的配料罐呈漏斗形，内装固定式水平或垂直搅拌叶片的可调速搅拌器。用于配制硫化胶乳的配料罐应该采用夹套式的，夹套可以通进冷、热水以调节温度。如配合胶料数量较少，可相应地采用小罐配合或手工搅拌配合，但必须注意混合均匀。

胶乳配合罐材料可用不锈钢、搪瓷或带有惰性涂层的薄铁皮及其它金属材料，但不宜使用含铜的材料，以免加速胶乳制品老化。配料罐应有加料口及装有输入胶乳和排出配合胶乳

的管道。管道材料可用不锈钢管、水管或硬质塑料管。阀门可用不锈钢阀门、普通阀门和塑料阀门等。不管采用何种管道阀门，都应慎防胶料堵塞，便于清理为好。

二、配合胶乳的制备

天然胶乳是生化合成的产物、受施肥、割胶季节、田间管理和胶树品系等因素的影响，各批次之间的胶乳在物理性质和化学性质等方面均具有一定程度的差异。故在使用前，通常应先将每批胶乳在大型贮罐中均匀混合及沉降一定时间，以减少这种差异性，使工艺性能比较稳定。

胶乳的配合方法一般有配合剂分别加入法、配合剂一次加入法和母胶配合法三种。

1. 配合剂分别加入法

经过混合和一定时间沉降的胶乳，用纱布滤去胶凝块及杂质，然后在搅拌下加入各种配合剂的溶液、分散体、乳浊液。其搅拌速度在保证均匀混合的前提下，一般以慢速为好。配合剂应按一定顺序加入胶乳，原则上稳定剂必须先加入胶乳中。其顺序为：

① 胶乳如要稀释，则应先用水稀释；

② 加入稳定剂，搅匀；

③ 加入硫化剂⟶促进剂⟶防老剂⟶活性剂⟶填充剂⟶着色剂⟶增稠剂⟶抗泡剂（其中填充剂、着色剂、增稠剂、抗泡剂等为后加料）。

全部配合剂加完后，要继续搅拌10～20分钟，使配合剂与胶乳充分混合。

配料用水必须是蒸馏水或软水，因为硬水中含钙镁盐易使胶乳絮凝。配好的胶乳必须过滤，除去配料时生成的少量凝胶及其它杂质。对透明制品应进行离心或沉降分离，除去较粗的配合剂粒子。

加料顺序也不是一成不变的。例如，制备预硫化胶乳时，对胶体性能有显著影响的配合剂应在硫化后加入；配合海绵胶料时，氧化锌和硅氟化钠会引起胶凝作用，应在匀泡工序中加入。

配合剂分别加入法的优点是机动性大，改动配方比较方便，也容易发现配料过程的异常情况，生产厂及试验室多采用此法。

2. 配合剂一次加入法

将所需的稳定剂和各种配合剂按配比混合均匀后再加入胶乳中。各种配合剂如果是混合研磨料，也采用这种方法配合。其它操作与各配合剂分别加入法相同。

此法比较简单，但可调性小，多在产品单一、配方固定的情况下采用。

3. 母胶配合法

母胶配合法也叫A、B胶配合法。从经过混合、沉降、过滤的胶乳中取出一小部分加入稳定剂使之充分稳定，然后加入各种配合剂的混合料，搅拌均匀，即所谓“母胶”。再把母胶在搅拌下加入剩余的其它胶乳中，待充分搅拌均匀后过滤、停放，待用。

母胶配合法多用于某配合剂对胶乳有引起增稠及絮凝倾向的场合，目前极少应用。

不管采用哪种方法配合的胶乳，过滤后的胶料往往都要经过一段时间在一定混度范围内停放消泡、熟成后才能用，以改善工艺性能和制品质量。

三、配合胶乳的稳定性

各种胶乳制品采用的生产工艺不同，要求配合胶乳的稳定性也不一样。如用离子沉积法生产气象气球，要求配合胶乳的氯仿值稳定在二级以下，否则在充气定型时气球容易破裂；用以生产医用手套、玩具气球等的配合胶乳则要求通过预硫化，使氯仿值达到三级左右，否则在脱模时容易粘折、变形或破裂；用于热敏注模制品生产的配合胶乳（热敏胶乳），热稳定性要低些，否则容易胶凝不完全；用于海绵生产的配合胶乳，其化学稳定性不能过高，否则胶凝较慢，容易使海绵塌泡。这些性能根据工艺要求不同而不同。为了保证工艺操作顺利进行，有必要观察胶乳配合后稳定性的变化差异程度，因此，在配合胶乳熟成之后最好能进行性能试验，以鉴定其是否能满足工艺过程的需要。配合胶乳稳定性的试验方法与浓缩胶乳试验方法无多大差异。

1．化学稳定性

胶乳中加入各种配合剂以后，随着贮存时间和使用时间的延长，粘度逐渐上升，配合胶乳的化学稳定性逐渐变坏。通常用配入氧化锌以后的粘度变化或至凝固的时间作为衡量化学稳定性的尺度。常用的测试方法有氧化锌增稠试验、氧化锌粘度试验和氧化锌稳定时间试验。在以氨保存的胶乳中，各配合剂对其化学稳定性的影响，以氧化锌的去稳定作用最强。氧化锌与氨共存时，在常温下就有增稠作用，温度升高，稳定性下降。

影响配合胶乳化学稳定性的因素除氧化锌作用外，还有配合剂、胶乳浓度、生胶乳质量和贮存时间等。

2．热稳定性

热稳定性与化学稳定性本质上相同。不同的工艺方法对稳定性要求也不一样。如热敏注模胶料在使用时就要求知道在某一温度下的胶凝时间，以确定工艺条件进行生产。热稳定性太好，胶凝不完全，影响制品质量；热稳定性太差，影响工艺过程的进行。热稳定性往往随胶料贮存时间的延长而降低。

生产上常测定一定温度下的胶凝时间，或加入一定量的铵盐溶液测定其在一定温度下的胶凝时间，作为衡量热稳定性的标准。

3．机械稳定性

胶乳在配合操作中，由于加进了各种分散体及较长时间的搅拌，使橡胶粒子的水合度降低，逐渐降低了配合胶乳的稳定性而有胶凝的倾向。配合胶乳机械稳定性是衡量胶乳稳定性的一种方法，这种方法取一定数量的配合胶乳，在一定浓度和一定温度的条件下，高速搅拌胶乳，观察其胶凝时间。一般离心浓缩天然胶乳的机械稳定性在最初几周内下降很低，随后由于粒子的定向、排列和表面铵皂的形成，机械稳定性又逐渐上升。配合胶乳机械稳定性一般随贮存时间的延长而降低。酪素、氢氧化钾、月桂酸铵等稳定剂，能增加配合胶乳的机械稳定性。影响配合胶乳机械稳定性的因素还有胶乳的成分、浓度、pH值、配合剂种类和用量等。

四、配合胶乳应用前的预加工

胶乳制品在制备过程中，要求配合胶乳有良好的工艺性能，以适应加工的需要。不同配方的配合胶乳，用于不同制品的生产。例如，用于探空气球生产的配合胶乳，要求温凝胶强度较高，氯仿值较低，无气泡，贮存性能好，成品物理机械性能较好等；用于生产注模制品

的配合胶乳，要求室温条件下稳定，加热到一定温度时即产生胶凝的热稳定胶乳。所以一种配合胶乳不能用于所有制品的生产。

配合胶乳在使用之前均需经过滤、贮存、消泡、熟成等阶段方能应用。否则，在生产过程中工艺性能将会不稳定，产品的质量也较差。

1. 过滤

胶乳在配合过程中，往往会产生一些胶皮、胶块或带进一些杂质，需要在配合以后用1～3层纱布进行过滤处理以除去杂质。

2. 消泡

浓缩胶乳中含有皂类和氨，经配合搅拌后气泡较多，势必影响产品工艺及产品质量（海绵制品例外），因此，消泡工作是很重要的。目前尚无快速、有效的消泡方法。配合胶乳中常用的消泡剂是碳原子5个以上的一元及二元醇类或硅油等，一般用量为0.2～0.5%。但这些消泡剂对消除胶料表面的气泡效果还可以，面对胶料内部的气泡则往往效果不显著。另外，可将胶料静置一段时间，让气泡上浮逸出，也可以放在减压设备中使其薄层流动面自行散发。消泡过程大都与熟成过程同时进行。

3. 熟成

胶乳制品生产工艺中，胶乳配合后常在一定温度下静置贮存一段时间，称为“熟成”。配合胶乳经过熟成，各配合剂达到充分扩散平衡，其性质、凝胶膜、干胶膜或硫化胶膜的物理、化学性质都会发生变化。如可使配合胶乳粘度、胶凝及硫化性能趋于稳定，减少配合胶乳在制品加工过程中流动不均匀及产生皱纹和龟裂，从而改进制品的工艺性能及产品质量。在海绵制品工艺中熟成可以改善泡沫稳定性，降低海绵收缩率；在浸渍和压出制品中，可以消除气泡，降低收缩率，改善压出不均、斑点、结节和硬度，使制品的物理机械性能稳定。

熟成一般是把配合胶乳在室温下静置24小时以上，也可加温至40℃左右快速熟成3～4小时。在海绵工艺中，除氧化锌和胶凝剂后加外，其它助剂加入胶乳后在30～35℃条件下静置不少于24小时；热敏胶乳熟成时间长，可以缩短胶凝时间，减少热敏剂的用量，有利于注模生产。

配合胶乳的熟成机理虽不十分清楚，但大都认为有些硫黄已与橡胶分子产生结合，它的凝胶已有一部分形成硫化网，因此使制品收缩率降低；另外熟成促进了配合剂的分散与平衡，导致胶乳粒度大小的变化，使胶膜结构较为细致，提高了胶膜的结构化程度。因此使胶料工艺性能稳定。但熟成时间过长，会使结构化程度增大，引起胶乳粒子间密着力变劣，使湿凝胶强度下降。因此，熟成时间也不宜过长。以天然胶乳硫黄配合胶料的浸渍制品为例，熟成过度与不足时的现象如表2-2-3所示。

也有人认为配合胶乳在熟成中没有或几乎没有发生交联。配合胶乳稳定性下降和粘度提高的程度，依不同条件而异，同时对浸渍的沉积速度没有实质性的影响，没有发现对加工性能有所改善的迹象。

从定伸应力的变化情况来看，熟成可以稍微缩短干胶膜的硫化时间，而其定伸应力值也比未熟成的胶乳胶膜高。

配合胶乳有一定的贮存期，如果贮存时间过长，则稳定性下降。所以配合胶乳在使用过程中，应经常检查其性能指标，掌握其稳定性的变化情况。在连续生产过程中，应经常增添经熟成后的新配合胶乳，以保证生产正常进行。

表 2-2-3 熟成过度与不足时出现的现象

工艺阶段	现象与性质	熟成程度		
		未熟成	熟成适度	熟成过度
配合胶乳	粘度特性稳定	△	○	×
	胶凝特性均匀	○	◎	△
凝胶膜	防止裂纹、龟裂、污斑	○	◎	×
干胶膜	凝胶粘度和干胶强度	○	◎	△～×
硫化胶膜	胶膜表面光泽	△	○	◎
	物理性能(拉伸强度、撕裂强度、永久变形)	○	◎	△～×
	喷霜现象	△	○	○～◎

注：◎—优，○—良，△—可，×—差。

第五节 胶乳的硫化

一、胶乳的硫化方法

胶乳在胶体状态下加入硫化体系的各种水分散体，在温度较高的情况下处理配合胶乳使之进行硫化者，叫胶乳硫化，硫化后的胶乳叫预硫化胶乳。胶乳的硫化与干胶的硫化相比，是一种十分独特的硫化方式。胶乳硫化是在胶乳状态下进行的，所得预硫化胶乳仍然保持胶体状态。预硫化胶乳从外表上看与普通胶乳无多大差别，只是颜色略显微黄。它的胶体稳定性很好，胶粒的布朗运动较快，胶乳质量容易控制，有优良的成膜性能，还可以提高制品的透明度和减少吸水性。与配合胶乳相比，其变异性小，预硫化胶乳胶膜有较大的拉伸强度和较小的变形。胶乳工业上制备预硫化胶乳的方法有硫黄硫化法、秋兰姆硫化法、有机过氧化物硫化法和辐射硫化法。

1. 硫黄硫化法

硫黄硫化法是在加有稳定剂的胶乳中配入硫黄、氧化锌和促进剂等，然后用60～70℃水浴加热使胶乳硫化的方法。也可以把胶乳先加热、再加入稳定剂及硫黄硫化体系，使胶乳硫化。硫黄硫化法简单方便，胶乳工业中广泛应用。

2. 秋兰姆硫化法

秋兰姆硫化法也叫无硫硫化法。此法是没有元素硫黄存在，用多硫化秋兰姆硫化天然胶乳的方法。秋兰姆硫化法硫化效果好，虽然制品永久变形较大，但其耐老化性能特别是耐热氧老化性能优越，胶乳的稳定性、凝胶性能及成膜性能也相当好。已成为比较常用的硫化方式。

秋兰姆硫化法是以多硫化秋兰姆与氧化锌并用作硫化剂，硫脲、二苯硫脲等为促进剂，在较高温度下进行硫化的。温度低时硫化速度很缓慢。不同秋兰姆的活性顺序是：

促进剂TMTD＞促进剂TETD＞促进剂DPTD

秋兰姆与硫脲的最适宜用量比例为3:1，硫脲用量过多，对硫化起阻碍作用；用量太少，硫化缓慢。如加入适量的烷基二硫代氨基甲酸盐（如促进剂ZDC）能显著提高胶膜的耐热老化性能，并有促进硫化的效果。耐高温制品可用酮胺类防老剂（如防老剂RD）；不污染及透明度要求较高的制品，可用烷基二苯胺类。

3. 有机过氧化物硫化法

有机过氧化物硫化，已逐步走向工业化应用阶段。胶乳工业所用的有机过氧化物多选用低温活性大者为好，如叔丁基过氧化氢（*t*-BHPO）及过氧化氢异丙苯等。一般多与多胺化合物如四（1,2-亚乙基）五胺（促进剂TEPA）等并用。硫化时多采用低温（60℃左右）长时间硫化，成膜干燥后再在较高温度（90℃左右）下进行第二次硫化处理，以提高胶膜性能。用这种预硫化胶乳生产制品所得胶膜透明度高，耐热性能良好。配方举例如下：

天然胶乳	100.0
t-BHPO	0.5
促进剂TEPA	0.5
硫化条件：第一次（胶乳）60℃×6h	
第二次（胶膜）90℃×2h	

4. 辐射硫化

胶乳的辐射硫化是近年来发展起来的，此法利用放射性同位素（如Co^{60}的γ-射线）或电子加速器的能量来促使胶乳交联。胶乳的辐射硫化比干胶膜的辐射硫化更易发生，在交联度相同的情况下，胶乳硫化所需的辐射剂量比干胶膜硫化所需的辐射剂量少。因为胶乳中的水分在辐射时离解成游离基，对硫化有促进作用，有利于胶乳中橡胶粒子的交联。用四氯化碳或氢仿作敏化剂可明显地加速胶乳的硫化速度并降低辐射剂量。

辐射硫化法所得胶乳因胶粒保护层减弱，使胶乳产生一定程度的去稳定，但仍不至于影响工艺过程的进行，胶凝及成膜与一般预硫化胶乳无多大区别。胶膜定伸应力、拉伸强度较低，扯断伸长率及永久变形较高。增加辐射剂量常常可以提高定伸应力和降低扯断永久变形。用辐射预硫化胶乳制备的产品中，没有通常所用的橡胶硫化配合剂，所以胶膜纯净透明，耐老化性能良好，可用于制备多种医用制品。辐射预硫化胶乳用于制造海绵制品，耐压缩性能良好，但成品收缩率较大。辐射硫化的缺点是设备投资费大，尚未普遍使用。

二、预硫化胶乳的制备

胶乳工业所用预硫化胶乳以硫黄硫化、秋兰姆硫化的预硫化胶乳为主，有机过氧化物硫化和辐射硫化的预硫化胶乳较少应用。硫黄硫化胶乳与秋兰姆硫化胶乳制备方法基本相同，这里只介绍硫黄硫化胶乳的制备及注意事项。

制备预硫化胶乳的设备多用漏斗式夹套硫化罐，罐内设有恒温装置及电动搅拌器。硫化罐夹套内装有水，硫化时将蒸汽通入水中可以升温硫化，硫化完毕放掉热水，通入冷水降温冷却。

胶乳硫化时先在常温下进行配合，然后再加热硫化。但大多数是配合与加热硫化同时进行。一般在硫化前先使罐内胶乳升温至30～40℃，在搅拌下加入各种配合剂。配合剂加入顺序为：胶乳⟶稳定剂⟶硫化剂⟶促进剂⟶硫化活性剂⟶防老剂⟶其它。一般操作方法要求1小时升温至60～70℃，然后保温至所需要的硫化程度，再放掉热水，通进冷水迅速冷却使硫化不再进行，即得预硫化胶乳。预硫化胶乳的硫化程度随硫化时间延长与温度升高而加深，硫化操作时必须注意以下几点。

①升温速度不能太快，以免热量传递不均生成凝胶块。一般要求1小时升温到所需温度为好。

②硫化温度不能过高，一般以70℃左右为宜。温度太高不但因胶乳表面水分蒸发较快而

导致结皮过多，且使胶乳粒子内部产生的交联结构不均匀，降低制品的性能。另外，温度太高硫化程度也难以掌握，易形成胶凝块；温度太低则硫化时间太长，效率太低。

③ 硫化过程中不断搅拌是很重要的，可以使胶乳受热均匀，避免局部反应，减少结皮及凝胶的生成，防止配合剂沉降。

④ 氨含量控制不高于0.06%为好，否则会导致凝胶块增多，粘度降低。前者是氧化锌溶解度增大，锌氨络离子增加；胶乳热敏性加大所致，后者是氨促进非橡胶物质水解，释放出较多表面活性物质的结果。氨含量低于0.6%时，胶凝块增加不明显，粘度升高也很小。

⑤ 稳定剂不同对胶乳硫化时的热稳定性影响也不一样。氢氧化钾能抑制氧化锌溶解，降低锌氨络离子的生成，其热稳定效果较酪素、平平加好，生成的凝胶少。稳定剂用量越多，胶乳稳定性越离，产生的凝胶块就越少。

⑥ 由于冬夏季温差很大，同一制品所用的硫化胶乳，硫化时间与硫化程度的控制也应有差别。冬季要求硫化时间长些，硫化程度深些；夏季则相反。

⑦ 预硫化胶乳在贮存过程中硫化仍在继续进行，因此，硫化时的氯仿值与贮存后使用时的氯仿值有一定差别，应特别注意。

预硫化胶乳的制备方法及制备条件应随胶乳性质和种类、硫化设备、制品工艺条件等的不同而灵活掌握，不能千篇一律。有些预硫化胶乳因用途不同，硫化后还要加入某些配合剂，一般为增稠剂或有增稠作用的物质及着色剂、易沉降的配合剂等，这要看制品及工艺条件而定。

三、胶乳硫化程度的检验

预硫化胶乳的硫化程度与工艺性能关系很大。硫化程度过深时，成膜性能差，干燥时易产生裂纹，制品脆而易碎，胶膜粘着性低。硫化程度过浅时，胶膜粘性太大，容易使制品粘折，胶膜强度太低，容易变形和破裂。故生产时需要严格控制胶乳的硫化程度。胶乳硫化程度的试验方法有氯仿试验法、膨润直径试验法和以永久变形判断法等。在此只介绍简易可行的快速氯仿试验法。即在1容积的胶乳中加入1～2容积的氯仿（三氯甲烷），用玻璃棒搅拌混合直至凝固以后，静置30～60秒，然后取出用手拉伸、扯断、揉捏，视这几方面情况和粘着性来区分判断。用凝胶状态表示胶乳的硫化程度。见图2-2-1。

四、预硫化胶乳的应用

胶乳工业广泛用预硫化胶乳制备胶乳制品，因其具有以下优点。

① 胶乳粒子已部分硫化，其粘度已降低，气泡易消除。

② 胶乳流态好，浸渍时胶乳液面结皮少。

③ 胶乳在加热硫化时，已除去一部分挥发性物质，配合剂分散也较均匀，故制得的制品透明度高。

④ 因胶乳粒子已部分硫化，胶膜在干燥时受热而显著加深硫化，故产品胶膜强度大，变形较小，脱模时粘折也少。

由于预硫化胶乳交联结构具有运动性，所以，预硫化胶乳在贮存过程中，硫化程度将不断加深。另外，残余的硫化助剂仍能够不断进入胶乳粒子内部，并且继续引起硫化反应，也使胶乳的硫化程度不断加深。这是预硫化胶乳的一个重要特性。基于这点，欲增加胶乳的硫化程度可以通过增加胶乳粒子的运动来实现。减少交联结构的运动性及除去残余的硫化剂和

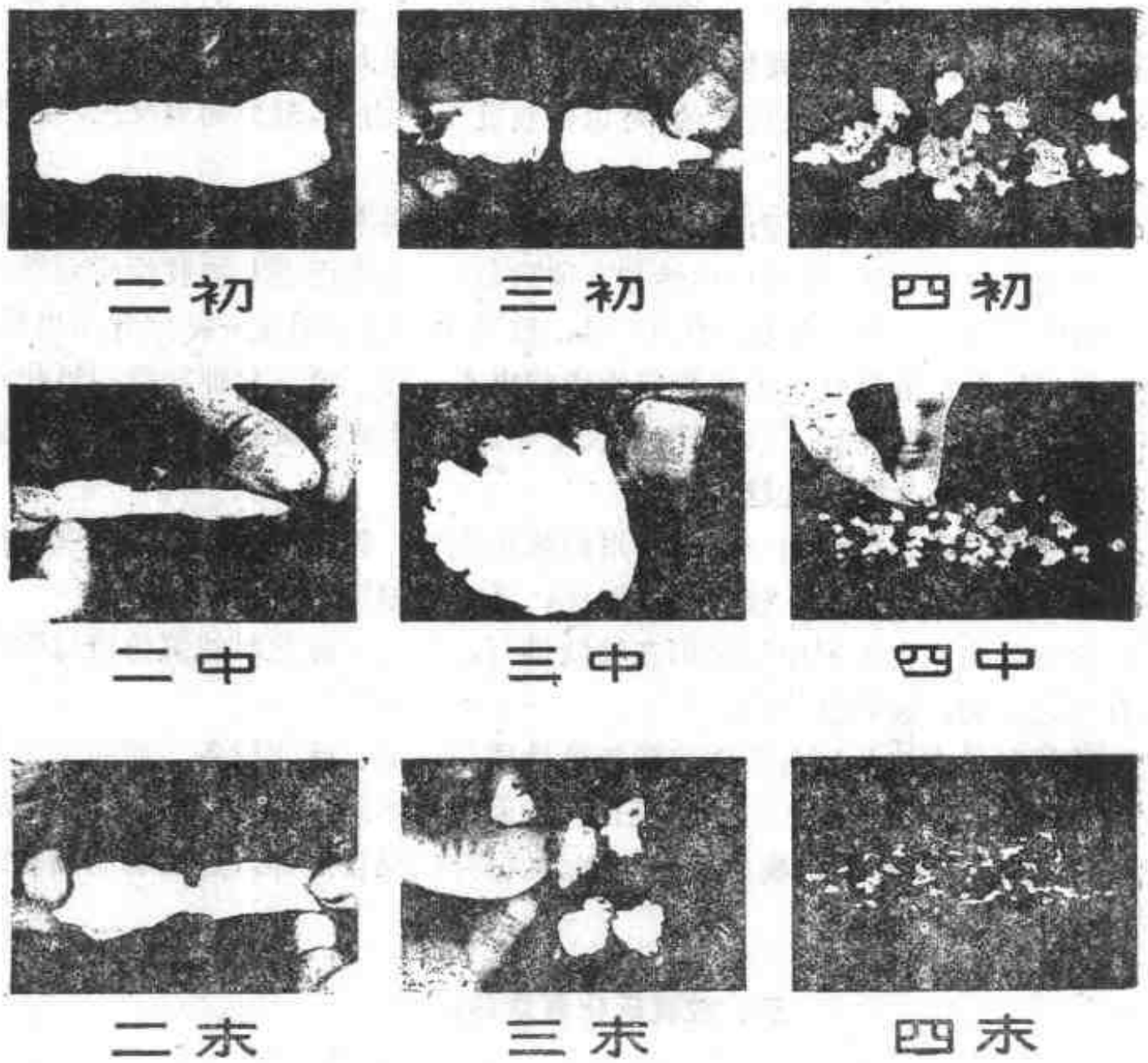


图 2-2-1 用三氯甲烷凝胶表示硫化程度

二级：二初 凝胶呈面团状，可拉很长并带有粘性；
二中 凝胶呈面团状，可拉相当程度不断；
二末 凝胶呈面团状，稍拉长即断，但较韧
三级：三初 凝胶呈面团状，一拉就断，但胶团比较细滑；
三中 凝胶呈颗粒状，表面较粗糙；
三末 凝胶呈颗粒状，可以捏成团
四级：四初 凝胶成颗粒状，可以捏成团，但颗粒和结团较粗糙；
四中 凝胶呈颗粒状，不易成团，有细碎趋势；
四末 凝胶全部呈极小颗粒状态

硫化助剂，是防止预硫化胶乳硫化程度不断加深的有效措施。所以，制备预硫化胶乳时，在不影响制品性能的情况下，应尽量减少硫化剂和硫化助剂的用量，使预硫化胶乳在贮存过程中硫化程度的变异减小，尽量维持氯仿值不变。预硫化胶乳在硫化以后，为了使生产顺利进行，保证产品质量，提高产品透明度，应用之前应除去胶凝块及残余配合剂。一般采取自然停放沉降和过滤，然后投入使用。但此法只能除去部分残余硫化剂和硫化助剂。胶乳中的助剂仍能继续产生交联反应。所以，预硫化胶乳如果需要贮存较长时间，最好把预硫化胶乳进行离心处理，除去多余的硫化剂和硫化助剂，或控制胶乳的硫化程度使之略低于实际需要。

预硫化胶乳由于结构已起变化，在贮存过程中粘度变化很小。预硫化胶乳当硫化刚完成时，其胶膜物理机械性能较差，质量不稳定，但随时间延长而提高，第三天可达到最大值，3天以后又开始下降，10天以后趋于稳定。所以，预硫化胶乳一般应在25℃左右贮存3天后使

用，以使其工艺性能和产品性能稳定。但预硫化胶乳随贮存时间的延长，其硫化程度不断加深，凝胶性能及胶膜性能不断减弱。所以，预硫化胶乳使用期不宜太长，一般以不超过1周为宜。硫化程度过深时，也可掺合新胶使用。

因为预硫化胶乳有许多优越性，因此，胶乳工业上已广泛用于生产避孕套、医用手套、家用手套、玩具气球、胶管、胶丝等。不同制品硫化程度要求不一样。薄膜浸渍制品一般以三末～四初为宜；厚制品预硫化胶乳一般以三初～三中为宜。硫化程度过高和过低的预硫化胶乳可以掺合使用，以调节硫化程度以适应工艺过程的需要。

制备透明度要求较高的制品，应将预硫化胶乳进行反复稀释-离心处理，以除去杂质和未作用的配合剂。

预硫化胶乳的胶凝方法与配合胶乳基本相同。凝胶性能因胶凝方法不同而异。锌氨盐法制得的凝胶性能随胶乳硫化程度的加深而降低；离子沉积法的凝胶性能则随胶乳硫化程度的加深而升高。硫化稀度过高时，凝胶性能反而下降。预硫化胶乳在制备时已加有各种配合剂，橡胶分子已部分交联，故使用时不需再加配合剂，胶凝成型后仅需进行沥滤、干燥和后硫化便可获得硫化胶膜。

（张志强）

第六节　胶乳的改性

一、阳性胶乳

天然胶乳中的橡胶粒子吸附了具有两性的蛋白质，而这些蛋白质包围着橡胶粒子，成为稳定的保护层。蛋白质是氨基酸的聚合体，其分子式可用下式表示：

$$NH_2—Pr—COOH$$

式中Pr为蛋白质的键。根据电离理论，蛋白质在等电点时，具有两性离子的性质，其电离方式如下：

$$NH_2—Pr—COOH \rightleftharpoons {}^{+}NH_3—Pr—COO^{-}$$

在酸性溶液中成为阳离子

$${}^{+}NH_3—Pr—COO^{-} + H^{+} \rightleftharpoons {}^{+}NH_3—Pr—COOH$$

在碱性溶液中成为阴离子

$${}^{+}NH_3—Pr—COO^{-} + OH^{-} \rightleftharpoons NH_2—Pr—COO^{-} + H_2O$$

蛋白质在等电点时的pH值为4.7。当pH值大于4.7时，蛋白质为阴离子，橡胶粒子带负电，当pH值小于4.7时，蛋白质为阳高于，橡胶粒子带正电。用氨保存和稳定的天然胶乳呈碱性，所以胶乳中的橡胶粒子带负电。

制备阳性天然胶乳，可用搅拌吹风或甲醛中和等方法除去胶乳中大部分氨，使胶乳的pH值降到7，然后加入非离子型稳定剂（如平平加"O"），并在快速搅拌下加入乙酸，使胶乳的pH值降低到3以下，可制得稳定的阳性天然胶乳。也可在胶乳中先加入足够的稳定剂稳定胶乳，再用阳离子表面活性剂（如十二烷基苄基溴化铵、十二烷基三甲基氯化铵等）作为电荷转换制备阳性胶乳。

阳性胶乳对许多表面带负电荷的物质有较强的亲合力，在一定条件下，很容易均匀地渗入羊毛、棉、麻等纤维中，可获得良好的附着力。

对于合成胶乳来说，只要改变稳定剂体系的电荷，就可直接聚合得到阳性胶乳。

二、胶乳的接枝

随着科学和工业的不断发展，对胶乳性能的要求也越来越高，单一的胶乳品种性能往往很难满足要求，需要进行接枝改性，以满足实际使用的需要。即以一种聚合物或共聚物为基础，与另一种单体进行接枝共聚。也就是在大分子的主链上接上支链，接枝共聚物兼有两者的特性，它是高分子改性的一个重要方向。

例如，以天然胶乳与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚所得的天甲胶乳，其制品具有良好的耐磨耗、耐弯曲、耐老化性能和较高的拉伸强度以及较好的动态疲劳性能。天甲胶乳的接枝配方举例如下：

天然胶乳（干量）	100	甲
水	100	甲
酪　素	0.6	甲
甲基丙烯酸甲酯	18	乙
75%三（1,2-亚乙基）四胺	0.18	乙
10%四（1,2-亚乙基）五胺	1.8	丙

在搅拌下将乙加入甲，然后加入丙，停止搅拌，停放2小时，再加入防老剂。

苯乙烯与天然胶乳的接枝配方举例如下：

60%天然胶乳	100	甲
水	100	甲
酪　素	0.6	甲
苯乙烯单体	42	乙
叔丁基过氧化氢	0.25	乙
10%四（1,2-亚乙基）五胺	2.5	丙

在搅拌下将乙加入甲中，加热至55℃，然后加入丙，在55℃保温6小时后，加入防老剂。

合成胶乳的接枝，如在丁苯胶乳、丁腈胶乳及氯丁胶乳的主链上引入亲水的强极性基团（—COOH或—COOR），就可得到羧基丁苯胶乳、羧基丁腈胶乳及羧基氯丁胶乳。这些羧基胶乳由于引入羧基而增加了极性，提高了胶乳的粘合性能和成膜性能。又如，氯丁胶乳耐寒性能较差，为了改善其耐寒性能，胶乳聚合时在氯丁二烯中加入8.5～10%苯乙烯第二单体进行共聚，可以得到耐寒性能较好的氯苯胶乳。这一类的接枝改性合成胶乳还有丁腈-苯乙烯胶乳、丙烯酸酯-苯乙烯胶乳、丙烯酸酯-乙酸乙烯胶乳、氯丁二烯-乙酸乙烯胶乳等。

三、胶乳的补强

补强是改进橡胶制品性能的极其重要的途径。胶乳的补强虽早已引人注目，但至今未能取得显著的效果。这是由于胶乳与干胶有着不同的特点，干胶的补强是把炭黑及其它配合剂通过混炼的机械力作用，使其均匀分散于橡胶中。由于强烈的机械作用及空气存在，伴随发生了其它效应，例如橡胶的氧化、裂解等产生自由基与炭黑等配合剂发生强烈的物理吸附和化学结合，构成特殊的空间网状结构，而产生补强效果。但胶乳则不然，使用粉状等无机配合剂补强时，补强剂的粒子不能直接与胶乳粒子接触构成干胶那种直接补强的结构，而分散于橡胶粒子的周围，这些粒子的存在降低了胶粒间的结合作用，使薄膜性能下降，所以无机补强剂及炭黑对胶乳直接补强无效。

胶乳薄膜扯断时，破坏的表面是胶粒间的结合处，所以胶乳的直接补强应力求提高胶粒

间的结合力，此外，加入一些能改善胶粒成膜时的有序排列的物质，使薄膜质地均匀，也能提高胶乳的补强效果。

胶乳直接补强必须具备三个条件。

① 补强剂在胶乳中高度分散，使橡胶粒子与补强剂粒子生成良好的接触面。

② 在成膜时补强剂与分散相的粒子共沉成膜。

③ 使橡胶粒子与补强剂粒子直接接触。例如在以炉法炭黑补强以拉开粉为乳化剂的丁苯胶乳-30中加入酪素能使薄膜强度由2.0～5.0MPa提高到19.0MPa，加入甲基纤维素、明胶也有类似的效果。这主要是酪素起增稠作用，使配合胶乳变得不稳定，以致部分保护物质从分散相的表面解吸，炭黑与橡胶粒子便可通过直接接触而起到补强作用。

近年来研究用树脂补强胶乳，也取得了较大的进展。例如在天然胶乳中加入间苯二酚甲醛树脂（可加肼-甲醛树脂），拉伸强度可达45.0MPa。具体配方如下所示：

天然胶乳	100	二硫代氨基甲酸锌	1
硫黄	1	氧化锌	3

在此胶料中加入10重量份的液态树脂：

30%甲醛	30	碳酸钠	1
间苯二酚	2		

间苯二酚-甲醛树脂在弱碱性溶液中缩聚，温度控制在25～50℃之间，间苯二酚和甲醛的比例为1:1时效果最好。胶乳补强前的物理机械性能比未补强时好。见表2-2-4。

表 2-2-4 补强前后胶乳物理机械性能

测试项目	补强胶乳	未补强胶乳	测试项目	补强胶乳	未补强胶乳
拉伸强度，MPa	46.0	33.0	密度，g/cm³	0.95	0.93
300%定伸应力，MPa	6.0	1.5	硬度(IRHD)	62	42
伸长率，%	750	750	撕裂强度，MPa	10.0	5.0

树脂的补强机理至今尚未清楚，初步认为胶乳与树脂都具有粒子结构，在凝胶状态及硫化后胶膜都保持这种结构，即橡胶粒子仍保持其独立性，而树脂则在粒子间继续缩聚构成补强或假补强的结构，在这种结构中，橡胶粒子由桥链连接起来，但对此桥链的实质至今还不清楚。

此外还有直接用木质素补强天然胶乳，木质素是良好的表面活性剂，其碱性溶液极易分散于胶乳中，因而与橡胶粒子接触后被吸附于橡胶粒子表面，用氯化钙沉积时，木质素转变为不溶性的钙盐共沉物，形成补强的细粒状结构，也有人认为木质素和橡胶分子的活性基团（双键、苯乙烯基、腈基）形成化学键或氢键。

目前也采用树脂对合成胶乳的补强，以改善其物理机械性能。

四、胶乳的并用

胶乳的并用与干胶的并用或橡胶与高聚物的并用一样，具有现实意义。胶乳并用可不经炼胶机加工，比较经济简便，还可扩大胶乳工业的原材料来源，改进胶乳制品的性能。例如天然胶乳与丁苯胶乳并用，可以制得合乎质量要求的海绵，还降低了成本。但是胶乳并用，其胶体体系会发生一系列变化。胶乳保护物质的组成、含量和在橡胶粒子表面饱和度的大

小，对并用胶乳的胶体化学性能、粘度、表面张力等都有影响。例如离心浓缩天然胶乳和以羧酸皂稳定剂稳定的浓缩丁苯胶乳并用，其初始粘度显著上升，随着两种胶乳组分的变化，粘度也发生变化，其规律如图2-2-2所示。

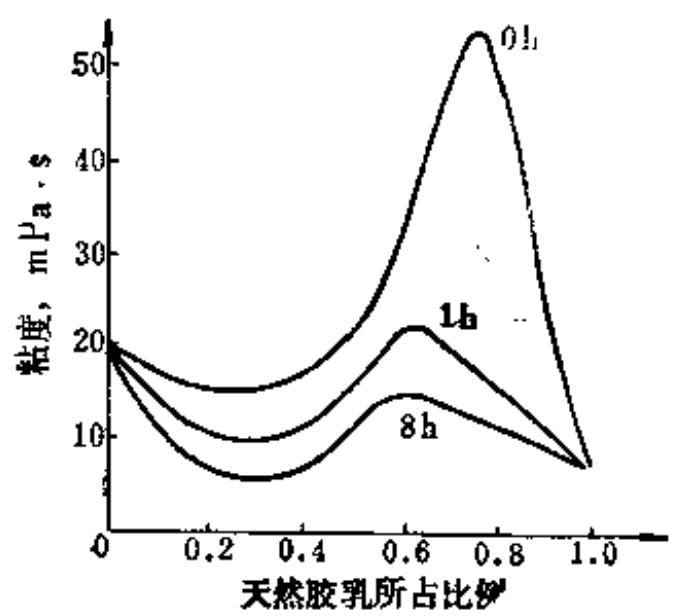


图 2-2-2 天然-丁苯胶乳并用粘度变化关系

当天然胶乳在共混胶乳中所占比例在70～90%时，粘度值增长很快，而共混胶乳停放后粘度又急剧下降。天然胶乳中加入皂类作为补充稳定剂，然后再与丁苯胶乳共混，则能防止起初的增稠作用。胶乳在混合时吸附在胶乳粒子表面的稳定剂能相互交换，以及胶乳中的保护物质可能进行再分配，粒子表面不饱和的胶乳将从较多保护物质的表面或从胶乳乳清中吸附更多的保护物质，这就引起胶乳混合后粘度、表面张力、电泳淌度、机械稳定性的变化。这种情况往往在混合的胶乳中某一胶乳含有使某一胶乳去稳定物质时发生。此外，若混合的胶乳浓度很大，也会生成一定的结构（二次结构）。稀释胶乳经过渗析后，也可能生成这种结构，这种结构的变化会引起胶乳粘度的变化。

不同极性的胶乳并用成膜后，其物理机械性能与各单一胶乳薄膜的性能差异较大，而极性相近的胶乳混合后薄膜性能差异较小。以极性相近的相容性较好。此外，稳定剂对胶乳的相容性也有影响，在胶乳中补加稳定剂不仅可以提高胶乳薄膜的强度，而且相容性也可增大。

胶乳并用的问题很复杂，作为胶体体系，两种胶乳混合后，其胶体化学性质，如表面张力、粘度、粒子分散度都可能发生变化，因此并用胶乳品种的选择是很重要的。在选择并用胶种时，除考虑希望得到所需性能以外，还应考虑两者极性相近、溶解度参数相近、分子量大小相近，才能得到相容性较好，并能满足工艺过程要求的胶乳。

（韩寿松）

主 要 参 考 文 献

〔1〕 山东化工学院等合编，邓本诚 纪奎江主编，《橡胶工艺原理》，化学工业出版社，1984年。
〔2〕 华南工学院等合编，朱敏主编，《橡胶化学与物理》，化学工业出版社，1984年。
〔3〕 诺勃耳，《胶乳工业》，化学工业出版社，1958年。
〔4〕 Gorton, A.D.T., 胶乳工业，3，34～50 (1985)。
〔5〕 山东化工学院橡胶工艺组，胶乳工业，4，19～25 (1976)。
〔6〕 山东化工学院橡胶工艺组，胶乳工业，3，32～40 (1976)。
〔7〕 山东化工学院橡胶工艺组，胶乳工业，1，53～54 (1977)。

第三章　胶乳工艺原理

第一节　胶乳的胶凝及成膜

胶乳制品品种繁多，制造方法也不一样，但大都是将液态的胶乳经过一系列的工艺处理，制成固态的制品。工艺过程的胶凝及成膜是胶乳成型、制造产品的必经过程，也是胶乳从液态变成均匀凝胶及胶膜的过程。胶乳的胶凝及成膜性能是胶乳的重要工艺性能，它直接影响制品的质量。

一、胶凝方法及其影响因素

胶凝过程是胶乳中的橡胶粒子由分散相失去胶体稳定性变为连续相（凝胶）的过程，也是橡胶粒子的聚结过程。当胶乳以物理或化学的方法进行胶凝时，胶粒的布朗运动逐渐减弱而失去稳定性，使胶粒逐渐靠近，以致首先在个别胶粒表面保护最差的地方互相粘结，慢慢形成网状的细致结构，直至形成凝胶。胶凝与凝固不同，在胶凝过程中橡胶粒子和乳清没有明显的相分离，并且凝胶占有和胶乳同样大小的体积。而凝固后其分散相和分散介质总是分离的，凝块的体积总小于胶乳原有体积。胶乳工业常用的胶凝方法有直浸法、热敏化法、离子沉积法、硅氟化钠法、电沉积法和多孔模型法等。

（一）直浸法

直浸法是最简单使用最早的方法。此法是将模型直接浸入配合胶乳或预硫化胶乳中，然后提起，这样在模型上留下一层薄薄的沉积胶膜，再进行干燥成膜。此操作过程可重复多次，直到所要求的胶膜厚度为止。直浸法的特点是操作比较简单，影响因素容易控制，适用于胶膜较薄（一般只限于0.05～0.5mm厚度）且形状简单而规则的透明制品。如用于制备避孕套等。直浸法的胶料应具备下列要求。

① 为使胶膜强度大，变形小，一般多用预硫化胶乳生产，且预硫化程度要求较深。

② 为了避免胶料絮凝和粘度增大，胶料中应添加足够的稳定剂。

直浸法所得胶膜的厚度取决于胶料总固体含量、粘度、环境温度（胶料温度和模型温度）和模型上提速度。一般胶料总固体含量愈大，粘度愈高，则模型上沉积的胶膜也愈厚。其关系大致如图2-3-1和图2-3-2所示。

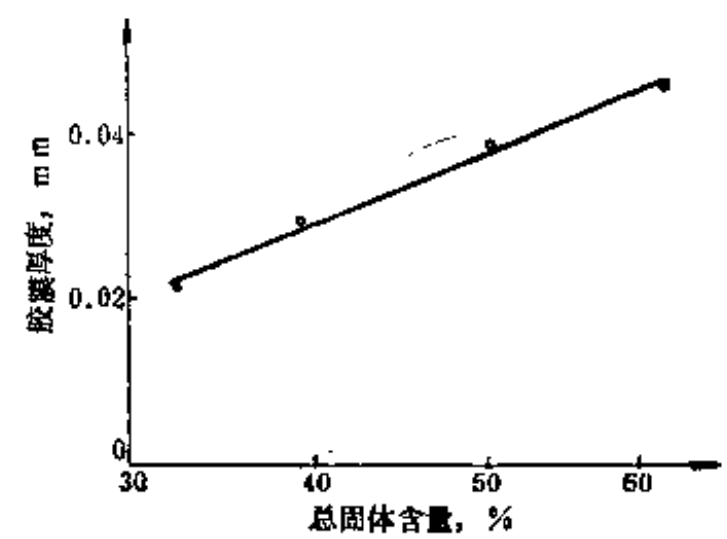


图 2-3-1　配合胶乳总固体含量与胶层厚度的关系

胶膜较厚的制品，可以在每次沉积胶膜已足够干燥后重复浸液，但这样反复操作会增加成本，次品率也会相应增加。

采用直浸法生产的避孕套已经实现机械化、连续化生产。

（二）热敏化法

所谓热敏化法，是指配合胶乳加入一定量的胶凝物质（胶凝剂），使配合胶乳在较低的温度下相对稳定，在较高的温度下胶凝。这类胶凝剂通常称为热敏化剂。常用热敏剂有：锌氨络合物、硝基烷类、聚丙二醇、乙酸甘油酯、聚乙烯甲基醚、胰蛋白酶等。

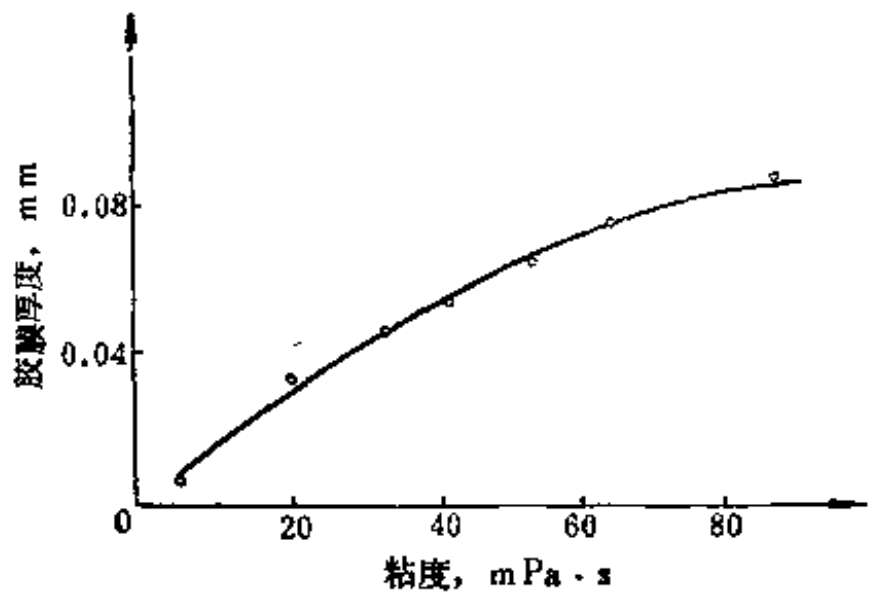


图 2-3-2 配合胶乳粘度与胶层厚度的关系

1. 锌氨络合物法

锌氨络合物法也叫开森法。这是胶乳工业应用最广的一种胶凝方法。此法是在配合胶乳中加入一定量的氧化锌和铵盐，也可事先配成锌氨盐溶液加入胶乳中，利用温度升高时锌氨络离子的作用使胶乳胶凝。实际上这类胶凝剂在常温下较长时间放置也能胶凝，但在较高温度下，由于化学作用，具有较高的胶凝能力。

氧化锌在氨和铵盐的作用下反应是很复杂的，比较一致的观点认为：

$$ZnO \xrightleftharpoons{H_2O} Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^-$$
$$\Downarrow NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \qquad 1 \leqslant n \leqslant 4$$
$$Zn(NH_3)_n^{++}$$

当温度慢慢升高至50℃以上时，锌氨络离子便分解出氨，形成低氨的锌氨络离子，以致最后生成锌离子。后者与天然胶乳中的羧酸阴离子形成不溶的锌皂，使胶乳失去稳定性，发生胶凝。

$$Zn(NH_3)_n^{++} \xrightarrow{受热} nNH_3 + Zn^{++}$$
$$Zn^{++} + 2RCOO^- \longrightarrow (RCOO)_2Zn \downarrow$$

从上式可以看出，氧化锌的去稳定作用不仅与溶解度有关，而且也与锌氨离子有关。温度升高，能加速形成氨含量低的锌氨离子，去稳定作用也相应增加。当热敏胶乳氨含量较低时，增加氨含量也有类似的效果。常用的铵盐有乙酸铵、氯化铵、硝酸铵、硫酸铵等。这些铵盐以相等当量加入胶乳中时，胶凝速度的顺序为：乙酸铵＞氯化铵＞硝酸铵＞硫酸铵，但其凝胶性能则是氯化铵＞乙酸铵＞硝酸铵＞硫酸铵。

含有锌氨络合物的热敏化胶乳在室温下容易增稠，为了提高其贮存稳定性，应加入适量的稳定剂，如0.5份平平加。

热敏化胶乳的性能并不随贮存时间的延长和胶凝时间缩短而有明显变化。热敏胶乳总固体含量越高，则胶凝时间越短，凝胶性能越好。胶凝温度升高时，胶凝速度加快，凝胶性能也就逐渐增高。受热时间延长，则凝胶急剧脱水而产生裂纹。另外，锌氨盐对硫化胶膜的耐老化性能有不良影响，故制品应充分沥滤洗涤干净。

2. 其它热敏剂

除锌氨盐热敏剂外，其它物质如胰蛋白酶、三乙酸甘油酯、硝基烷类、聚乙烯甲基醚等也是常用的热敏剂。其中胰蛋白酶和聚乙烯甲基醚应用较广。

胰蛋白酶法是根据胶乳胶粒表面的蛋白质保护膜受胰蛋白酶的作用而分解，使胶乳失去稳定性的胶凝方法。这种胶乳约在85℃左右凝固。胰蛋白酶在氧化锌存在下，其热敏性良好，但

其热敏胶乳变异性较大，不易控制。配合胶乳中加入1份10%的胰蛋白酶水溶液，贮存1～2天即为热敏胶乳。

聚乙烯甲基醚溶于冷水，在20℃以下对胶乳稳定性影响不大，但温度升高时，因脱水沉淀而吸收一部分胶乳保护物质，引起胶凝。配合胶乳中加入10～15份15%的聚乙烯甲基醚水溶液，熟成2天即可得热敏胶乳。其胶凝点约为36℃左右。所以此种热敏胶乳应保持在20℃以下。

硝基烷类及乙酸甘油酯对胶乳稳定性有不良影响，且必须与氧化锌并用才能发挥其热敏效果。

工艺上一般采用三种热敏胶凝工艺方法生产制品。一种是将金属模型加热，浸入热敏胶乳中，使热敏胶乳遇热沉积在模型表面——热敏化浸渍法；另一种是将热敏胶乳注入一定形状的模型中，然后升温胶凝——热敏注模法；第三种是将热敏胶乳通过加热的压出嘴使之胶凝，再利用高位差或加压把它压出——热敏压出法，用于输血胶管等压出制品的生产。

（三）离子沉积胶凝法

离子沉积胶凝法又称凝固剂法。此法在胶乳工业中应用最广，多用于生产厚度大于0.2mm的浸渍制品，其主要原理是利用多价金属盐类、酸类溶液中离子的正电荷去中和胶乳粒子的负电荷，引起胶乳凝固。用离子沉积法生产制品时，有两种工艺形式。

1．先浸凝固剂法

将模型（玻璃、陶瓷、木质或金属模型）浸入凝固剂，然后再把带有凝固剂的模型浸入配合胶乳中，凝固剂从模型向胶乳中扩散，沉积成均匀的凝胶而得到所需的制品。此法在一定程度上较能有效地控制制品胶膜的厚度。其操作简便，应用最为广泛。常用的凝固剂是二价金属盐类（如氯化钙、氯化钡、硝酸钙、乙酸钙）和乙酸、盐酸等。

2．后浸凝固剂法

先将模型浸配合胶乳，再把附有配合胶乳的模型浸入凝固剂，使凝固剂扩散到模型所附的胶乳中而产生胶凝。此法一次浸渍时胶膜厚度较薄，没有实际应用价值。但用于厚制品生产时可以重复浸渍到所要求的厚度。另外，有些配合胶乳胶凝性能不好，遇到用先浸凝固剂法浸积的胶膜有发粘、胶凝不完全等现象而影响后工序的进行时，可用后浸凝固剂法把胶膜浸入凝固剂中，使胶凝完全。重复浸渍的制品必须注意使胶层中的凝固剂充分洗涤沥滤干净，否则将影响制品质量。常用的凝固剂有10%的甲酸或乙酸的水溶液。

离子沉积胶凝所用凝固剂配方极多，因产品不同，要求也不一样。一般配方中除凝固剂外，有些尚需加入附模剂如陶土、淀粉、桃胶、聚乙烯醇等，以增加凝固剂的附着量；有些需加入正丁醇、硅油等作为消泡剂；有些为了便于脱模还需加入甘油等。常用凝固剂配方举例如下。

玩具气球凝固剂配方（重量份）

氯化钙	2.0	甲醇或酒精	92.0
水	2.0	合计	100.0
甲酸	4.0		

医用手套凝固剂配方（重量份）

氯化钙	15.0	水	84.0
白糊糊	1.0	合计	100.0

厚胶膜制品凝固剂配方（重量份）

氯化钙	25.0	水	49.5
陶土	25.0	合计	100.0
正丁醇	0.5		

家用手套凝固剂配方（重量份）

氯化钙	15.0～20.0	甘油	3.0
淀　粉	1.0	水	80.5～75.5
桃　胶	0.5	合计	100.0

离子沉积法所用的凝固剂大多是钙盐凝固剂，因其胶凝速度快，能提高生产效率。但凝固剂对制品的硫化有延迟作用，对制品的耐老化性能和吸湿性能也有不良影响，因此，胶乳凝固后应尽可能除去凝固剂。在实际生产中，一般采用45～65℃的热水沥滤及流动水泡洗。

影响离子沉积过程的因素很多，主要有胶乳本身的性质及组分、凝固剂种类和用量、离子沉积过程的条件等三个方面。

（1）胶乳的性质及组成　离子沉积过程对胶乳的性质和组成有很大影响。如稳定剂过多的蒸浓胶乳不适用于离子沉积工艺，因为会在模型上形成十分松脆不牢的凝胶，经不起加工处理。丁苯胶乳用离子沉积工艺也有类似现象。配合胶乳总固体含量越高，则沉积越快，且凝胶的含水量越小，凝胶的性能也越好。乳化剂种类的影响较小。配合胶乳的粘度在短时间内极关重要，如果粘度过大，整个沉积物大部分都机械地附于模型上，但浸渍时间超过3分钟时，粘度在决定沉积量方面便降为次要因素。浸渍胶乳的pH值对酸类凝固剂影响很大，但对金属盐类凝固剂的影响较小。一般要求浸渍用胶乳的pH值为10～10.5。

（2）凝固剂种类及浓度　众所周知，一价金属盐不能引起胶乳沉积，因为它不能破坏胶乳粒子的保护层；大多数情况下，三价金属盐在模型上形成一层十分微薄而稠密的胶膜，因为它使胶乳粒子很快失去稳定性，结成凝块而不形成凝胶，其厚度也不因模型在配合胶乳中停留时间长短而变化；当加入二价金属盐时，胶乳粒子去稳定程度比较合适，过程进行得十分顺利，因而形成了均匀牢固的优质凝胶。

不同凝固剂对沉积速度及凝胶性能有一定影响，钙盐的沉积效果大于钡盐，同种金属盐又以氯化物效果最好。几种常用凝固剂的沉积速度的顺序如下：

氯化钙＞硝酸钙＞乙酸钙＞氯化钡＞乙酸钡

凝固剂浓度为20%，配合胶乳总固体含量为45%时的沉积效果见图2-3-3。

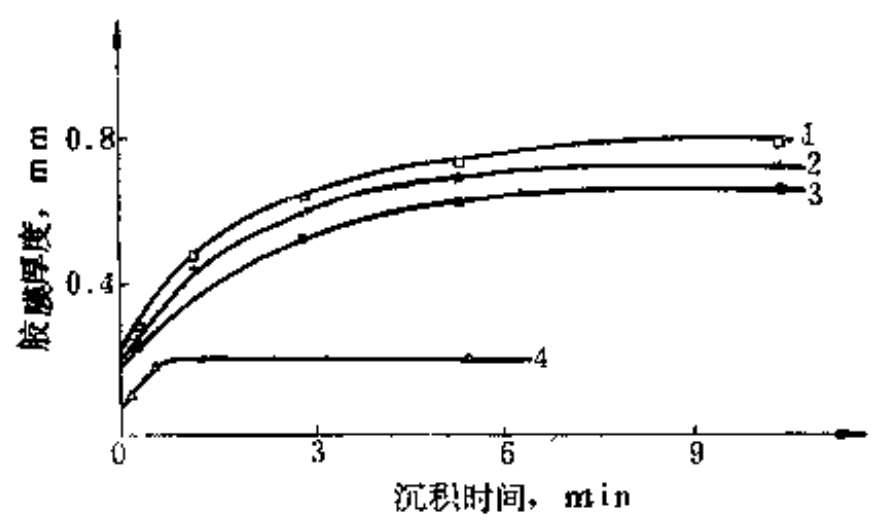


图 2-3-3　各种凝固剂的沉积效果
1—氯化钙；2—硝酸钙；3—乙酸钙；4—乙酸

凝固剂对胶膜性能也有一定影响，一般是钡盐优于钙盐。

凝固剂浓度的影响，就氯化钙凝固剂而言，浓度超过15%时，凝胶性能下降。因为当浓度为15%左右时，凝固剂沉积能力提高，速度加快，凝胶中胶乳粒子去稳定程度增大，其结构比较紧密。浓度过大时，胶凝速度过快，凝胶结构反而不均，因之其性能下降。

酸类中盐酸的沉积速度明显地大于乙酸。钙盐的凝胶性能则以乙酸钙稍好，其它几种差异甚小。盐酸凝固的凝胶强度高于乙酸凝固的凝胶强度。凝固剂的种类对硫化胶性能无显著影响。

在整个离子沉积过程中，凝固剂浓度对胶凝速度的影响主要在于起始阶段，凝固剂浓度愈高凝胶在沉积初期的沉积量也愈大。

（3）离子沉积过程条件的影响　离子沉积过程的工艺条件对沉积量也有一定影响，沉积量与沉积时间的关系取决于附有凝固剂的模型在配合胶乳中的停留时间。开始阶段沉积量随停留时间而急剧增加，其后趋于缓慢。凝胶的沉积量与凝固剂在配合胶乳中的停留时间的关系如图2-3-4。

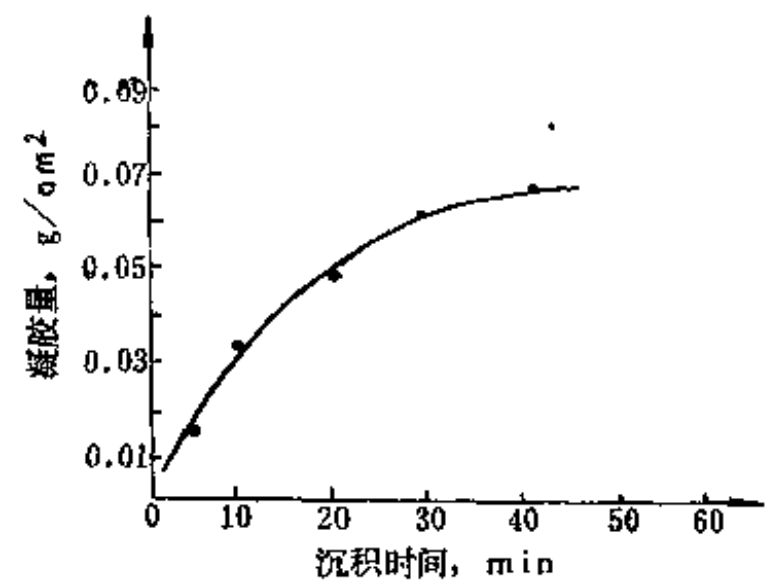


图 2-3-4　沉积量与沉积时间的关系

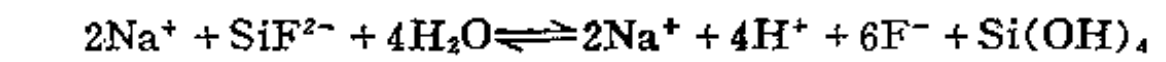
升高温度能加快粒子运动速度，降低粒子的稳定性，因而导致沉积速度的加快。但升高温度将使胶乳粘度下降，沉积量减少，而且温度过高，配合胶乳容易失去稳定性使离子沉积不能进行。因此实际生产时一般都在常温下进行。

附有凝固剂的模型浸入胶乳时，由于凝固剂浓度很高，其离子迅速压缩胶乳粒子的双电层，粒子的ζ电位降低，产生胶乳的凝固。这时起主要作用的是胶乳粒子ζ电位的降低及其少量电解质与保护物质的结合。当模型周围生成胶乳凝胶层后，凝固剂离子扩散速度减慢，这时凝固剂阳离子与胶乳保护物质起化学作用，形成的不溶性物质占主导地位，产生通常所说的缓慢胶凝。

根据另一种说法，认为离子沉积由快速凝固、过渡、缓慢胶凝等三个阶段组成。凝固剂刚开始与胶乳接触时，由于电解质浓度大大超过临界凝固浓度，产生胶凝结构十分紧密的胶乳的快速凝固。但这一过程极短，由于凝固层的形成，电解质扩散受到阻碍，沉积速度急剧下降，沉积很快由凝固转为过渡阶段。在这阶段胶凝程度较高，其凝胶性能较好，对全部离子沉积过程的凝胶结构和性能有决定性影响。以后由于凝固剂离子浓度降低，电解质的电荷作用大大削弱，只能使少量胶乳粒子聚集胶凝，沉积过程也进入缓慢胶凝的阶段。如上所述，凝胶层增厚的速度取决于模型上凝固剂离子向胶乳扩散的速度。

（四）迟缓胶凝法

迟缓胶凝法又称硅氟化钠胶凝法。硅氟化钠是常用的迟缓胶凝剂，在生产胶乳海绵时最常应用。硅氟化钠室温下在水中的溶解度很小（小于1%），在胶乳海绵胶料中，有氧化锌存在时加速溶解并产生水解：



$$2Na^+ + SiF^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + 4H^+ + 6F^- + Si(OH)_4$$

水解生成的氢氟酸能中和胶乳中的氨，使胶乳的 pH 值降低，同时$Si(OH)_4$能吸附胶乳中的稳定剂，促使胶乳凝固。因硅氟化钠在胶乳中的溶解度很小，故呈缓慢的胶凝现象。降低硅氟化钠分散体的粒子直径，能提高其在胶乳中的溶解度，从而加快胶乳的胶凝。

当硅氟化钠加入胶乳以后，随着时间的延长其 pH 值慢慢降低，到一定程度时，胶乳开始胶凝，以后就完全凝固。在胶乳海绵生产过程中，硅氟化钠的胶凝效率一般通过胶凝 pH 值来控制，胶凝pH值愈高，胶凝效率就愈低，胶凝性能不好。氧化锌能促进硅氟化钠的胶凝作用，但只有在胶乳中一段时间后才能发挥作用。凡能影响硅氟化钠水解的物质，均能影响其胶凝。例如氯化钾能降低硅氟化钠的水解度与溶解度，能迟缓胶凝。

最近有使用硅氟化钾、硅氟化钡作胶乳海绵的胶凝剂，可避免海绵定型硫化过程中泡沫

破裂或崩塌。

（五）电沉积法

电沉积法的基本原理是胶乳的粒子带负电荷，在胶乳中放置两个与直流电源相连的正负电极，带负电荷的胶乳粒子泳向阳极并失去电荷，在阳极表面沉积成凝胶。如果采用阳性胶乳，则凝胶沉积在阴极上。电极沉积不仅适用于天然胶乳、合成胶乳，还适用于再生胶的水分散体。

电沉积法主要有两种工艺，第一种是使用使胶乳粒子直接沉积在作为阳极的金属（铝、镉、锌、锡、锑和它们的合金）模型表面；第二种方法是使胶乳粒子移向阳极，但用一多孔面将阳极与胶乳粒子分开，使胶乳粒子沉积在多孔面上，从多孔面上将沉积物取下即为胶乳制品。在 10～105V 的直流电压和约 $5A/dm^2$ 的电流密度下，可形成良好的沉积层。

电极沉积的沉积速率与粒子移动速度成正比，而粒子移动速度又与胶乳的总固体含量、导电率、电流强度等因素有关。沉积量随胶乳的总固体含量及沉积时间而增加，沉积速度随胶乳pH值升高而降低。

另外，电极沉积过程中还有许多其它反应，如乳清和配合胶乳中的电解质，在电流作用下分解以及在电沉积的同时伴随发生电解，使氧气在阳极上分离出来，而氢气则在阴极上分离出来。这样使沉积物疏松多孔而影响质量。解决办法是采用低于电解质分解的电势进行操作或采用多层隔膜使气体在阳极上放出，而不影响沉积物。

电沉积法所得的制品纯度高，强度大，电绝缘性能好，适合于制备高绝缘性能的制品，如绝缘手套、金属的镀胶、金属槽的衬里等。

（六）多孔模型法

本法利用多孔材料模型（如石膏模型）的吸水作用使胶乳在模型上沉积成膜。也可以对空心多孔模型抽真空，在模型壁上形成压力差作为脱水的动力。无论采用哪种方法沉积，很大程度上都决定于模型的孔径。胶乳粒子的粒径大部分介于 0.5～3μm 之间，为使粒子保留在模型表面，要求模型孔眼的直径小于胶乳粒子的直径，在0.2～0.4μm之间。

多孔模型沉积厚度随沉积时间延长、压力增大、胶乳总固体含量增高、胶乳的 pH 值降低而增加。

多孔模型成膜简单可行，但工艺操作不易准确控制，另外较小的胶乳粒子和乳清中的面形物很容易堵塞模型材料的细孔，一个模型只能使用数次，工业上很少应用。合成胶乳粒子分布较广，也不宜采用此法成膜。

二、胶乳的成膜

（一）胶乳凝胶的脱水收缩

在胶乳工艺中，无论用何种方法所得的凝胶，几乎都包含原胶乳的全部水分，需经脱水收缩，才能得到牢固的胶乳制品所需的胶膜。

凝胶形成后，把它放置或泡水时，就开始渗出微小的水珠，同时凝胶本身的体积则缩小，这一过程称为脱水收缩。脱水收缩分离出来的水并不是纯水，而是含有原凝胶中的电解质和其它溶解于水的物质。脱水收缩的特点是排出液体后，凝胶虽然体积缩小但仍保持最初的状态。脱水收缩前后各组分之间并不发生任何化学反应，它们的总体积（脱水后的凝胶和脱出的水之和）也没有任何变化。

胶乳凝胶脱水收缩是一个复杂的过程。凝胶是一个不平衡体系，其脱水收缩过程是表面

自由能降低的自发过程。胶乳凝胶脱水收缩除受一般热力学因素影响外，还受剩余凝固剂以及各种配合剂作用的影响。胶乳凝固后，凝胶中胶乳粒子之间的距离还不是最小的，在脱水收缩过程中，由于分子的运动及剩余胶凝剂的作用，粒子间的接触面积逐渐增大，凝胶也逐渐紧密，包含在凝胶网状结构中的介质也就逐渐被挤出。当脱水介质温度升高时，由于分子的热运动增大，使胶乳粒子很快在更多新的部位被此结合在一起，从而使凝胶急剧脱水收缩。当胶乳粒子之间的接触面积达到较高的程度后，进一步脱水收缩只能使其在原有接触面积的基础上稍稍扩大，这时脱水收缩变得非常缓慢。从整个脱水收缩的过程来看，开始时脱水进行得很快，然后减缓，最后几乎是以非常微小的速度在进行。最后脱水极限值则基本达到20%左右。

脱水收缩除能在空气介质中进行外，还可以在水介质中进行，两者速度相当近似。脱水温度及时间对凝胶性能有一定影响，当水温在60℃以下时，随着脱水时间的延长，凝胶强度逐渐增加。但当水温超过60℃时，随着脱水时间的延长，凝胶强度起初增加，以后逐渐下降。这是由于在较高的温度下，水溶物被除去从而使胶乳粒子之间能更直接地结合。同时，橡胶分子的热运动的增加，使相邻粒子的橡胶分子通过扩散而更好地结合，增大了粒子之间的粘附性。但温度过高、时间过长时，凝胶在脱水过程中开始硫化，容易导致性能的下降。因此凝胶脱水温度不能过高，时间不能过长。凝胶中水溶物的抽出在水介质中脱水粒空气介质中脱水要高得多。胶乳工艺过程凝胶的脱水收缩与水溶物的抽出（沥滤）一般都是同步进行的。

（二）胶乳的成膜

胶乳胶凝成膜的过程是胶乳粒子由分散相转变成为连续相的过程。这个过程由于各种胶乳的分子结构及其特性的不同而存在差异。胶乳的成膜性能是胶乳重要的工艺性能和胶体性能。对于成膜的历程虽然有不少研究，但仍缺乏较为完整的理论及统一的看法。总的说来有两大观点，即成膜动力学观点和高聚物自粘性成膜观点。前者认为如果促使粒子结合的力超过阻碍粒子结合的力，成膜就能实现。高聚物自粘性观点认为，由子胶乳表面活性剂从粒子表面逐渐解吸或者别的原因而离开粒子表面，在高聚物具有高的自粘性作用下而粘结起来成膜。我们认为成膜过程分为四个阶段。

第一阶段：胶乳水分不断蒸发，溶解在胶乳粒子之间的物质的浓度增大，粒子开始接近或接触，这样在胶乳粒子之间逐渐形成浓度极大的分散体层。

第二阶段：水继续从粒子间的空隙蒸发，这样胶乳粒子在相互接触后，逐渐形成薄膜。粒子薄膜刚形成时，基本上保持原有状态。随着粒子之间的热运动，它们之间的接触也愈来愈紧密。在此过程中，力图缩小体系的表面张力起着重要作用。

第三阶段：由于胶乳分子的热运动与相互扩散，以及保护物质的逐渐破坏或离开粒子表面而在粒子之间集结，而高聚物则由它们的高自粘性而相互结合，最终形成了具有橡胶连续相的均匀牢固的薄膜。这是薄膜形成的最重要阶段，在此阶段使胶膜获得应有的结构与物理机械性能。

第四阶段：胶膜形成后结构继续变化，导致连续相进一步加强。

因此，胶乳胶膜形成历程是较长而缓慢的。乳化剂与保护物质只要含量不很大，对胶膜形成的开始阶段影响不大，它们主要的影响在于减缓胶膜形成后结构变化的速度。由子各种胶乳的橡胶烃分子结构及胶乳粒子的表面性能等的不同，而成膜历程也有差异。不同胶乳胶膜结构与其变化速度主要取决于聚合物的性质、高分子链的柔软度、分子运动状态与扩散能

力，以及保护物质的种类及含量。凡是能增加聚合物分子活动性的因素，如升高温度、加入增塑剂等，都能加速胶膜形成过程与改善胶膜的性能。

第二节　天然胶乳的硫化历程及其特点

有关天然橡胶的硫黄硫化历程已有很多研究，而对浓缩天然胶乳的硫化研究则报道不多，并且没有统一的认识。胶乳硫化是一个很复杂的过程，在这一过程中，胶体化学因素和各配合剂组分间化学反应以及其本身的硫化反应都起着重要作用。比较普遍的看法下面进行介绍。

胶乳硫化的基本过程是硫化助剂加入胶乳后，除了通过水相溶解直接与胶乳粒子接触以外，还可以直接吸附于胶乳表面，然后它们的分子将逐渐向胶乳粒子内部扩散，可是硫化速度远远大于助剂的扩散速度，因而当助剂扩散进入胶乳粒子的橡胶相时，在一定温度下很快就发生硫化交联反应，因此硫化反应就主要在粒子表面部位进行，这就是胶乳硫化的历程。胶乳的中心部位是如何硫化的呢？研究者认为，在粒子表面形成的交联结构，由于粒子内部胶乳分子的激烈运动，将逐渐从粒子的表面移向粒子的中心部位，当另一组硫化助剂扩散进入橡胶相时，它将在新的橡胶分子链段产生新的交联结构，由粒子表面逐渐重新分布子粒子中心部位。这一过程并不因硫化结束面停止，而是在硫化后进行和实现的。

浓缩天然胶乳中，粒子表面存在许多保护物质的吸附层，主要有蛋白质及磷脂组成，这些保护物质组成橡胶相的外壳。这些保护物质的吸附层阻滞了扩散的进行，使硫化作用受到影响。所以纯化胶乳的硫化速度大于一般胶乳的硫化速度。

在一定范围内，胶乳总面体含量越小，胶乳硫化速度越快。

增加硫黄用量，即使减少促进剂用量的比例也能稍稍提高硫化速度。而某些促进剂只有在某一特定用量下效果才最显著，如二丁基二硫代氨基甲酸钠及二乙基二硫代氨基甲酸锌，只有用量分别为2份和3份时才能很快硫化。硫化温度对硫化速度的影响一般大于配方的影响。

表面活性剂对硫化速度的影响很小。增加或减少稳定剂用量会影响硫化速度。填充剂对硫化的影响也很小，但影响最佳模量。大多数防老剂包括芳胺、酚类、取代二苯胺、苯胺，都不影响硫化性能。

天然胶乳硫化时不受胶乳组分及性质的影响。通用丁苯胶乳经加热硫化处理后则没有多大的硫化效果，且稍有降低硫化速度的倾向。胶基丁苯胶乳及丁腈胶乳经加热硫化处理，同样有降低硫化速度的倾向。

预硫化胶乳虽然橡胶分子已部分硫化交联，但仍能成膜加工各种制品，可见其交联结构并非整体硫化，且具有一定的运动性。为什么预硫化胶乳的交联结构仍具有一定的运动性呢？这是因为：

① 天然橡胶分子链具有高度柔软及活动性，更重要的是在胶乳状态下，分子运动的程度更高；

② 正硫化时，橡胶分子中两个交联点间的分子量为$NC \approx 2\times10^{14}$，天然胶乳交联密度$MC \approx 2\times10^{4}$，是很稀疏的，对橡胶分子的运动不会构成明显限制；

③ 胶乳硫化是从粒子表面开始的，面并非整体硫化，橡胶分子仍具有很好的运动性；

④ 胶乳硫化时产生多硫键，这种键同样具有相当大的运动性与变异性。

这些因素是预硫化胶乳加工成膜为制品的关键。

预硫化胶乳的粒子内部虽然已经形成交联结构，但仍然具有良好的成膜性能及胶膜性能。目前基本上有三种不同的观点。

（1）粘合理论　认为预硫化胶乳的胶膜是由其粒子表面非橡胶成分相互粘合而成膜。

（2）主价键理论　认为预硫化胶乳在干燥、成膜过程中，粒子之间产生新的交联。

（3）次价键理论　认为预硫化胶乳粒子间的结合仍然是范德华分子作用力的结合。此种理论获得大多数研究者的支持。

我们认为预硫化胶乳成膜时，也是通过交联结构的运动来实现的，即交联键从粒子内部部分地重新分布于粒子之间。这一运动过程并不因形成胶膜而结束，而在成膜后继续进行。由于这一原因，预硫化胶乳胶膜中粒子间的结合就其性质来说不是单纯的范德华力的结合，也不是真正的化学键结合，而具有过渡型的性质。因为粒子之间的交联结构主要是从粒子内部重新分布而形成，而不是依靠粒子之间产生新的化学（交联）键结合。因而这种结合具有过渡型的性质。正因为如此，预硫化胶乳胶膜的性质根本区别于未硫化胶乳的胶膜，在一定程度上又不同于先成膜后硫化的胶乳胶膜。一般地说，预硫化胶乳胶膜的性能主要取决于粒子间的交联结构。

由于预硫化胶乳胶膜中粒子之间存在交联结构，因之胶膜性能与交联度之间产生了依赖关系。硫化程度愈高，则胶膜松弛过程变得愈缓慢，预硫化胶乳胶膜比未硫化胶乳胶膜具有高得多的物理性能。由于交联结构的运动性，致使胶乳硫化后仍具有良好的成膜性能。预硫化胶乳成膜后交联并未停止，因此胶膜在放置过程中其性能还在不断变化和改善。从推理上看，一切能增加运动的因素都能改善成膜及胶膜的性能。

随着胶乳硫化程度的加深，湿凝胶性能逐步降低，成膜性能则明显提高，当硫化温度升高时（结合硫黄量相同），湿凝胶性能及胶膜性能显著下降。这是因为硫化速度加快，胶乳粒子表面很快形成交联，配合剂通过扩散而进入胶乳粒子内部的速度减慢，因而粒子内部硫键的分布不均匀。另外，当胶乳粒子表面交联度高时，相邻胶乳粒子之间的分子扩散也愈困难，即粒子之间彼此融合的程度也愈低，因此或多或少地削弱胶膜性能。

预硫化胶乳胶膜干燥较为困难，因为其胶乳粒子之间已部分交联，较为紧密的胶膜透水性较差，妨碍了胶膜内部水分的继续蒸发。但如果在湿度较大的介质中干燥，则胶膜的干燥相对较易进行。

（张志强）

主要参考文献

〔1〕 胡又牧译，《高聚物分散体成膜过程的物理化学》，中国工业出版社，1964年。
〔2〕 华南工学院等合编，霍玉云主编，《橡胶制品设计与制造》，化学工业出版社，1984年。
〔3〕 华南工学院等合编，朱敏主编，《橡胶化学与物理》，化学工业出版社，1984年。
〔4〕 山东化工学院橡胶工艺组，胶乳工业，4，19～28（1976）。
〔5〕 山东化工学院橡胶工艺组，胶乳工业，2，39～52（1977）。
〔6〕 广东化工学院橡胶研究组，胶乳工业，4，31～43（1975）。
〔7〕 A.D.T.戈顿，胶乳工业，4，30～39（1977）。
〔8〕 S.卡尔多瓦尔托约 F.L 逊达尔蒂，胶乳工业，4，21～28（1978）。
〔9〕 袁子成　丘瑾　李辉，胶乳工业，1，9～15（1986）。
〔10〕 胡又牧　周尧芳，橡胶工业，11，13～21（1981）。

第四章　胶乳制品各论

第一节　概　　述

胶乳制品种类繁多，广泛应用于人民日常生活、医疗卫生以及气象探测等方面，在国民经济中占有一定的地位。

胶乳制品从制造方法分，有浸渍制品、海绵制品、压出制品、注模制品和非纯胶制品等类型。

胶乳制品的主要原材料为天然胶乳。随着高分子化学工业的发展，出现了各种合成胶乳，其中有的价格便宜，有的具有天然胶乳不能满足的特殊性能，而而使胶乳制品的原材料来源更为广泛，制品使用性能更加全面。

胶乳制品的生产已逐步实现机械化、联动化、自动化，并且逐渐采用了电子计算机、原子辐射、远红外加热等新技术。

用胶乳制造产品与用干胶制造产品相比有以下优点。

（1）工艺过程简单，不需要重型设备，因此可节省设备、厂房、动力费用；胶乳是流体，便于实现机械化、联动化、自动化生产。

（2）生产过程不需使用格剂，因此可减少环境污染，避免火灾及中毒事故。

（3）工艺过程对橡胶分子没有破坏作用，因此胶乳制品比干胶制品（在同等条件下）更耐老化和富有弹性。

（4）利用胶乳的特性，可制造一些干胶不能制造或难于制造的产品。例如可用浸渍法生产薄膜制品；用压出法生产任意长度的胶管和圆形胶丝；用机械搅拌起泡法生产海绵制品；用热敏化法或电沉积法生产形状复杂的制品。

当然，直接利用胶乳制造产品也存在一些问题。例如胶乳的稳定性不易控制，还未找到较好的补强办法，半成品的干燥和脱水比较麻烦等。一旦这些问题得到解决，胶乳工业一定会以更大的速度向前发展。

第二节　浸 渍 制 品

浸渍制品在胶乳工业中生产最早，应用范围最广，品种也较多。主要有医用手套、工业手套、家用手套、绝缘手套、避孕套、气象气球、节日气球、玩具气球、奶嘴等。

浸渍制品的一般生产工艺是将模型浸入加有配合剂的胶乳中，然后提出、干燥、脱模、硫化而得所需制品。

浸渍制品的生产方式有二种。一种是手工操作，另一种是机械化操作。前者劳动强度大，生产效率低，产品质量不稳定。后者则能减轻劳动强度，提高生产效率和产品质量。

一、浸渍制品用胶乳的配合

浸渍制品必须使用成膜性能好的胶乳，如天然胶乳、氯丁胶乳、氯苯胶乳、丁腈胶乳、丁基胶乳等。天然胶乳最好是离心浓缩胶乳，其次是膏化胶乳。合成胶乳应根据制品要求选择品种，例如要求耐油性能好的选用氯丁胶乳或丁腈胶乳，要求耐化学药品性能好的选用氯苯

胶乳(氯丁二烯与苯乙烯共聚胶乳)，要求气密性好的选用丁基胶乳。然后再根据各种制品的使用要求以及工艺操作等情况选用适宜的配合剂。

浸渍制品所用胶乳胶料的一般要求是 ①原料胶乳的总固体含量尽可能大些。薄制品可用软水调节冲稀，厚制品则可加入增稠剂，以提高胶料的粘度。配料胶乳的总固体含量根据制品要求而不同，一般在35～50%范围，个别特别薄的制品可低于30%。②分散体颗粒要细，分散均匀，停放时不附聚，沉降少。③配料胶乳的氨含量不宜过高，否则会迟缓胶凝且易产生针孔。一般不应高于0.5%，pH值应控制在10.5～11.0之间。④稳定剂和表面活性剂不宜使用过多，以免影响凝胶强度。⑤粘度是浸渍制品所用胶料的重要性质。较高的粘度不仅可以防止配合剂沉降，同时可获得较厚的胶膜。因此在工艺允许的范围内，尽可能使胶料的粘度大些。但如使用了增稠剂，则要将所得胶膜进行沥滤除去，以免使制品吸湿。⑥胶乳配合或预硫化后要仔细过滤、静置、熟成、除泡。

浸渍制品所用的胶乳胶料可以是配合胶乳，也可以是预硫化胶乳。薄制品多用预硫化胶乳，且预硫化程度较深。

主要浸渍制品的胶乳配方及半成品性能指标列于表2-4-1。

表 2-4-1 主要浸渍制品的胶乳配方及半成品胶乳性能指标

原材料名称	医用手套	无硫医用手套	工业手套	家用手套	绝缘手套	工业指套	球胆	气门芯
天然胶乳(干量)	100	100	100	100	100	100	100	100
酪素	0.16	0.05	0.25	0.15			0.3	0.4
平平加"O"					0.2	0.1		
氢氧化钾	机动	0.05	0.25	0.5	0.2	0.1	0.5	0.2
硫黄	1.0		1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.2
氧化锌	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.8
促进剂PX	0.5			1.2	0.5			
促进剂TMTD		3.0	1.2			1.0		
促进剂EZ	0.5	2.0			0.5		0.75	1.0
硫脲		1.0						
防老剂MBZ	0.5							
防老剂246				0.8				
防老剂DNP	0.5	0.5			0.8			
防老剂D			1.0			1.0		1.0
防老剂MB		0.5		0.2	0.5		0.5	
羊毛脂	0.3～0.8 (后加)	0.5 (后加)	0.6 (后加)	0.5 (后加)				
液体石蜡	0.5							
硫酸锌		0.01						
炭黑			1.2					
碳酸钙				10.0(后加)				
凡士林				4.0(后加)				
颜料				适量			0.2	
硫酸钡					15.0			
固体石蜡					3.0			
胶乳配合（熟成或预硫化)条件	55～65℃ ×40～60 min	55～65℃ ×40～60 min	室温×24～48h	55～65℃ 至氯仿值达到要求为止	75±5℃×60min	55～65℃ 至氯仿值达到要求为止	55～65℃ 至氯仿值达到要求为止	55～65℃ 至氯仿值达到要求为止

续表

原材料名称	医用手套	无硫医用手套	工业手套	家用手套	绝缘手套	工业指套	球胆	气门芯
总固体含量,%	35～38	35～38	48～52	45～46	46～48	46～48	50	50
粘度,Pa·s	5×10^{-3}～15×10^{-3}	4×10^{-3}～7×10^{-3}	10×10^{-3}～30×10^{-3}	25×10^{-3}～40×10^{-3}	12×10^{-3}～30×10^{-3}		30×10^{-3}	30×10^{-3}～40×10^{-3}
氨含量,%	0.4	0.25～0.45		0.3～0.45			0.4～0.5	0.4～0.5
pH值							10.5～11	10.5～11
氯仿值	二末～三中	二中～三中		三初～三中	三初～三中	二末～三初	二中～二末	三中～三末
机械稳定性,s							400	200
热稳定性,s		120以上	120～420	90～420				

原材料名称	气象气球	节日气球	玩具气球	氯丁气球	避孕套	奶嘴	丁腈耐油手套	炸药袋
天然胶乳(干量)	100	100	100	—	100	100	—	100
氯丁胶乳(干量)	—	—	—	100	—	—	—	—
丁腈胶乳(干量)	—	—	—	—	—	—	100	—
酪素	0.3	0.1	0.1	—	0.1	0.2	—	0.3
平平加"O"	—	0.2	—	稳定剂0.2	—	稳定剂0.4	分散剂0.5	—
氢氧化钾	0.15	—	0.1	—	0.1	—	—	适量
硫黄	1.0	2.0	0.4	1.0	1.0	1.0	1.5	1
氧化锌	0.3	3.0	0.2	5.0	0.5～0.7	碳酸锌0.75	1.5	0.3～0.6
促进剂PX	1.5	0.8	—	—	0.8	—	—	0.1
促进剂TMTD	—	—	—	—	—	0.5	—	0.9
促进剂EZ	—	—	0.3	—	—	—	0.6	—
促进剂ZP	—	—	—	—	—	—	0.4	—
促进剂MZ	—	—	—	—	—	—	0.4	—
促进剂CA	—	—	0.5	2.0	—	—	—	—
防老剂D	1.0	—	—	2.0	—	—	1.5	1
防老剂MB	—	—	0.5	—	—	—	—	—
防老剂ZA	1.0	—	—	—	—	—	—	—
防老剂264	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—
防老剂DBH	—	1.0	—	—	—	—	—	—
防老剂DNP	—	0.4	—	—	—	—	—	—
三嗪紫外线吸收剂	0.2	—	—	—	—	—	—	—
固体石蜡	—	1.0	—	—	—	—	—	—
颜料	—	2.0	—	—	—	—	—	—
钛白	—	—	—	—	—	—	2.0	—
增塑剂	适量	—	—	7.5	—	—	—	—
胶乳配合(熟成或预硫化)条件	室温×24～48h	室温×24～48h	60～65℃×1～2h	室温×24～48h	68±2℃至氯仿值达到要求为止	60℃×30～50min	室温×48～72h	60～70℃至氯仿值达到要求为止
总固体含量,%	49～52	50±2	37～38	40～50	42～43	47±1		48～50
粘度,Pa·s	20×10^{-3}～40×10^{-3}				15×10^{-3}～20×10^{-3}	50×10^{-3}以下		
氨含量,%	0.4～0.5		0.3～0.5		0.2～0.5	0.4～0.5		

续表

原材料名称	气象气球	婴儿气球	玩具气球	医用气球	避孕套	指套	丁腈耐油手套	炸药袋
氯仿值			三末～四初		三末～四初	二初～二末		三末～四初
热稳定性，min	4							
pH值				10～11			10～11	

二、浸渍设备

（一）浸渍制品用模型

对浸渍制品模型材料的要求是：经得起反复加热和冷却；不会被胶乳中的组分、凝固剂等所腐蚀；有一定的强度，不会因外力而轻易受损伤、破坏或变形；不污染或老化胶膜；易加工，能焊接，经济实惠。

常用的模型材料有：木材、玻璃、陶瓷、铝合金等。

木模易加工，成本低，但要选用材质致密、不易变形的优质木材，并且表面要涂刷环氧树脂漆或其它清漆以改善其耐腐蚀性能；玻璃模型的耐腐蚀性好，表面光滑，质量轻，成本低，但易破碎，不容易生产精度高或造型复杂的制品，一般只作为有一定透明度或胶膜厚度在0.5mm以下的薄制品模型，如避孕套、指套、玩具气球等；陶瓷模型表面坚硬，光滑，造型准确，耐腐蚀性强，但质脆，质量大，适宜于做各种手套模型（如图2-4-1），不涂釉的素烧瓷则利用其粗糙表面和吸水性作厚制品模型；铝合金模型热传导性好，比钢板轻且易加工，耐腐蚀性虽不如玻璃和陶瓷，但是以承受一般浸渍加工所用的配合剂的作用，成本较高，对透明制品微有污染，一般可作为气球、工业手套、指套等制品的模型，但要注意铝合金中不得含铜锰等对胶膜有害的金属；不锈钢模较重，价格高，一般只用于小型及轮廓不复杂的制品。

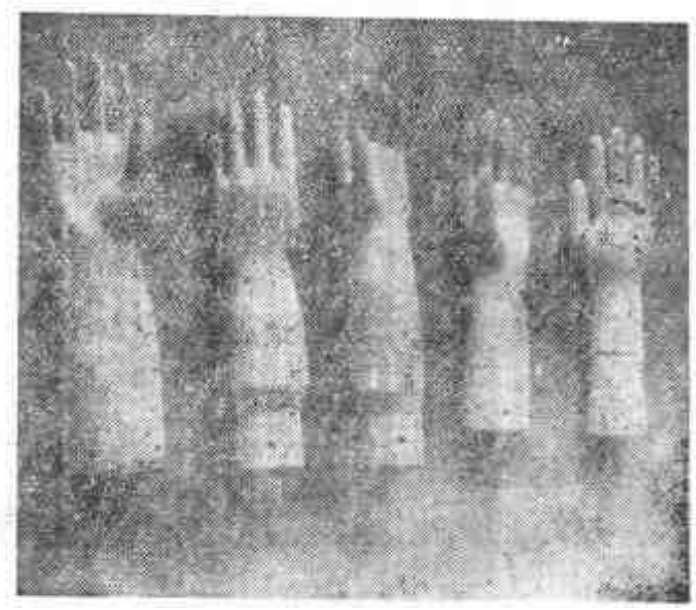


图 2-4-1 各种瓷质手套模型

除了以上几种常用材料外，也可用电木、石膏、石蜡做模型。

设计浸渍制品模型时，要注意所有浸渍部分的表面都必须圆滑，不得有尖角或锐边，否则胶乳不易停留在上面，会使制品显出一道薄痕。模型头部的表面也要圆滑，以避免下浸时发生困难和包藏空气。模型设计时，尽量避免曲率半径小的凹面和凸面，以免造成胶膜厚薄不均或者结蹼，但象手套指叉部位不可避免的凹面，则可通过工艺手段来解决。有些制品其中部和颈部口径相差悬殊的，例如大型气球，模型可设计成杨桃型结构（如图2-4-2），如果制品的形状凹凸相差很大，那么可考虑设计组合式模型。

胶乳制品都有收缩现象，其收缩率约在3～10%左右，因此模型设计时要考虑这一因素。

各种模型（包括新模或旧模）在使用前必须进行彻底的清洗，使之不含油污或其它脏物。

可根据材料和污垢的性质，采用不同方式进行洗涤。例如用10%稀盐酸洗涤玻璃或瓷模，然后用水冲洗，再用2%的稀氨水中和残留的酸，最后用清水冲净。

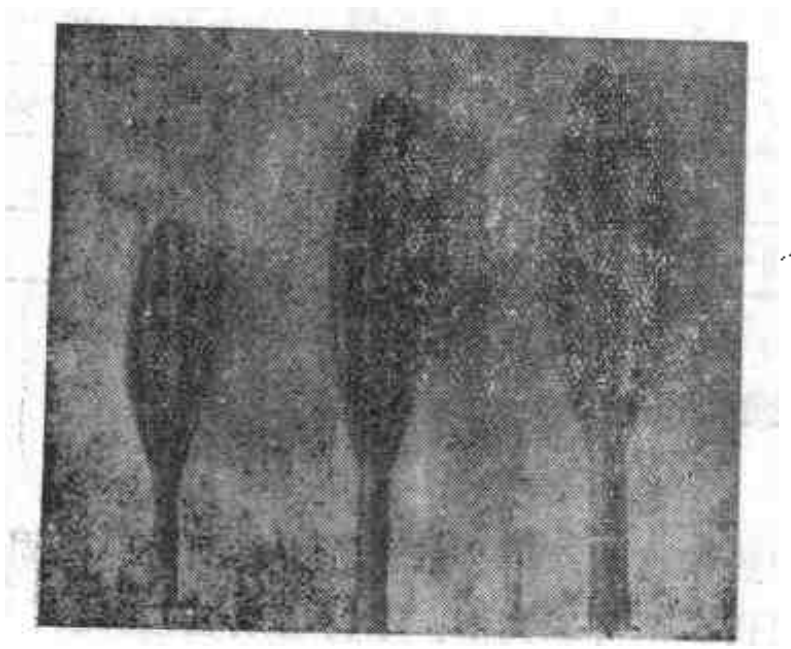


图 2-4-2 木质杨桃型气球模型

为了方便操作，单个模型必须固定于木板上。根据浸渍机的生产能力和浸渍槽的大小决定装板的模型数量。模型与模型之间要有合适的距离，距离过大，影响生产能力；距离过小，影响工艺操作（如脱模、卷边等）。一般应将同一规格型号的模型装在一起，这样模型的长短一致，便于浸渍，又不致激起气泡。

（二）浸渍槽

浸渍槽是盛胶乳的主要设备之一，可用搪瓷、塑料、不锈钢或涂有防腐蚀涂层如聚乙烯丙烯酸甲酯、环氧树脂、氯化橡胶等的一般钢板、木材制成。

为了保证胶乳的稳定性不受温度影响，一般浸渍槽应附有夹套或其它形式的温度调节装置。最好备有缓速搅拌器，防止配合剂沉降和避免胶乳表面结皮。图 2-4-3 是一个比较理想的浸渍槽。

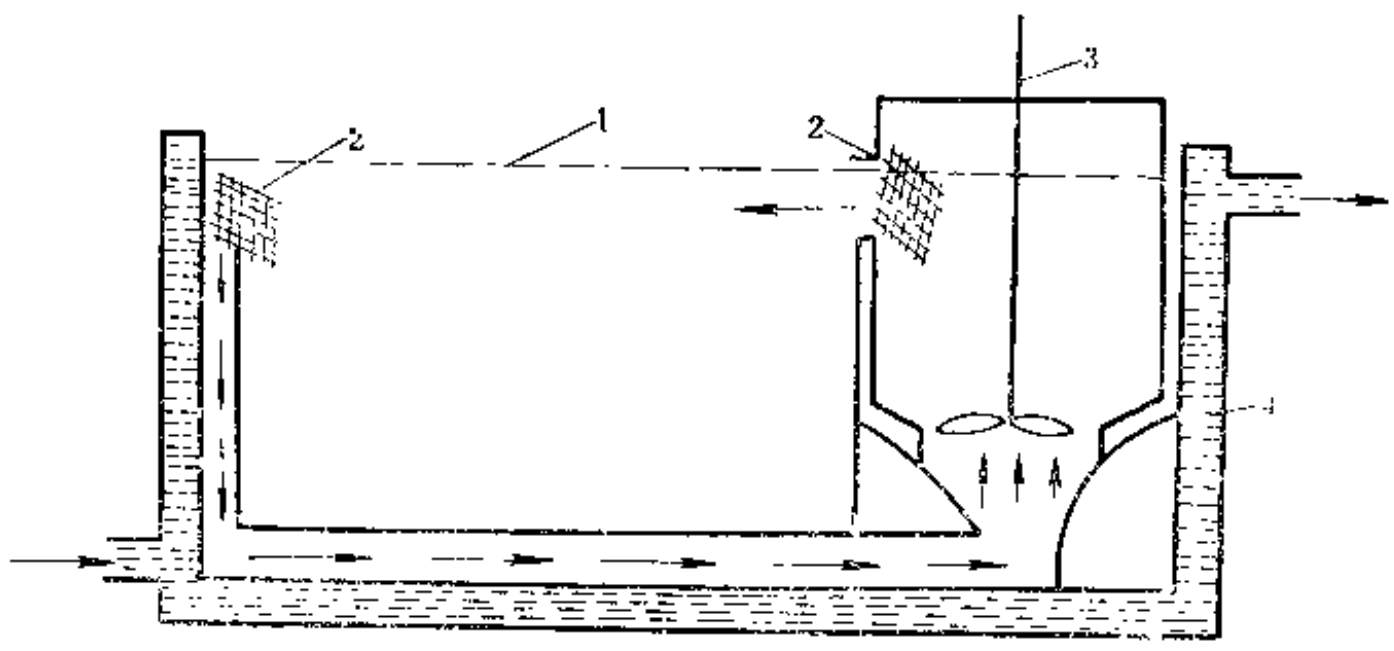


图 2-4-3 循环浸渍槽

1—胶乳液面；2—金属筛网；3—缓速搅拌器；4—冷水夹套

浸渍槽的表面以够一次浸渍若干制品所需的最小面积为度。不浸渍时，必须加盖，以防结皮。

（三）凝固剂槽

槽的形状和材料要求与浸渍槽相同，但为了操作方便，其容积应比浸渍槽稍大一些，最好附有搅拌设备，特别是加有陶土作附型剂的凝固剂，这样可以防止陶土沉降。

（四）浸渍机

浸渍机有二种类型：一种是浸渍槽固定，模型可上下移动；另一种是模型固定，浸渍槽上下移动。前者可节省动力，浸渍槽中的胶乳液面容易保持水平，因此应用很广。后者现已很少使用。模型升降的方法有手摇式、压缩空气或油压推动式等。浸渍机的上下移动速度必

须均匀稳定，并有一定的变速范围。近年来多采用连续式浸渍机，全部操作从模型浸胶、卷边、干燥、硫化到脱模连续进行，如避孕套、医用手套等制品的联动生产线就是采用连续浸渍的。连续式浸渍机多用于生产单一的薄制品。

（五）干燥及硫化设备

干燥设备常用的有箱式干燥柜(内分几层)、洞道干燥室和转鼓干燥器。这些设备多用蒸汽或电作热源，配有调节温度的装置或鼓风装置。联动生产线上多采用洞道式干燥设备，产品通过链条传动在干燥室内往复几次或上下几次。

硫化设备常用的有卧式硫化罐和热水槽。根据不同制品要求的硫化方法进行选择。前者硫化温度高，可加压力，硫化时间短；后者设备简单，但要求热水槽内表面有耐高温、耐腐蚀的涂层，以防水槽生锈面污染产品。干燥设备也可用于硫化，先干燥后硫化或二者同时进行。

现在也有采用远红外线炉对胶乳制品进行干燥或硫化。它具有加热快、设备简单、温度易于控制且精确度高等优点。但要注意照射角度，使产品受到均匀的照射，另外远红外线升温快，容易使被照物发泡和过热，因此要调节好照射距离。

三、浸 渍 方 法

浸渍方法有：直浸法、离子沉积法（凝固剂法）、热敏化法（热模型法）和电沉积法（详见本篇第三章第一节）。

不同制品应根据其特点和制造工艺的要求选择不同的浸渍方法。

各种浸渍方法在1分钟内所得的胶膜厚度比较列于表2-4-2。

表 2-4-2 各种浸渍方法在一渍条件下1分钟内所得胶膜厚度

浸 渍 方 法	胶 膜 厚 度，mm	浸 渍 方 法	胶 膜 厚 度，mm
直接浸渍	0.02	热敏化浸渍	3.00
凝固剂浸渍	0.64	电沉积浸渍	1.80

一般较薄的透明制品（胶膜厚度在0.02～0.5mm 左右）选用直浸法，如避孕套；胶膜厚度在0.5～2.0mm 左右的选用凝固剂法，如各种手套、气球等；大型和结构复杂的制品多选用热敏化法；高级绝缘制品选用电沉积法。

近年来浸渍制品已从单一胶乳向多种胶乳体系根渍发展，即积层浸渍方法。例如外科手套内层浸一层不加配合剂的橡胶溶液以减少穿戴刺激；为了使制品具有光滑的表面，模型先在热塑性树脂中浸得一层胶膜，然后再在胶乳中浸得制品主体；为了延长产品使用寿命，同时改善产品某些性能，可先浸合成胶乳，然后再浸天然胶乳，反之亦可。

四、浸 渍 工 艺

（一）浸渍据作

不论采用何种浸渍方法，模型下浸速度要控制适当，以不使胶乳激起气泡为度。在模型接触渍面时更要慢些，以避免模型顶部包藏空气而造成气泡。上据速度必须均匀，且不能过快，具体情况视浸渍方法、胶乳性质、产品厚薄而定。用凝固剂法生产厚制品时，上提速度

不十分重要。

当模型提出液面后，应使剩余的胶乳流至顶部，然后再倒转180°并且缓慢旋转至胶膜完全凝固为止。也可用震动方法除去或用海绵吸去。

要进行多次浸渍的制品，在每次浸渍前，胶膜要适当干燥，但不应有硫化现象，否则将产生鳞片状薄膜或脱层。

（二）沥滤

浸渍得到的胶膜中都含有一些水溶性物质如分散剂、稳定剂、乳化剂、增稠剂、凝固剂以及胶乳中原有的非胶组分等，这些物质会增加制品的吸湿性甚至迟延硫化、加速老化。如果用于医疗卫生的胶乳制品，长时间与人体接触后，橡胶中的微量氮化合物及活性离子群还会引起生化反应，影响健康。所以必须用沥滤方法抽出这些物质。

沥滤操作通常是把完全胶凝定型了的湿凝胶膜浸入水温为40～70℃的流动水中浸泡一段时间。直浸法所得胶膜主要抽出水溶性配合剂和橡胶中原有的水溶物，一般浸泡1～5分钟。凝固剂法所得胶膜还要抽出凝固剂，一般浸泡15～30分钟，厚度增加，时间要相应延长。用水溶性高分子热敏化剂进行浸渍加工得到的胶膜，冷水沥滤的效果比温水沥滤好。有些制品不适宜在湿凝胶状态下沥滤而要在干燥或半硫化后沥滤，沥滤时间要延长，0.5mm厚的胶膜要沥滤8小时以上，1mm厚的胶膜要沥滤14小时以上，天然胶乳胶膜沥滤时加入微量盐酸可以缩短沥滤时间。现在有一种类似洗衣机的沥滤设备，由于有搅拌作用，所以效果较好，也可以缩短沥滤时间。

湿凝胶膜的沥滤还有另外一种作用，就是湿凝胶膜经过温水浸泡后提高了强度，这样有利于下一步工艺操作。

（三）卷边

多数浸渍制品的端处，需要卷边以增强边缘的耐撕裂强度，并使边沿整齐、美观，同时有利于卷边之后的工艺操作自动化。卷边的方法是将模型上胶膜的端部卷成一定厚度的圆圈。通常卷边部分以薄而长者为宜。直浸法浸二次的产品其第一次可浸长些，第二次浸短些，边部较薄的胶膜用以卷边。用凝固剂浸渍法浸渍时，可以在浸到一定长度后很快上提一段，留一个薄的边缘来卷边。

湿凝胶处于半干燥时，即可卷边，这时胶膜有自粘性，容易粘牢。在操作中可用手指将制品端部卷起或靠沿纵向运动的毛刺（尼龙）或海绵条（聚氨酯）自动卷起。用预硫化程度比较深的天然胶乳或合成胶乳作制品时，可用胶粘剂涂于卷边部位，再行卷边。不论是人工还是机械卷边都要求卷边粗细均匀、结实，不包藏气泡。

现在为了实现工艺过程自动化，有些制品已采用剪切方法代替卷边工艺把制品端部剪成锯齿状或波浪形，也可粘贴一条硫化胶带，以达到补强端部的目的。

（四）干燥和硫化

无论用哪种浸渍方法所得到的胶膜，都有大量水分残留，必须用60～80℃热空气或红外线，远红外线干燥。可以先干燥后硫化，也可以让干燥和硫化同时进行。

用热空气干燥，尤其是干燥厚壁制品时，温度、湿度和空气流动速度是三个主要因素。高温、低湿以及空气流动速度较快时，胶膜表面先干透并形成致密的一层，妨碍胶膜内部水分的进一步干燥，甚至使胶膜龟裂（特别是合成胶乳胶膜）。比较适宜的干燥条件是：温度60～80℃（不得超过100℃，否则会产生气泡），相对湿度50～60%，空气流速则根据设备调节。

用红外线或远红外线作热源干燥时，因其热量从被干燥物内部产生再向外扩散，因此干燥速度快，不易产生皱纹和龟裂现象，但要注意照射距离和防止产生照射阴影。

胶乳制品成型后，都要进行硫化，目的是使制品达到最佳使用性能。常用的硫化方法有热水硫化、热空气硫化、蒸汽硫化或蒸汽与热空气二种加热介质一起使用的混合硫化。热水硫化的优点是可以更彻底地溶解出胶膜中的水溶性物质，同时受热比较均匀，但硫化完毕要补加干燥，热水硫化温度在90～100℃范围。热空气硫化可利用干燥设备进行，温度控制在110～120℃范围。为使产品受热均匀，设备内应有使产品翻动和加强空气循环的装置。热空气硫化效率比热水硫化高，自动化生产流水线常采用这种方法。蒸汽硫化和混合硫化在硫化罐中进行，因此硫化时可施加一定的压力，温度较高，硫化时间短，且不容易导致制品表面老化。在同一配方条件下，所得产品的伸长率和柔软性比热空气硫化要好。缺点是不能组成自动化流水线。

此外，还可以用红外线、远红外线照射进行硫化。

（五）脱模

浸渍制品的脱模有的在湿凝胶状态下进行，有的在干燥后进行，有的在硫化后才进行，具体根据制品的形状、厚度、浸渍方法和生产流程而定。

脱模方法分干法和湿法二种。其操作一般可用手工进行，也可用水压脱模或脱模机脱模。干法脱模因胶膜干燥后容易彼此粘着，必须涂隔离剂。常用滑石粉做隔离剂，除了脱模方便外，它还能使制品柔软、滑腻，且价格便宜。碳酸钙、云母粉、硬脂酸锌、乙基化淀粉、醚化淀粉等也可作隔离剂。干法的优点是操作简单，但隔离剂粉末容易飞扬，影响操作环境。湿法脱模是将隔离剂制成水悬浮液，将带有胶膜的模型浸入其中，水分进入胶膜与模型之间，因此容易脱下制品。为了提高脱模效率，可在隔离剂的水悬浮液中加入肥皂并进行加热，也有采用硅油乳浊液脱模的（适于透明制品）。湿法脱模的制品，在干燥之前常要用离心机除去过多的水分，再补加些隔离剂。

厚壁和用热空气硫化的制品，多采用干法脱模，而热水硫化和较薄的制品，则以湿法比较适宜。

（六）表面处理

多数浸渍制品都要对其表面进行物理或化学处理，其目的是为了防止制品表面发粘，使制品具有爽滑性，提高制品耐化学腐蚀性、耐老化性等。

表面物理处理方法有隔离剂法和涂覆法。前者用干法或湿法或混合法在制品表面施涂隔离剂如滑石粉、改性淀粉、硅石粉、石松粉、碳酸钙、硬脂酸锌、硅油等，以防制品表面发粘，并赋予爽滑、光亮性能。后者涂覆有各种实用性能的涂料，以改善制品的使用性能。

表面化学处理方法是利用卤化反应，特别是氯化反应对胶乳制品表面进行化学处理的方法。例如将制品放入次氯酸钠水溶液（氯有效含量1.5～3%，pH值3～4）中浸泡2～3分钟，然后用稀氨水中和，再放入清水中洗净。经过这样处理的制品表面很光滑，耐老化性能也得到提高，但要注意如果氯化过度会使制品发黄、表面硬化，甚至产生微小的龟裂。

还有一种能量辐射处理法，就是将半成品或成品预先进行某种敏化处理，然后在其表面进行短时间的紫外线等光线照射以达到改性的目的，或者利用氧化等离子体或非氧化离子体进行处理以形成交联结构，使制品表面改性。

五、主要浸渍制品

（一）医用手套

医用手套的规格见表2-4-3。

表 2-4-3 医用手套的规格

规格型号	6	$6\frac{1}{2}$	7	$7\frac{1}{2}$	8	$8\frac{1}{2}$	极限公差
长度①，mm	255	255	265	265	275	275	不小于
宽度②，mm	76	83	89	95	102	108	±4
单层厚度，mm	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	不小于

① 指中指至腕口的长度。
② 指拇指根手掌处展平的宽度。

医用手套的性能如下：

拉伸强度，MPa（kgf/cm²）	≥24.0（245）
扯断伸长率，%	≥750
500%定伸应力，MPa(kgf/cm²)	≥5.5(56)
70±2℃×166±2h老化后的性能	
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥17.7(180)
扯断伸长率，%	≥560
100±2℃×22±0.3h老化后的性能	
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥17.7(180)
扯断伸长率，%	≥560
蒸煮6次后的（蒸煮条件，0.09MPa×30min）性能	
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥19.6(200)
扯断伸长率，%	≥750

医用手套（包括光面、布纹面、皱纹面三种）主要用于医疗的外科手术。要求它有足够的拉伸强度和伸长率，定伸应力不宜过高，特别重要的是要耐热空气和蒸汽老化，因此除选用不含对人体有害保存剂的天然胶乳外，胶乳配方通常都采用低硫（硫黄用量不超过 1 份）或无硫配合，以提高耐热老化性能。氧化锌的用量视促进剂种类而定，如用锌盐促进剂，则氧化锌用量可在0.5份，如用秋兰姆类促进剂，氧化锌用量应提高到1份以上，但用量过高会引起制品的定伸应力增大。防老剂应选用耐热的仲胺类，最好与不变色的酚类防老剂并用，如防老剂DNP与264并用或MB 与264并用。也可加入一些软化剂，但必须在配料后期加入。为了防止浸渍过程手套指叉部位产生蹼，可加入羊毛脂乳浊液。

医用手套一般采用陶瓷模型、预硫化胶乳、离子沉积法、半机械化或联动化进行生产，其工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂（酒精氯化钙溶液）→凝固剂干燥（热空气70～120℃×9～15min）→浸胶乳（预硫化胶乳的氯仿值在3中左右）→提出、停放（室温3min）→涂边（颜色根据不同规格分别涂红、黄、兰等）→卷边→干燥（热空气100～120℃×25～35min）→浸隔离剂液（碳酸钙和少量滑石粉的水悬浮液，90～95℃×3～4min）→脱模→整理→热水硫化（85～95℃×60～65min）→热水泡洗（60～65℃×30～35min）→干燥（第一次90～105℃×55～65min），第二次即手套翻转后，60～65℃×30～35min）→成品检查、包装。

制造布纹面手套可用带布纹结构的模型，成品反面使用或先在布纹结构模型上浸一层胶膜，稍定型后立即通过喷射器对胶膜的掌、指部位进行喷射以形成任意结构的凹状麻坑，构成手套的外表面。穿戴这种结构的医用手套能紧握手中的器械。

皱纹面手套的生产工艺是胶乳胶料中不含促进剂，而是在浸渍干燥后再浸水溶性促进剂，使内外层硫化程度产生差异，然后再浸入溶胀液中，使内表面呈现皱纹，反面使用。这种手套不易打滑，便于操作。使用的水溶性促进剂有SDC、PPD等，溶胀液为三氯乙烯、氯仿、二氯甲烷等。

此外还有二层外科手套（内层经消毒，使用时脱去外层即可）和检查手套（又称随用即弃手套）。后者厚度较薄（双层厚度为0.25±0.06mm），不分左右手，密封包装并消毒。同样用以上方法生产。

用以上方法还可以生产伞状指套和单指套。

（二）工业手套

工业手套的规格见表2-4-4。

表 2-4-4 工业手套规格

规格	中指尖至边部的总长度，mm	号码	双层厚度，mm	拇指根手掌处周长，mm
短袖	250±10	8	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	190～210
			H 1.8 ±0.2	
	300±10	9	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	210～240
			H 1.8 ±0.2	
	350±10	10	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	240～270
			H 1.8 ±0.2	
中袖	400±15	8	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	190～210
			H 1.8 ±0.2	
	450±15	9	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	210～240
			H 1.8 ±0.2	
		10	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	240～270
			H 1.8 ±0.2	
长袖	500±20	8	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	190～210
			H 1.8 ±0.2	
	550±20	9	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	210～240
			H 1.8 ±0.2	
	600±20	10	B 1.4 $^{+0.2}_{-0.1}$	240～270
			H 1.8 ±0.2	

注：B为薄型，H为厚型。

工业手套的性能如下：

拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥19.6 (200)
扯断伸长率，%	≥700
600%定伸永久变形，%	≥12
酸处理后的性能（处理条件为68%硫酸70℃×10h）	
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥17.6 (180)
扯断伸长率，%	≥650
碱处理后的性能（处理条件为40%氢氧化钠70℃×10h）	
拉伸强度，MPa(kgf/cm²)	≥17.6(180)
扯断伸长率，%	≥650

胶乳工业手套主要作为接触普通酸碱或一般工业操作的防护用具，具有柔软、穿戴舒适、便于操作的优点。它分为带织物衬里、绒里和不带衬里三种。规格型号根据不同用途有长袖、中袖、短袖及厚型和薄型、光面或带花纹面、麻面、皱纹面等各种花色品种。

工业手套大多用天然胶乳作原料，对于供特殊用途的工业手套则采用合成胶乳如丁腈胶乳耐油手套、氯苯胶乳防腐蚀手套、丁基胶乳防毒手套等。

工业手套一般都采用陶瓷模型、配合胶乳或预硫化胶乳、离子沉积法、半机械化或联动化进行生产。不带衬里的工业手套生产工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂（酒精氯化钙溶液）→干燥（80℃×5～8min)→浸胶乳→停放(约5min)→浸热水（48～52℃×5min)→卷边→干燥（60～80℃×60～150min)→涂隔离剂→脱模→热水硫化(90～95℃×90min)→水洗→干燥(60～80℃至完全干燥)→成品检查、包装。

带织物衬里的工业手套具有穿戴舒适、吸汗、隔冷、隔热等特点。其工艺流程是：模型套衬里→涂胶→干燥→浸胶乳→干燥→浸胶乳→干燥→热空气硫化→脱模→检查包装。

将橡胶粉末加入胶乳中浸渍出来的手套就可得到麻面花纹，将绒毛加入胶乳中或用其它上绒方法可制得绒里手套。

现在还采用积层加工方法生产特殊用途的工业手套。例如氯丁积层工业手套就是以天然胶乳作衬底，外浸一层很薄的具有特殊性能的氯丁胶乳，从而制得具有耐溶剂、耐酸碱、耐老能性化好的积层工业手套。生产这种手套最重要的是使二层胶膜具有最适宜的硫化性能以保证层与层之间牢固粘合。积层手套的配方见表2-4-5和表2-4-6。其工艺流程为：模型准备→

表 2-4-5 天然胶乳层配方

组　　分	用　量（湿重量份）	组　　分	用　量（湿重量份）
60%低氨Ⅰ型天然胶乳	167.0	10%硫脲溶液	10.0
10%油酰基对苗香胺基磺酸钠溶液	2.0	50%二乙基二硫代氨基甲酸锌分散体	2.0
10%氢氧化钾溶液	0.25	50%防老剂(苯乙烯化苯酚)乳浊液	2.0
50%氧化锌分散体	6.0	50%锌钡白分散体	10.0
33%二硫化四甲基秋兰姆分散体	9.0	颜　　料	按需要定

浸凝固剂→干燥→浸氯丁胶乳→定型→浸凝固剂→干燥→浸天然胶乳→浸热水→干燥→脱模→沥滤→热水硫化→摇鼓干燥→检查包装。

（三）家用手套

供家庭生活、饮食卫生工作防护用的手套称家用手套。一般来说，它们分光里和绒里两种类型，有三种规格（大、中、小)，其长度大都在31cm左右。但在手型、式样，特别在花

表 2-4-6 氯丁胶乳膜配方

组　　分	用　量（湿重量份）	组　　分	用　量（湿重量份）
60%氯丁胶乳	167.0	33%二硫化四甲基秋兰姆分散体	3.0
10%酪素溶液	3.25	50%防老剂(苯乙烯化苯酚)乳油液	4.0
10%油酰基对苛香胺基磺酸钠	2.0	50%氧化锌分散体	10.0
50%二丁基二硫代氨基甲酸钠	2.0	60%填料分散体	60.0
50%硫黄分散体	2.0	颜　料	按需要定

纹等方面琳琅满目，有卷边和不卷边的（其中又分平边、锯齿边及花边等），有光面、布纹面、麻面等。总之要求易穿、易脱、舒适、美观、防滑、耐用。

家用手套一般采用天然胶乳制造，其配方特点是颜色鲜艳，不喷霜，有较好的耐老化性能，均采用陶瓷模型、预硫化胶乳、离子沉积法、半机械化或联动化进行生产。

光里手套生产方便，价廉，但要进行表面处理，以获得爽滑的表面和改善穿脱性能。处理方法除传统的氯化处理外，还有在手套表面涂覆树脂涂层的。把聚氯乙烯树脂乳液加入天然胶乳中制造出来的光里手套也有较好的穿脱性能。

绒里手套的质量与绒毛的品质和上绒工艺有关。羊毛、腈纶、丝光人造丝、棉等均可作为绒毛材质，其中以棉质最好，腈纶次之。把绒毛加入胶乳中，然后浸渍的上绒方法(湿法)现已不多用。将未干燥的光里手套浸一层胶粘剂，再用撒布、喷涂、振荡或静电等方法粘结一层干绒毛的上绒方法（干法）的绒里质量较好。常用天然胶乳、接枝改性天然胶乳、改性丁腈或丁苯胶乳、交联型丙烯酸树脂乳液、乙烯-乙酸乙烯共聚乳液等作胶粘剂，其中又以交联型丙烯酸树脂乳液应用最广。用香精处理过的绒毛还可制出香型家用手套。

还有一种用聚氯乙烯或聚乙烯糊用树脂加增塑剂及相应助剂制成增塑糊，经浸渍、塑化制成的家用手套。这类手套成型工艺简单，生产周期短，颜色鲜艳，表面爽滑，强度较高，手感好，耐油，价格低廉。

（四）绝缘手套

绝缘手套是电工用于低压安全操作的防护用品，高压操作的辅助安全用具。要求有良好的耐电性能和极低的吸水性，以及足够的强度、弹性和耐磨性。其规格分大、中、小三种，长度在350～420mm之间，双层厚度1.9～23mm，耐电性能对高压品要求在1分钟内不被12kV的交流电压击穿，最大泄漏电流在12mA以下；对低压品要求在1分钟内不被3kV交流电压击穿，最大泄漏电流在12mA以下。与干胶绝缘手套比较，胶乳绝缘手套具有穿戴方便、手型合适、胶膜柔软、便于操作的优点。

绝缘手套虽然以多孔模型或电沉积法制造较为理想，但目前多用陶瓷模型直浸法或离子沉积法制造。直浸法的产品电绝缘性较好，但一般需要浸渍10次以上，生产效率低。离子沉积法生产效率高，但半成品中的凝固剂必须尽量沥滤干净，以免影响电绝缘性。所用天然胶乳必须经过多次离心或加热纯化处理，以降低具有吸水性和非胶组分的含量；配方中尽量少用保护胶体类稳定剂，因为这些物质大多具有吸水性；防老剂多加一些；微量的填充剂对提高绝缘性有一定的好处；也可使用一些蜡类物质作物理防老剂，同时增加制品的抗光、抗湿性。用离子沉积法生产的工艺流程大致如下：

模型准备→浸凝固剂→干燥→浸胶乳（高心浓缩胶乳稀释至50～52%，加入0.1～0.2份

氢氧化钾，80℃×2h热处理，然后静置停放7天后，除去底胶，再加配合剂并预硫化达三级初，停放24小时以上过滤，再停放48小时）→提出，干燥→沥滤（70～80℃×30min）→干燥（80～90℃×45～60min）→卷边→脱模→泡洗（30～40℃×72h）→热水硫化（90～100℃×60～70min）→干燥（60～65℃×36～48h）→检查、包装。

（五）气象气球和节日气球

1．气象气球

气象气球分为测风（或测云）和探空气球二种。气球质量在10～200g的常用于测风（或测云），300g以上的用于探空。气球规格有二种系列，分别列于表2-4-7和表2-4-8。

表 2-4-7 气象气球规格

项目＼规格	10号	20号	30号	50号	80号	120号	200号
质量，g	$13\pm\frac{2}{3}$	34±5	80±10	210±40	400±50	950±60	2800±300
球体长度，mm不小于	150	300	500	800	1200	1900	3000
胶膜双层厚度，mm不小于	$0.32^{+0.10}_{-0.12}$	$0.32^{+0.10}_{-0.12}$	$0.32^{+0.10}_{-0.12}$	$0.32^{+0.10}_{-0.12}$	$0.32^{+0.10}_{-0.12}$	$0.32^{+0.10}_{-0.12}$	0.39±0.21
球柄宽度，mm不大于	37	52	62	82	100	110	200
球柄长度，mm不小于	40	60	60	80	100	110	150

表 2-4-8 气象气球规格

类型	规格 g	重量，g≥	球体长度 cm ≥	球柄长度 cm ≥	颜色	平均升速 m/min	平均升空高度 m
测风气球	10	10	16	4	红色或黑色或本色		
测云气球	30	30	31	6			
	100	100	47	6			
探空气球	300	300	118	8	本色或棕黄色	不小于350	20,000
	500	500	170	10		不小于350	25,000
	750	700	200	10		350～400	28,000
	950	900	220	10		350～400	29,000
	1200	1200	250	11		350～400	31,000

气象气球要求充气时膨胀均匀一致，耐日光和大气老化，耐寒，弹性大，气密性良好。常用天然胶乳或氯丁胶乳或二者并用来制造。天然胶乳成膜性好、湿凝胶强度高，物理机械性能也较好。氯丁胶乳耐光、耐热、耐臭氧老化性及气密性比天然胶乳要好，但耐寒性不如天然胶乳。不管是用天然胶乳还是氯丁胶乳，配方中都加入一些增塑剂和抗日光、大气老化的防老剂，以提高胶膜的耐寒、耐老化性能。常用的这些配合剂有：癸二酸二丁酯、机械油、防老剂NBC、三嗪紫外线吸收剂等。氯丁胶乳气球还可以在制成后浸入增塑剂中，使其渗入胶膜起增塑作用，从而提高耐寒性能。

气象气球通常用配合胶乳、离子沉积法、半机械化进行生产。其工艺特点是用杨桃形模型浸渍较厚的胶膜，然后用充气定型法将湿凝胶膜充气膨胀到适当的厚度。为了避免气泡，配料胶乳停放时间应长些，陶土氯化钙凝固剂中应加入消泡剂正丁醇。

气象气球的生产工艺流程加下：

模型准备→浸凝固剂（陶土氯化钙）→浸胶乳（配合胶乳）→提出浸热水→脱模→洗涤→涂粉→充气定型→硫化→检查→成品。

2．节日气球

节日气球是供节日庆祝活动时悬挂标语等装饰物之用。其规格按成品重量有1200g至1500g或更大一些。颜色有红、黄绿，粉红等。制造方法同气象气球。但要求耐日光照晒而不易爆破，因此配方中要加入耐日光防老剂，用量可达3%，硫黄用量可提高到5%，同时配合适量的促进剂和活性剂，使产品硫化充分。此外，还要配入物理的防老剂石蜡等。节日气球的厚度应比气象气球要厚一些。

其它各种特殊用途的气球如天线气球、平移气球、打靶气球、广告气球、校准气球等也可用此方法制造。

（六）玩具气球

用天然胶乳制成，具有各种形状、色彩和图案字样，可以充气扩大，供儿童玩乐及节日庆祝用的气球称为玩具气球。

玩具气球要求外观鲜艳夺目，胶膜厚薄均匀，易吹，易缩。因此配方中要选用颗粒细小、不易沉降的有机颜料，硫黄、氧化锌和促进剂应采用低剂量，可加入一些增塑剂如锭子油、机油、邻苯二甲酸二丁酯等以软化胶膜。配合胶乳要进行预硫化。预硫化胶乳的质量对产品有直接影响，硫化程度太深或硫化胶乳稳定性太好时都会造成产品外观不挺或皱纹。

玩具气球用玻璃或胶木模型、离子沉积法、手工或半机械化或联动化进行生产，其工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂（氯化钙淀粉溶液）→干燥→浸胶乳（预硫化胶乳，氯仿值三中～三末）→提出定型、淋花（用白、红、黄、兰、绿等颜色的预硫化淋花胶料）→干燥（70～80℃×10～25min）→卷边→干燥（70～80℃×60～120min）→浸泡隔离剂水溶液（轻质碳酸钙悬浮液90～100℃×2min）→脱模→水硫化（95～100℃×60～90min）→清洗→干燥（摇鼓干燥70～80℃×80～120min）→检查→包装。

用以上方法生产的是淋花气球。还有用"墨流印花法"即利用浸渍模型先浸一层无色配合胶乳，然后再浸入在水面漂浮着多种颜色的橡胶糊中，使气球表面粘附各种颜色的云彩气球以及用印刷（凸版或丝网印花）方法将附有着色胶糊的印模印到胶乳凝胶表面使之着色的彩印气球等。

（七）避孕套

避孕套的规格和性能见表2-4-9和表2-4-10。

表 2-4-9 避孕套的规格尺寸

项目 / 规格	长度 mm≥	宽度 mm	质量 g≤
φ35	160	55±2	1.4
φ33	160	52±2	1.2
φ31	160	49±2	1.0

表 2-4-10 避孕套的拉伸性能

项目 / 产品贮存时间	拉伸强度 MPa≥	扯断伸长率 % ≤
制造之日起12个月以内	17	650
制造之日起12～18个月	15	600

避孕套是男避孕用具。系圆筒形薄膜制品。要求柔软，富有弹性，透明度好，不漏气。由于避孕套在使用时直接与人身体接触，因此除选用不含五氯苯酚钠等有毒助剂的优质

天然胶乳外，各种配合剂也必须是无毒的，防老剂还要求是非污染型的。为了使制品柔软又有一定的弹性，硫黄、促进剂、氧化锌的用量要适中。各种配合剂的颗粒要细，易于分散。

避孕套采用玻璃或不锈钢薄板模型、预硫化胶乳、直浸法、联动化进行生产。其工艺流程如下：

模型清洗（80℃热水喷淋，毛刷洗刷）→模型干燥（60～100℃热空气）→模型冷却（30～50℃）→模型熏蒸汽（浸渍室内相对湿度保持在90%以上）→第一次浸胶乳（浸渍长度为230±2mm，胶温28～38℃）→干燥（80～120℃热空气）→冷却（30～50℃）→熏蒸汽→第二次浸胶乳（浸渍长度220±2mm，胶温28～38℃）→卷边（喷蒸汽在胶膜卷边处，用胶辊卷取）→干燥（90～130℃热空气）→浸氨水（45～65℃，氨含量0.2～0.4%）→水压脱模（防粘剂浓度为8～12%的阳性皂，隔离剂为白炭黑悬浮液，浓度为2.5～3.5%）→收集半成品→离心脱水→整理→成品干燥（120～130℃热空气，20～25min）→电检→包装→成品。

近年来，对避孕套的结构、花色品种和包装作了不少研究和改进。有螺纹、圆形、麻点、平头、大头、棱形、窄腰等多种结构，颜色也有红、黄、紫、绿、白、棕等。产品厚度分薄型（单层厚度0.05mm左右，和超薄型（单层厚度0.02～0.03mm）两种。采用硅油做隔离剂以提高产品的透明度。用半自动化或自动化机械进行密封包装，同时注意装璜设计。

为了确保出厂产品的质量，现在电检合格的产品仍须作充水、充气爆破试验，以保证使用时绝对安全。

（八）球胆

胶乳球胆是体育用品配套产品，可用于足球、兰球、排球、橄榄球。它具有无缝、变形小、弹力大、气密性好等优点。

胶乳球胆用木质或铝合金模型、天然或丁基胶乳配合胶乳、离子沉积法、半机械化进行生产，然后与干胶模压球嘴粘合。其工艺流程如下：

模型准备→浸凝固剂（陶土氯化钙）→浸胶乳→定型（室温×1min，90℃以上热水浸泡4min，共5min）→脱模、水洗、沥滤（25℃×2h以上）→水硫化（90～95℃×60min）→干燥（70～90℃×60～90min）配嘴→检验→成品。

球嘴配方	重量份
1～2号烟片胶	100
硫黄	1.5
促进剂M	0.8
促进剂DM	0.5
促进剂D	0.1～0.2
防老剂264	0.5
氧化锌	5
硬脂酸	1
机油	4
石蜡	1
炭黑	0.1
轻质碳酸钙	28～32

橡胶胶浆配方		重量份
甲母炼胶：		
1号烟片胶		100
硫黄		12
乙母炼胶：		
1号烟片胶		100
促进剂EZ		12
氧化锌		6
硬脂酸		2.4
配制胶浆的胶料配方：		
甲胶浆		乙胶浆
1号烟片胶	100	1号烟片胶 100
甲母炼胶	22.4	乙母炼胶 24.08
汽油	适量	汽油 适量

（九）奶嘴

奶嘴是婴儿哺乳用具。其形状为奶头型，胶膜较厚（单层厚度约为1.0～1.3mm），要求

表面光滑，不发粘，柔软而富有弹性、无毒（符合食品卫生法中的规定），透明度好。

奶嘴一般选用不含对人体有害保存剂的高氨或低氨离心浓缩天然胶乳以及各种无毒的配合剂。为了使制品柔软面富有弹性，硫黄、促进剂、氧化锌的用量要适中。用碳酸锌代替氧化锌可提高制品的透明度。一般不用防老剂，如果用的话，只用1份防老剂264。

奶嘴模型多用玻璃或铝，以凝固剂浸渍法或热敏化胶乳浸渍法生产。热敏化胶乳浸渍法工艺流程短，沉积速度快，生产效率高且能改善操作卫生条件。制品具有透明度好，纯度高，耐热性和卫生性良好的优点。常用的热敏剂有硝酸钙、聚乙烯甲基醚、聚醚缩甲醛等。使用有机热敏剂的胶乳胶凝温度低，受热时可在瞬间发生胶凝，生产效率高，产品质量好，但要严格控制胶乳在贮存和使用过程中的温度，以防胶乳受热胶凝，通常要求配制后7天内用完，另外使用有机热敏剂的胶乳常用甲醛中和，调节pH值，以此控制热敏效果。胶乳的氨含量较低，为了防止细菌感染，生产过程所用的各种容器应保持清洁。热敏化胶乳可用预硫化胶乳或配合胶乳配制，用低氨、中等模数的预硫化胶乳可提高制品的透明度，而用配合胶乳则制品的柔软性较好。用热敏化胶乳浸渍生产奶嘴的工艺流程如下：

模型清洗→模型预热（70～80℃×5min）→浸热敏化胶乳（20～30s）→干燥和卷边（80～90℃×1～1.5h）→脱模→沥滤（自来水8～12h）→干燥（80～90℃干透为止）→硫化（105℃×100min，蒸汽）→第二次干燥（80～90℃）→表面处理→检查包装。

六、浸渍制品生产中常见的问题及解决办法

影响浸渍制品质量的因素很多，与原料胶乳、配合剂、凝固剂、操作条件等均有关。但在生产过程中出现的问题要根据具体情况作具体分析。

1．医用手套结蹼问题

在胶乳中加入羊毛脂后仍不能解决的情况下，可根据实践的经验，严格控制凝固剂的配制条件，做到各批一致。另外浸渍上提速度也很重要，上提到指叉部位时加快速度可以减少结蹼现象。

2．工业手套卷边不牢

可用毛笔把浓度为36～40%的乙酸涂于卷边部位。用氯丁胶乳制造工业手套时，要用氯丁橡胶胶粘剂涂于卷边部位，干透后再行卷边。

3．耐酸碱手套喷硫或发白

造成原因是配方中硫黄用量过多；半成品干得不透；成品硫化不足；半成品放置过久后才硫化。解决办法：采取相应措施或加入适量的软化剂。

4．浸渍制品凝胶膜缺胶

是模型不清洁，有污物所造成。应将模型放入适度的盐酸中泡洗，取出后用稀氨水中和，再用90℃热水冲净、干燥。另外，在凝固剂中加入适量的表面活性剂平平加“O”，常常也是有效的方法。

5．浸渍胶膜上出现气泡

主要是浸渍胶乳中的气泡所造成。刮皮不当，输胶管内有空气，或边浸渍边加胶乳，或下浸速度过快等都会把空气带入胶乳中形成气泡。胶乳配合后停放时间过短，气泡未完全消除就进行浸渍。也会出现这种现象。解决办法：采取相应的措施。

6．浸渍胶膜出现锈斑或黄点

胶乳和配合剂中有杂质（尤其是滑石粉中的铁屑）以及生产设备中的铁锈都会导致产品

出现锈斑、黄点。解决的办法是对每批胶乳和配合剂进行质量鉴定，加强设备维修，以防生锈。

7．浸渍胶膜表面出现水麻点

造成原因是配合胶乳稳定性太差或熟成时间不够，使胶乳在浸渍上提时过快的胶凝脱水，至使胶膜上出现不同形状的凹状麻点。解决办法是提高胶乳的稳定性或延长熟成时间。

8．家用手套、节日气球、玩具气球色泽问题

影响这些产品色泽的原因除了颜料本身性质外，主要是颜料分散体的颗粒问题。颗粒越小，越容易分散，且不易沉降；颗粒越粗，分散力就越差，且易沉降。所以不能单纯地从增加颜料的用量来提高产品的色泽，最主要的是要使颜料得到充分研磨。另外适当加一些白色颜料如钛白粉作载色剂，也可以改善着色情况。

第三节 胶乳海绵

胶乳海绵是泡孔结构为全部连孔或绝大解分连孔、少部分不连孔的多孔性橡胶材料。是胶乳制品中耗用胶乳量最大的一种。

胶乳海绵制品具有弹性高、吸收震动，耐压弹疲劳、承载性好、舒适耐久等优点。直到现在尚来有任何其它海绵材料能完全代替它。50年代它曾经受聚氨酯泡沫海绵的巨大冲击，尽管聚氨酯泡沫海绵具有密度小、成本低等优点，但在耐久性、舒适性、承载性以及缓冲性能等方面都远不如胶乳海绵制品。几种海绵的性能对比列于表2-4-11。

表 2-4-11 几种海绵的性能对比

性能指标	天然胶乳海绵	聚氨酯海绵	聚氯乙烯海绵
最小密度，g/cm³	0.05	0.04	0.11
拉伸强度，MPa (kgf/cm²)	0.103(1.05)	0.157(1.61)	0.165(1.68)
70℃压缩50%经22h后的永久变形，%	5	17	18
压缩50%反复5万次的压缩损失，%	13	22	28
耐燃性	燃烧	熔化	熔化

近年来，对胶乳海绵所用原材料和加工技术方面作了许多研究，特别在降低成本方面，采用冷聚型高固体含量的丁苯胶乳；加入树脂填充剂；用积层构造方法生产橡塑并用海绵等取得了良好的效果。其次对胶乳海绵的耐燃性，绝缘性、导电性、耐油、耐化学药品性、吸湿性等方面也作了研究，进一步改善了胶乳海绵的使用性能。

胶乳海绵分为模型制品和非模型制品二大类。模型制品包括垫类海绵（带芯栓、不带芯栓和针芯海绵）和平板类海绵等，主要用于车辆座垫、靠垫、高级家具以及室内装饰。非模型制品主要用于纺织物涂布及地毯海绵衬垫（在本章第六节中介绍）。

胶乳海绵的制造方法有二种。一种是邓禄普法，又称机械打泡法、迟缓胶凝法，这是应用最早和最普遍的海绵工艺。其工艺特点是在胶乳中加入一定量的起泡剂，利用机械搅拌起泡，然后加入迟缓胶凝剂。另一种方法是塔勒莱法，又称真空发泡法。其工艺特点是用机械法低倍发泡，然后计量注入密闭模型，抽真空使胶乳完全发泡至充满模型，冷冻定型后通入二氧化碳气体胶凝。此法的优点是没有过剩的胶料溢出浪费，无需在胶乳中加入胶凝剂，故无阻塞管道之虞，不用隔离剂但很易脱模，生产过程高度自动化，产品质量好。但模型及附

属设备复杂，费用高，燃料及能源消耗大。

无论采用哪种方法生产海绵均已实现生产过程连续化，其流程如图2-4-4所示。

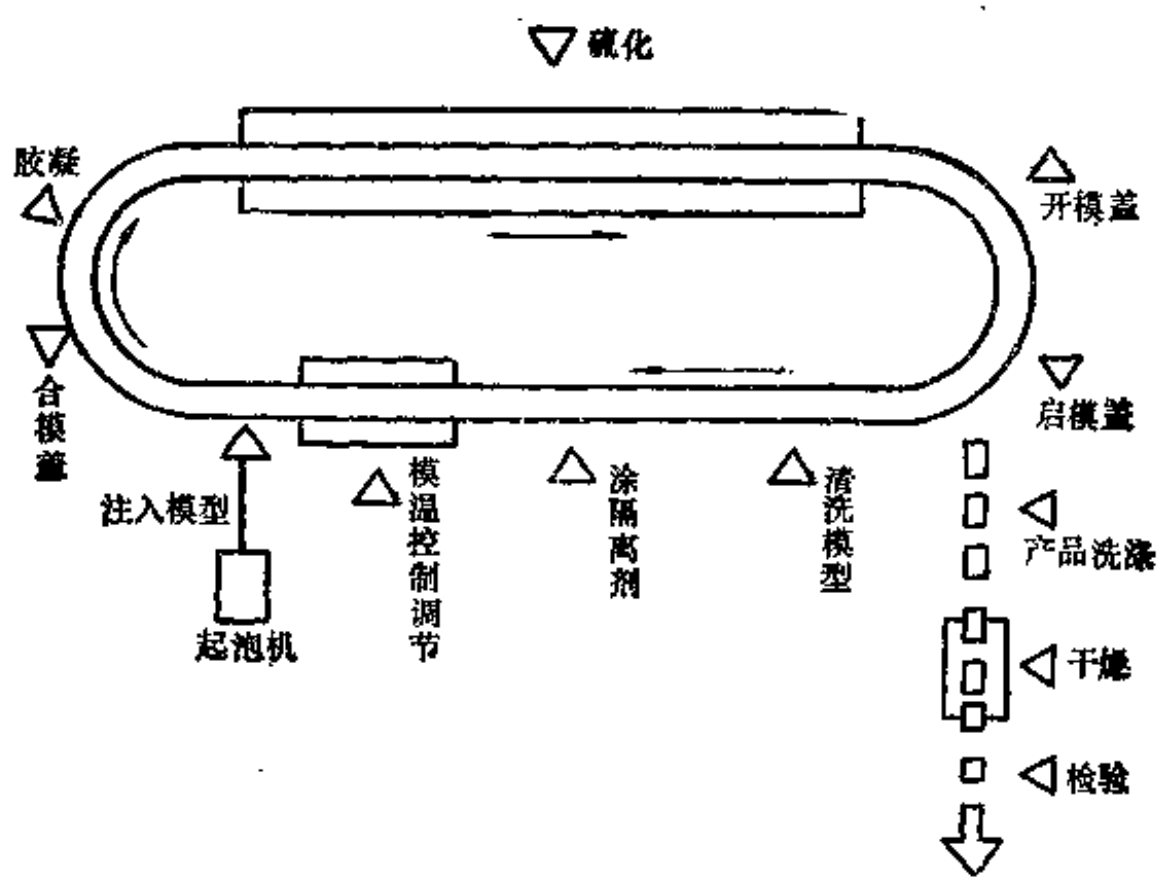


图 2-4-4 胶乳海绵连续生产流程图

一、胶乳海绵的生产工艺

（一）胶乳的配制

通用型胶乳海绵一般采用天然胶乳、丁苯胶乳或二者并用作主体材料，特殊性能的胶乳海绵则多采用氯丁胶乳或丁腈胶乳。无论是天然胶乳还是合成胶乳，要求其总固体含量要高，粘度要小，化学稳定性适中。

天然乳胶以离心浓缩法的最佳，膏化法次之。但一般浓缩法天然胶乳的氨含量在0.7%左右，这样高的氨含量在制造海绵过程中会带来许多不利，如需要多加胶凝剂，泡沫稳定性差，泡孔结构粗糙以及氨大量挥发影响操作环境的卫生等，因此需要把氨含量降低到0.2～0.25%左右（原则上在工艺允许的情况下，以氨含量偏低为宜）。常用甲醛去氨法和搅拌吹风法除氨。前者除氨速度快，但甲醛的刺激味大，同时易产生凝胶块，所以工艺操作要严格，甲醛应缓慢加入并不断搅拌。后者去氨速度慢。也可直接采用低氨胶乳生产海绵，因其氨含量仅为0.2%左右，故不需除氨，可改善操作环境，降低生产成本。

胶乳海绵的硫黄用量较大，约2～3份，以保证制品有一定的弹性和硬度。促进剂多用超速促进剂二硫代氨基甲酸盐与噻唑类促进剂并用，如促进剂EZ或PX与促进剂M或MZ并用。活性剂氧化锌用量也较大，约3～5份，但要注意氧化锌与胶乳中的氨反应生成锌铵络合物而产生热敏化作用，所以一般不超过5份。另外要求氧化锌纯度高，粒度细，含铅量不得超过0.01%，否则会使泡沫不稳定。由于海绵制品具有很多泡孔，表面积大，故防老剂应比一般制品多1～2倍，品种上应选用非污染型防老剂如防老剂DBH、MB、2246、425等。

为了降低成本，可加入填充剂如滑石粉、陶土、碳酸钙、脲醛树脂、酚醛树脂、聚氯乙烯树脂等。但填充剂的加入会降低制品的性能，填充剂加入量随类型而不同，一般加10～30份，最多可加入40～60份。

丁苯胶乳可以单用或与天然胶乳并用来制造海绵。要求丁苯胶乳的粒径要大，总固体含

量尽可能高些（达70%左右），粘度要低，pH值在10左右，表面张力在3.3～3.5Pa，结合苯乙烯含量在25%左右。与天然胶乳并用时，丁苯胶乳用量在40～70%范围。硫黄、促进剂、活性剂、防老剂的种类和用量基本与天然胶乳海绵相同。丁苯胶乳海绵除弹性和强度稍低于天然胶乳海绵外，其它性能都不亚于天然胶乳海绵，耐老化性能方面还优于天然胶乳海绵。丁苯胶乳成本低，因此是一种很有前途的胶乳海绵材料。

氯丁胶乳海绵一般用2～15份氧化锌作硫化剂（大多数制品用7.5份），用量过多泡沫有不稳定现象，耐燃性也降低。促进剂常用二丁基二硫代氨基甲酸钠、硫脲和邻苯二酚等。由于氯丁胶乳几乎都有颜色，所以在颜色不重要的制品中可以选用污染型防老剂和防老剂D。但在浅色或非污染性的制品中，还是要使用非污染型防老剂如抗氧剂300。氯丁胶乳海绵作密封材料时，一般配方中不加或只加少量填充剂。但如果使用较大量的填充剂时，胶乳海绵的一些使用性能反而可得到改善，例如陶土和硅藻土以干粉状加入可减少凝胶收缩率，陶土可加到100份之多，硅藻土可以加到70份。石蜡、凡士林之类的物质可以作为泡沫孔壁的滑润剂，以降低泡沫孔壁的内粘性，改善压缩回弹性和压缩永久变形。氯丁胶乳海绵具有良好的耐燃性、耐油性、耐化学药品性，故常用于船舶床垫、座垫，经常需要用蒸汽消毒及清洗油污的医院用床垫和火车车轴润滑油托等。

丁腈胶乳海绵配方与天然胶乳海绵配方相似，促进剂多采用促进剂EZ和MZ并用。丁腈胶乳海绵有极好的耐油性、耐溶剂性，故常用于耐油制品及地毯背衬。

胶乳的配制方法有两种。一种是把硫化剂、促进剂、防老剂预先加入胶乳中，熟成24～72小时，然后加入起泡剂起泡，最后加入氧化锌和胶凝剂。此法多用于纯胶海绵。另一种方法是在起泡时先把起泡剂、硫化剂、促进剂、防老剂相继加入，最后加氧化锌和胶凝剂。此法多用于填料海绵。

天然胶乳和合成胶乳海绵配方举例于表2-4-12和表2-4-13。

表 2-4-12 天然胶乳海绵配方举例

原材料名称	纯胶海绵	地毯海绵	耐热海绵	填料海绵
天然胶乳（干量）	100	100	100	100
硫黄	2.7	2.7	—	2.7
促进剂M	1.8	1.2	1.5	1.2
促进剂PX	1.2	1.7	—	1.2
促进剂TMTD	—	—	5.0	—
硫脲	—	—	3.0	—
防老剂DBH	0.75	0.75	—	0.75
防老剂MB	0.75	0.75	2.0	0.75
滑石粉	—	—	—	20
废胶末	—	100	—	—
软皂	1.7	2.7	0.5～1.0	1.0
泡沫稳定剂	—	—	0.2～0.5	—
氧化锌	3.0	3.0	5.0	3.0
硅氟化钠	0.9	0.9	1～2	1.1
氢氧化钾	0.1～0.2	0.1～0.2	—	0.1～0.2
硫酸铵	1.5	1.7	—	1.8
胰酶	—	—	—	0.05

注：天然胶乳的氨含量用甲醛去氨法中和至0.2%左右。

表 2-4-13 合成胶乳海绵配方举例

原材料名称	1#	2#	3#	原材料名称	1#	2#	3#
JSR0561丁苯胶乳(干量)	100	—	—	防老剂SP	1.0	—	—
ネオプレン601A氯丁胶乳(干量)	—	100	—	防老剂D	—	2.0	—
Hycar 1551丁腈胶乳(干量)	—	—	100	防老剂2246			2
油酸钾	0.6	—	0.5	三乙基三亚甲基三胺	—	—	1.5
硫　黄	2.5	2.0	2.0	凡士林	—	3.0	—
氧化锌	3～5	7.5	5.0	泡沫稳定剂	—	0.1	—
促进剂EZ	1.0	—	—	硅氟化钠	4	1	2
促进剂MZ	1.0		2.0	硅氟化钾	—	1	—
促进剂CA	—	2.0	—	滑石粉	20	—	20
促进剂TP	—	2.0	—	多聚磷酸钠	0.4	—	—
促进剂BZ	—	—	0.5				

（二）胶乳起泡

胶乳的起泡方法基本上分机械打泡法和真空发泡法两种。

1. 机械打泡法

按所用设备不同又分为分批打泡法和连续打泡法。

（1）分批打泡法　分批打泡法最常用的设备是霍伯特打泡机。该机利用网笼状搅拌子的高速搅拌，使空气与胶乳混合均匀起泡。网笼和盛胶乳的容器都由不锈钢制造。搅拌子的转速分快、中、慢三挡（约90～100，90～80，50～60r/min），网笼每公转一周，自转约为二周。容器的容量一般为10～340L。起泡开始时快速搅拌，当达到要求的体积时降低转速，以使泡沫均匀，匀泡时间约30分钟，到基本上没有大泡为度。然后改用中速搅拌加入氧化锌、硅氟化钠，再用慢速搅拌并注模。为了加速起泡，胶乳中需要事先加入一些起泡剂，因为起泡剂都是表面活性物质，可以降低胶乳和空气两相界面的表面张力，有利于起泡。脂肪酸皂类起泡剂的起泡效果最好。另外，胶乳在起泡前应根据其稳定性情况适当加入一些稳定剂如氢氧化钾，以防胶凝。

不同的合成胶乳，其粘度、总固体含量、乳化剂类型不同，起泡速度也不一样，必须根据具体情况加入不同量的起泡剂。

（2）连续打泡法　连续打泡法最常用的有奥克式连续打泡机和马可式连续打泡机。前者用胶乳泵把胶乳连续打入打泡机内，并压入一定温度的空气，在机头的高速搅拌和剪切作用下，空气与胶乳混匀，在短时间内起泡。这种打泡机的生产能力为200～900kg/h，胶料在机内停留约数十秒钟。后者则将胶乳从第一次容量较小，转速较慢的泵压入第二个容量较大、转速较快的泵中，使胶乳混入大量的空气而起泡。

连续打泡法要求在短时间内起泡，因此起泡剂量应比分批法多，同时胶乳应有较好的机械稳定性，不致在打泡机内胶凝。

分批打泡法可随时调节配方，适于生产品种多、规格不大的制品。连续打泡法效率高，起泡快，泡孔均匀，密度稳定，胶料损耗少，废品率低，因此可降低成本，适于生产大批量、大规格的海绵制品。

2. 真空发泡法

真空发泡法是用高总固体含量的胶乳，按常规配入起泡剂、硫化剂、促进剂、防老剂、增稠剂、填充剂和氧化锌，不需除氨和熟成，直接机械打泡到3～4倍后计量注入密闭模型

中，抽真空0.084～0.095MPa（630～710mmHg），模内的低倍数泡沫膨胀而充满模型（当泡沫与模型上的透气垫接触时，停止抽空）。

除了以上三种发泡方法外，还有一种化学发泡法，即在胶乳中加入发泡剂和过氧化氢、碳酸氢铵等（为了使发泡剂易于分解，常加入分解触媒如过氧化氢酶、血红朊酶、酵母等）。在一定温度下，发泡剂分解放出气体。这种方法发泡不易控制，现已很少使用。

（三）泡沫胶乳胶凝

胶凝方法有三种：迟缓胶凝法、热敏化胶凝法和冷冻胶凝法。

1. 迟缓胶凝法

迟缓胶凝法是在胶乳起泡并匀化后，加入氧化锌的同时加入迟缓胶凝剂如硅氟化钠或硅氟化钾，使泡沫胶乳缓慢胶凝（其胶凝机理见本篇第三章第一节）。

2. 热敏化胶凝法

热敏化胶凝法是在胶乳中加入热敏化剂，于一定温度下使泡沫胶乳胶凝的方法。

3. 冷冻胶凝法

冷冻胶凝法是使在密闭模型中真空发泡的胶乳急剧冷冻（约－34℃），然后通入二氧化碳气体使之胶凝。

现在生产上多采用邓禄普法，因此胶凝方法也采用前二者或是二者并用，例如把氯化铵或硫酸铵溶液直接加入胶乳中（可在起泡前加，也可在匀泡时加），最后再加入硅氟化钠，泡沫胶乳注入模型后在80℃左右的热空气中定型。另外胰酶能使胶乳粒子表面保护层的蛋白质分解，有利于泡沫胶乳胶凝定型，在加填料的海绵中还能起改性的作用。

（四）胶乳海绵的模型及注模工艺

胶乳海绵模型多用铝合金或不锈钢制造。不锈钢造价高，密度大，导热性不如铝合金，因此铝模更为常用。用邓禄普法生产海绵其模型比较简单，通常只分模盖和模底，较厚的制品（约30mm以上）模盖采用有芯栓的结构，这样不仅可以节约胶料，改进缓冲性能，还可以使定型、硫化过程中的热传导均匀并加速后工序的干燥。芯栓的形状以结构简单、表面光滑、便于脱模为原则，常用圆锥形。芯栓的大小视产品的厚薄而异，一般芯栓壁厚不超过25mm时，芯栓之间的距离应取20mm左右。芯栓不能过高，否则影响使用性能，80mm厚的制品，芯栓应高60mm，直径45mm左右。芯栓可根据产品的软硬要求及各部位受力情况排列。图2-4-5是带芯栓的海绵模型。

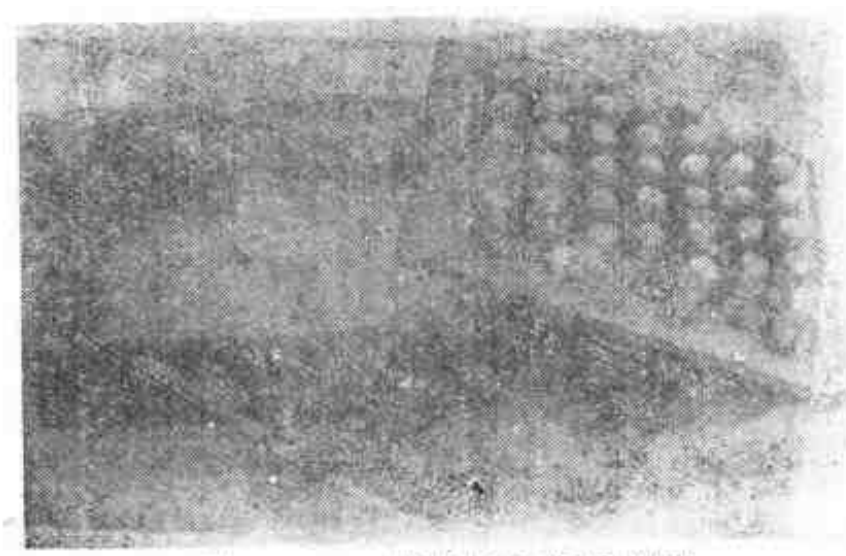


图 2-4-5 带芯栓的海绵模型

用塔勒莱法生产海绵，模型比较复杂。模具以铝浇铸或焊接而成，整个模体结构必须非常严密，便于真空操作。模型分内外二层，外层钢板中具有细长的通路，沿模型纵向平行循环，用于高速热传导，同时附有管路通向内层，以便抽真空和通入二氧化碳气体。整个模体紧密固定在一对平行可升降的压力板上，以使在高度真空和冷热骤变时不变形。为了保温，在压力板上加有橡胶保温层。上下二个模型上有数千个直立和倒竖的针芯。

海绵制品有收缩现象，因此设计模型时应根据不同制品的不同收缩率情况，相应放大。一般长宽收缩在7～14%范围，厚度收缩在5～8%范围。

泡沫胶乳在注模前，模型必须处理干净。厚制品带芯栓的模盖喷涂隔离剂要均匀彻底，但不宜过量，模底原则上不涂隔离剂，必须涂敷时，一定要干燥到基本不含水分方可注模。常用甘油加水或聚乙烯醇溶液做隔离剂。模型温度一定要配合泡沫胶乳的胶凝需要，温度过高时，制品表面易出现气泡、硬皮；过低时则易出现皱纹或松皮。注模时要以平稳的速度注入模型一端或中部，然后震平，并在胶凝出现之前迅速加盖；加盖要准确，盖下后不得再移动。

塔勒莱法自动计量注模，不需涂隔离剂，模温也是自动控制。

（五）胶乳海绵的硫化、沥滤和干燥

泡沫胶乳注模后，塔勒莱法采用冷冻定型、二氧化碳胶凝，然后整体硫化、冷却、脱模、水洗、干燥。邓禄普法则应在80～90℃热空气中定型10～20分钟，然后用热空气或直接蒸汽或二者并用进行硫化。定型和硫化可以合并在硫化罐中进行，即先用间接蒸汽加热定型，然后再用直接蒸汽硫化。高频电热和远红外线也可用于硫化。硫化温度一般取110～120℃，不宜超过120℃。

海绵经硫化后立即脱模，放入水槽中沥滤或用挤压辊筒边喷水边挤压，反复进行，目的是除去残留在海绵中的水溶性物质（因为这些物质会使海绵很快变色、老化）。最后用离心机脱水。

海绵干燥一般都采用层式干燥柜，60～80℃热空气进行。适当通风可加速干燥。高频电热和远红外线同样可用作干燥热源，干燥速度快，效果好。

二、主要海绵制品的生产

（一）胶乳海绵制品的物理机械性能

胶乳海绵制品的物理机械性能见表2-4-14。

表 2-4-14 胶乳海绵的物理和机械性能

硬度		恒定压缩永久变形，%	反复压缩永久变形，%
压头直径150mm，压缩率50%		压缩率50%，70℃×22h	压缩率50%，压缩25万次
硬度，kg	±%		
≤10			
>10～20 >20～40	35 30	≤20	≤10
>40～60 >60	25 20	≤20	≤10

（二）主要胶乳海绵制品的生产

主要胶乳海绵制品有床垫、坐垫和板材以及各种密封胶条。基本上都采用邓禄普法分批或连续进行生产。它们的工艺过程基本相同，区别仅在于所采用的模型不同，发泡倍数不同而已。

天然胶乳纯胶海绵制品的工艺流程为：

天然胶乳→加氢氧化钾、甲醛去氨→加硫黄、促进剂、防老剂→熟成24～72h→加硫酸铵、软皂→快速起泡→慢速匀泡→中速加入氧化锌和硅氟化钠→慢速搅拌→测初凝点→注模→定型→硫化→脱模→沥滤→离心脱水→干燥→检验→成品。

天然胶乳填料海绵制品的工艺流程为：

天然胶乳→加氢氧化钾、甲醛去氨→加胰酶熟成24～72h→加填料、硫黄、促进剂、防老剂、起泡剂、热敏剂→起泡→以下工艺同纯胶海绵制品。

一般床垫、坐垫发泡倍数：纯胶海绵7～7.5倍，填料海绵8.5～9倍。板材发泡倍数：纯胶海绵5～6倍，填料海绵6～7倍。密封胶条和减震垫类的海绵制品只用纯胶海绵制造，发泡倍数为3～4倍，为了提高这类制品的耐水性、耐摩擦性、耐老化性等，可在其表面浸渍一层胶乳薄膜。

三、胶乳海绵制品生产中可能出现的问题及原因

以天然胶乳、合成胶乳或二者并用为原料，用邓禄普法生产海绵过程，常常出现各种各样的问题，但通常都发生在泡沫胶乳胶凝过程中，主要有以下几个方面。

（1）海绵泡孔结构粗糙　这是由于胶凝作用迟缓，泡沫胶乳的pH值过高，热敏剂或迟缓胶凝剂用量不够，熟成时间太短等造成。

（2）海绵中夹有大泡孔　主要由于匀泡时间太短，泡沫胶乳中有大气泡或泡沫稳定性太差，产生并孔，胶凝又不及时造成的。

（3）海绵表皮疏松　这是一种常见毛病，特别是合成胶乳。主要由于胶凝剂用量不够或模型温度太低造成。配方不恰当或熟成时间太短以至胶凝时收缩过大也会造成表皮疏松。

（4）海绵表皮密实，发硬　主要是模型温度过高，泡沫胶乳热敏性过大所造成。

（5）表面流痕　主要是模型温度过高、泡沫胶乳胶凝太快所造成。

（6）表面凹陷　主要是隔离剂用量过多或模型上残留水分或泡沫稳定性较差造成。

（7）制品脱层或中间断裂　主要是胶凝过快面凝胶强度又较低或凝胶收缩过大造成。

（8）表面龟裂　主要由于配合胶乳总固体含量太低，凝胶强度差或泡沫胶乳pH值过高或胶凝过快而收缩又大等原因造成。

总之，胶乳海绵生产中出现的问题较多，需针对其不同的原因采取相应的解决措施。

第四节　胶乳压出制品

胶乳压出制品是利用高位槽原理即在静压力或外加压力的作用下使胶乳通过压出口得到实心或空心的凝胶再经加工而成。利用这种工艺生产的制品主要有胶丝、医用输血胶管、听诊胶管等。

一、胶乳胶丝

用压出法生产的胶乳胶丝断面为圆形，表面光滑均匀，长度无限，规格范围大，具有较高的拉伸强度和伸长率，良好的耐晒、耐洗涤、耐化学腐蚀性。是编织缓冲绳和纺织品的重要原材料，如各种松紧带、运动器材、紧身内衣、游泳衣、袜口、室内装饰品等。

胶丝的规格以2.54cm（即1in）内胶丝并排的根数表示。例如在2.54cm内排列25根胶丝，那么这种胶丝的规格就为25支。胶乳胶丝的性能如下。

拉伸强度，MPa（kgf/cm²）	≥10.8（110）
伸长率，%	≥700
600%定伸变形，%	≤10
酸度，%	≤0.05

（一）原材料的选择及配方举例

胶乳胶丝可采用天然胶乳、氯丁胶乳、聚异戊二烯胶乳、丁腈胶乳、聚氨酯胶乳等来制造。其中天然胶乳的综合性能优于合成胶乳，所以迄今以天然胶乳为主。天然胶乳可以和合成胶乳并用，例如天然胶乳和丁腈胶乳并用制造耐汗水腐蚀胶丝，并改善胶丝的低温回缩性。

胶乳胶丝对原料胶乳的要求严格，胶乳中非胶组分的含量要少，以降低胶丝的永久变形。所以多采用离心浓缩胶乳（包括低氨胶乳）和膏化胶乳。原料胶乳的总固体含量应大于60%。配合后胶乳的总固体含量在50～55%范围，粘度在40mPa·s左右。若粘度过高，杂质和凝胶不易沉降和过滤，气泡也不易逸出，易堵塞压出嘴；粘度若过低，压出速度太快，则胶凝效果不好。

配合胶乳所用配合剂应根据胶丝的粗细及使用要求而定。为了防止硫黄堵塞压出嘴，硫黄分散体要充分研磨或用胶体硫黄，用量不超过1.5份，细丝可用低硫或无硫配合。促进剂多采取并用，以噻唑类促进剂为主并用二硫代氨基甲酸盐，例如促进剂MZ1.5份与促进剂BZ或EZ 0.25～0.5份并用。这种体系可以提高胶丝的弹性模数。氧化锌用量可以高些，以提高胶丝的定伸应力，一般用量2～3份，最多可达5份，但要注意避免生成过多的锌氨络合物而降低了胶乳的稳定性。胶丝在使用时要求具有不变色、不污染、耐光、耐洗涤、抗铜害，耐老化等性能，加上它在使用时不断被拉伸，接触空气的面积增大，所以配方中需要加入足够量的防老剂。常用抗氧剂CA与防老剂DBH并用，防老剂2246、WSP、WSO也是优良的胶丝用防老剂。一般防老剂用量1～2份。胶丝要求柔软而永久变形小，填充剂用量要少，一般不超过10份，常用2～10份钛白粉作填充剂，另外，可加入少量（0.01～0.02份）着色剂如酞青兰。以上各种粉状配合剂都必须充分研磨，粒度尽可能细，分散要好，这样才不会堵塞压出嘴。表2-4-15 和 表2-4-16列举了天然胶乳胶丝和氯丁胶乳胶丝的配方。

表 2-4-15 天然胶乳胶丝配方

原材料名称	1#	2#	原材料名称	1#	2#
天然胶乳（干量）	100	100	促进剂TMTD	0.5	—
氢氧化钾	0.1～0.3	0.1～0.3	防老剂DNP	0.5	0.5
酪　　素	0.1～0.2	0.1～0.2	防老剂DBH	1.2	1.2
硫　　黄	1.20	1.0	钛白粉	2.0	5.0
氧化锌	3.0	3.0	酞青兰	0.02	0.005
促进剂MZ	1.2	1.2	液体石蜡	—	0.8～1.0
促进剂BZ	—	0.8			

表 2-4-16 氯丁胶乳胶丝配方

原材料名称	1#	2#	原材料名称	1#	2#
氯丁胶乳（干量）	100	100	陶　　土	—	2～3
氧化锌	15.0	8～10	二氧化钛	10.0	—
硫　　黄	1.0	—	烷基磺酸钠	0.25	—
二苯硫脲	2.0	—	硅酸钠	1.6	0.5～1.0
防老剂	2.0	2.0	乙二胺	0.25	—
促进剂TP	—	1.0			

（二）生产工艺

胶乳胶丝的生产从压出到干燥卷取大多采用多嘴联动设备。工艺流程如下：

天然胶乳→预硫化（或配合、熟成）→过滤→压出→酸凝→水洗→涂隔离剂→干燥→硫化→卷取→检查→成品。

1. 胶乳预硫化或配合、熟成

胶乳胶丝以预硫化胶乳或配合熟成胶乳为原料。预硫化一般在70℃温度下加入全部或部分配合剂，热处理到氯仿值达三级左右（冬季氯仿值可高些，夏季低些），然后过滤，补加剩余部分的配合剂。配合熟成胶乳则在胶乳加工配合剂后在室温或35～40℃下静置一段时间，目的都是为了改善胶丝的压出性能，降低凝胶的自粘性。常常在预硫化或配合熟成之前用甲醛去氨法或搅拌吹风法将生胶乳的氨含量降低到0.3%左右。

2. 过滤、停放

预硫化胶乳或配合熟成胶乳经静置停放2～6天后，认真过滤以除去杂质及多余的沉底配合剂，有时要过滤二次以上。一方面使胶乳在停放过程中进一步熟成，各方向的性能达到稳定以利压出，另一方面防止压出时堵塞压出嘴，同时使胶丝表面光滑，粗细均匀。

3. 压出、酸凝

胶乳胶丝多用静压法压出。压出嘴可用镍、不锈钢、陶瓷、玻璃等材料制成（大多用玻璃做成直形或弯曲毛细管状喷嘴）。胶乳先经过恒压器才流入总管，再到压出喷嘴，以一定的速度流入酸凝固槽中。常用乙酸或盐酸作凝固剂，前者挥发快，在成品中残留少，对制品性能影响不大，但刺激性气味大，后者则相反。凝固剂的浓度对压出胶丝的影响很大，浓度过低，胶凝不完全，凝胶易变形；浓度过高则易使压出喷嘴堵塞。一般乙酸浓度20～30%，盐酸浓度10～20%。另外，胶丝胶凝过程既消耗了凝固剂，同时又因胶乳胶凝脱水稀释了凝固剂，所以要不断地往凝固剂槽中补充酸液。

也可用热敏化胶乳压出胶丝，然后在热水中胶凝或压出喷嘴用蒸汽或热水保温，使胶乳受热凝固。

胶丝的粗细和均匀度一般按下式控制

$$D=22.15R^2 d_m\sqrt{\frac{ht}{Ld_t SZ}}$$

式中 D——胶丝直径，cm；

R——压出喷嘴毛细管半径，cm；

d_m——配合胶乳的密度，g/ml；

h——配合胶乳的液面高度；

t——配合胶乳的总固体含量，%；

L——喷嘴毛细管长度，cm；

d_t——胶丝密度，g/cm³；

S——胶丝传动线速度，cm/s；

Z——配合胶乳粘度。

通过上式调节各参数，可以做到同一喷嘴生产一定范围内的几种规格的胶丝。

4. 水洗，沥滤

胶乳凝固成丝后，进入热水槽进行水洗和沥滤，以除去酸液和内部的水溶性物质，同时使湿凝胶丝进一步脱水硬化，使其获得工艺操作所需要的足够的湿凝胶强度，热水槽温度控制在70～80℃左右。随后进入氢氧化钠溶液槽中，通过中和作用彻底洗去表面残余的酸液，继而

进入流动热水槽（以上几个槽的水流动方向均与胶丝流向相反），作最后一次漂洗。漂洗完后通过隔离剂滑石粉或碳酸钙粉槽，引入干燥-硫化柜中。胶丝从压出到进入干燥之前的整个运动过程借助于装在各槽端部的旋转托滚的转动而进行，要求带动旋转托滚的电动机转速恒定、平稳。

5．干燥与硫化

胶丝的干燥与硫化可同时在干燥柜中进行（一次硫化法），也可先干燥卷取后，再进行硫化（二次硫化法）。细丝多数采取前一种方法，干燥柜的前段为干燥段，温度在70℃左右，后段为硫化段，温度在120～130℃，总的时间随配方及胶丝粗细而异，一般约5～10分钟。干燥柜多设计成卧式或立式多层结构，胶丝通过传送带运行，利用蒸汽或热空气加热，有加强空气流动的装置，胶丝从柜内出来已完全硫化，即可进行卷取、包装，不易散乱。如果采用二次硫化法，胶丝从干燥柜出来只是部分硫化，为了获得最大的定伸应力和较小的永久变形，必须进行第二次硫化，即将卷取好的胶丝放入热水中泡洗一段时间，再放入硫化罐中硫化，最后再行干燥。或者将胶丝放入70℃热空气温室中停放20～30小时。

用以上方法生产的是单根胶丝。为了便于纺织，现在着眼于生产带状胶丝。胶乳压出成丝后，经过70～80℃干燥，然后浸于石蜡和无水硅胶的分散液中，使表面形成一层液膜（此膜既是防止胶丝互相粘连的隔离剂，又是把胶丝粘合在一起的胶粘剂），然后将其集束成带。接着进行硫化处理，这样就生产出带状胶丝。它具有成卷省事，包装运输简便，使用时不会打结等优点。分散液的配方如下：

13%石蜡乳浊液	200	焦磷酸钠	0.03
无水硅胶（SiO_2粉末）	5.0	水	94.27
油酸钾	0.25	合计	300

（13%石蜡乳浊液由13份石蜡，87份水组成）

此外，也有利用胶丝半干燥状态下的自粘性并带或用胶粘剂并带的方法。

二、胶乳胶管

胶乳胶管是用天然胶乳，以热敏化方法压出制得。主要用于医疗卫生事业，如输血胶管、听诊胶管等。

（一）原材料的选择及配方

胶乳胶管一般选用一级离心浓缩天然胶乳，其保存剂不得使用对人体有毒害的物质，如五氯酚钠等。配合剂的选择除了要求无毒以外，还要有适当的硫化体系和良好的耐蒸煮老化性能，以提高使用寿命。常用硫黄、氧化锌、秋兰姆类促进剂（如促进剂TMTD）和噻唑类促进剂（如促进剂DM）并用的体系。这种体系硫化曲线平坦，耐老化性能良好，但要注意促进剂TMTD用量较大时，胶乳易产生棕红色沉淀物，而促进剂DM则易使胶乳增稠。用碳酸锌代替氧化锌可以提高制品的透明度。热敏化剂可用锌氨络合物、聚乙烯甲基醚、聚丙二醇、聚醚缩甲醛、聚有机硅氧烷等。目前多使用锌氨络合物，即在加有氧化锌或碳酸锌的胶乳中，再加入各种铵盐如氯化铵或硝酸铵或硫酸铵，也可用氨水、铵盐和氯化锌预先配合成溶液，再加入胶乳中。这种溶液的配方如下：

氧化锌	150	10%硫酸铵	18
软水	150	28%氨水	600

将氧化锌加入软水及10%硫酸铵溶液中，搅拌加热至全溶，冷却后慢慢加入氨水。具体

用量视胶乳的稳定性而定。

有机热敏化剂的胶凝温度低，能快速而均匀地使胶乳胶凝，因此可提高压出速度和产品质量，另外凝胶中不含无机盐和有机金属盐，制品透明度、耐老化性以及卫生性都好。但要注意配合胶乳在贮藏和使用过程中的温度应不高于20℃。原料胶乳要除氨以降低pH值，进行热敏化配合时可适当加些非离子型表面活性剂如平平加"O"，JW、W等，胶乳胶管的配方列于表2-4-17。

表 2-4-17 胶乳胶管配方

原材料名称	1#	2#	3#	原材料名称	1#	2#	3#
天然胶乳(干量)	100	100	100	碳酸锌	1.0	—	—
平平加"O"	0.03	—	0.8～1.0	促进剂TMTD	—	0.7	—
润湿剂NF	—	—	0.55	促进剂PX	—	—	1.0
酪　素	—	0～0.1	—	促进剂EZ	0.4	—	—
甲　醛	—	—	适量	促进剂DM	0.6	0.5	—
硫　黄	0.8	1.0	1.87	氯化铵	1.0	1～2.5	—
氧化锌		0.75	1.5	环乙烯甲基醚	—	—	1.6

（二）生产工艺

胶乳胶管生产工艺流程如下：

原材料准备→胶乳预硫化或配合熟成→停放→过滤→加热敏化剂→压出→沥滤→干燥→硫化→再干燥→检查→包装。

1．胶乳预硫化或配合熟成

胶乳胶管多用预硫化胶乳进行生产。原料胶乳先用软水稀释至总固体含量约55%左右，加入稳定剂、硫黄、促进剂（其中促进剂DM先加少量或不加）、氧化锌或碳酸锌，然后在水浴中搅拌预硫化至氯仿值达二末～三初，取出冷却，停放24小时后补加促进剂DM，再停放4～8小时，加入热敏化剂，过滤，再停放4小时，方可进行压出。预硫化胶乳的质量好坏直接影响压出性能和产品外观质量。氯仿值低于二级末时，压出胶管极易发粘。氯仿值高于三级中时，压出胶管容易出现裂纹。预硫化时若温度升得太快或过高，都会导致胶乳粘度上升，甚至出现凝胶块，直接影响压出性能。所以最好采用低温（60～70℃）长时间（2～3小时）制备预硫化胶乳。另外，预硫化胶乳的氨含量一般不能高于0.5%，否则压出时会出现串泡。

也可用熟成胶乳来压出胶管。胶乳先用软水稀释至总固体含量约55%左右，然后加入一定量稳定剂，用机械搅拌吹风法将胶乳的氨含量降低到0.25～0.30%左右，停放1～3天，然后在38～40℃下加入配合剂，熟成4～5小时（热稳定性控制在60～120秒范围），再停放16小时左右就可加入热敏化剂，再停放2～3小时方可进行压出。

2．压出、沥滤

胶乳胶管一般采用静压法压出。将胶乳槽置于高处，胶乳从上而下流入一个带加热夹套的玻璃或不锈钢压出嘴中（见图2-4-6），夹套中通入85℃以上的流通热水（用有机热敏化剂时温度可低些），胶乳受热敏化而胶凝脱水（水分在凝胶和模型中间起到润滑和隔离作用），在静压下连续不断地压出。胶凝速度要适中，胶凝过快时，胶乳进入压出嘴后立即胶凝，急剧脱水收缩，使凝胶紧固在压出嘴上，压出速度很小或完全压不出；胶凝太慢时，压出的胶

管有竹节现象甚至冲浆。

压出的胶管接入盛有清水的盆中，一边压出，一边沥滤，到一定长度时摘断并移入流动水槽中继续沥滤5～6小时，内壁冲洗2小时以上，以除去对医疗有妨碍的各种水溶性物质。

3．干燥与硫化

经沥滤的胶管，整理好后放入50～60℃的热风循环干燥柜或洞道干燥室内，干燥至基本透明为止，然后进行硫化。胶管的硫化方法有四种：水硫化法、蒸汽硫化法、混合蒸汽硫化法（直接蒸汽和间接蒸汽并用）和热空气硫化法。水硫化法可以在硫化过程中进一步除去水溶性物质，这是最常用的方法，但比较理想的是热空气硫化法。干燥和硫化可在同一设备内进行，工艺得到简化，还不需要第二次干燥。一般采用60～70℃干燥，然后逐渐升温到90℃左右进行硫化，但不得超过100℃，否则会使产品颜色加深，甚至老化，影响外观和质量。

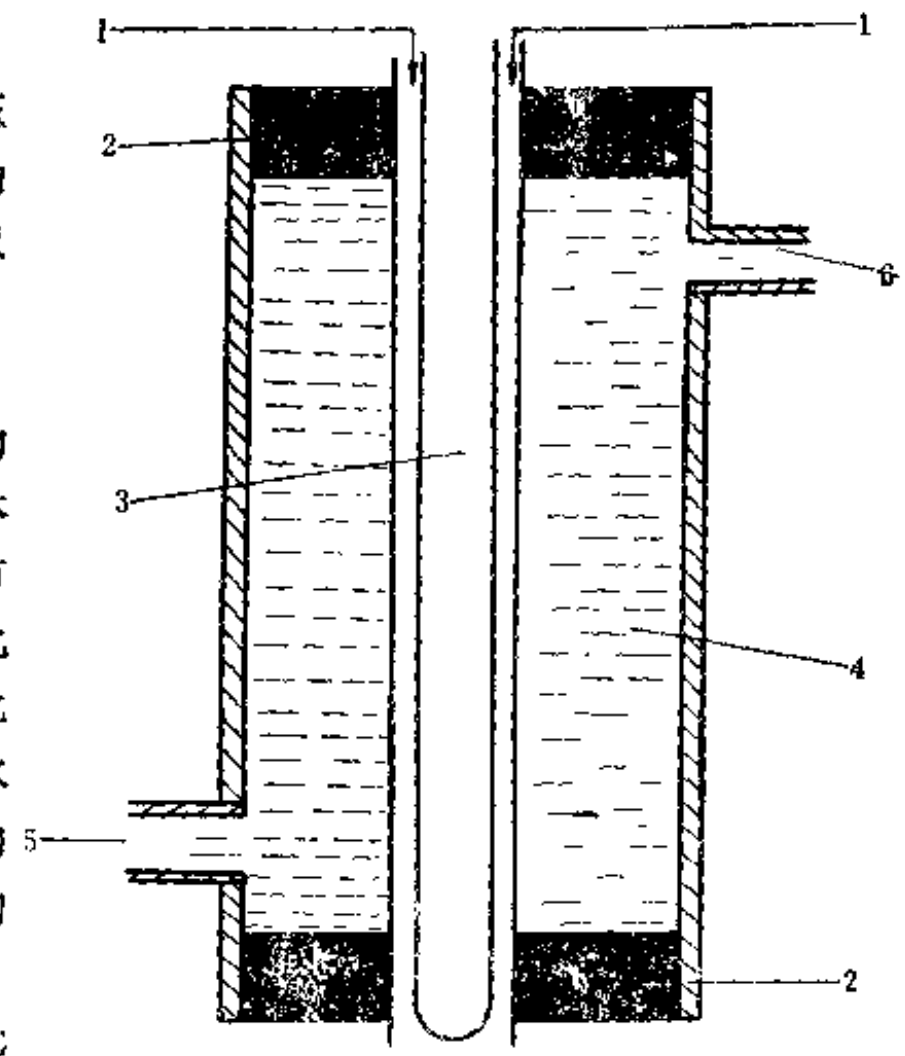


图 2-4-6 胶乳胶管压出嘴

1—胶乳进口；2—橡胶塞；3—压出嘴；4—保温夹套；5—循环热水进口；6—循环热水出口

4．表面处理

胶乳胶管在使用过程中要不断进行蒸煮消毒，因此制品表面容易发粘而影响使用次数。为了提高使用寿命，一般都进行表面处理。多采用氯化处理法，即将胶管浸泡在一定浓度的次氯酸钠溶液中，在活性氯的强氧化作用下使胶管表面形成氯化橡胶，从而改善了表面的结构，使内外壁变得光滑，不易发粘。表面处理液配方如下：

次氯酸钠（按有效氯计算）	0.07	自来水	100
工业盐酸	0.3		

胶管在处理液中浸泡3～5分钟后用自来水冲洗，然后用稀氨水中和游离的酸，再用温水洗净。

胶乳胶管还可以用浸渍法生产，产品的透明度、管壁均匀度以及工艺性能都比压出法好。过去浸渍法只能生产较短的胶管，现在发明了连续浸渍工艺，用琼胶或类似琼胶性能的合成材料加上凝固剂作连续浸渍的芯型，就可生产出长度不限的胶管。

以上方法还可用来生产导尿管、引流管等。

输血胶管的规格列于表2-4-18。

输血胶管的性能如下：

	老化前	老化后（70℃×72h）
拉伸强度，MPa（kgf/cm²）	≥19.6（200）	≥17.6（180）
拉断伸长率，%	≥700	≥650
600%定伸永久变形	≤12	
饱和蒸汽0.0981MPa×30min蒸煮12次不发粘		

输血胶管浸出液的化学检验结果应符合下列要求

硫，最高含量	1.5ppm	重金属，最高含量	1ppm
砷，最高含量	0.2ppm	钙含量，≤	10ppm

表 2-4-18 输血胶管的规格

规格，mm（内径×外径）	内径，mm		壁厚，mm	
	基本尺寸	极限偏差	基本尺寸	极限偏差
2×4	2.0	±0.2	1.0	±0.2
3×5	3.0	±0.3		
4×6	4.0			
5×7	5.0		1.5	
6×9	6.0			

锌，最高含量 3ppm 钡 不得检出

输血胶管冲洗液的生物检验（包括安全试验，致热物质检查、溶血试验）结果应符合《中华人民共和国药典》中的有关规定。

第五节 注模制品

用注模法生产胶乳制品应用很广，如防毒面具、防尘口罩、气象气球、玩具气球、鞋靴、生物标本及电影和舞台上化装用的面具、道具等。浸渍制品成型于模型表面，而注模制品则成型于模型里面，模型内壁即产品的外形。这种方法不仅可以制造各种中空和实心制品，还可制造硬质胶制品。按所用模型及胶乳的不同分为下面二种制造方法。

（一）金属模型热敏化胶乳注模法

此法是在胶乳中加入各种配合剂和热敏化剂，然后注入金属模型中加热，使其胶凝成型。模型材料要求质轻，导热性好，强度高，耐碱腐蚀，不含铜、锰等对胶乳有害的金属。一般采用铝镁合金，也有用不锈钢的。模型造价较高，但可长期使用，适宜于生产大量同一形状的制品。但是用此法生产的制品，收缩率大，干燥速度也较慢。

主要产品有气象气球、防毒面具、防尘口罩、无缝球胆等。用此法制得的气象气球最大的优点是球壁厚度均匀，球柄较小，便于施放操作，同时可用较小的模型制得较大的气球，生产完后不留底胶。但对模型内表面的光洁度要求较高，厚度要均匀一致，因此模型造价高。

热敏化胶乳注模法生产气球的工艺是：按成品所需规格取一定数量的热敏化配合胶乳注入模型内，模型沿互成垂直的二个方向转动，即公转和自转，同时浸入一定温度的热水中或放入热空气中加热，使胶乳在模型内壁上均匀分布并胶凝，再把胶凝后的球体从模型上脱出，经泡水沥滤后按一定直径充气定型，最后硫化、干燥而成气球。

热敏化胶乳注模法配方举例如下：

天然胶乳（干量）	100	防老剂	1.5
稳定剂	适量	氧化锌	0.5
硫黄	1.0	热敏化剂	2～2.5
超速促进剂	1～1.5		

（二）多孔模型配合胶乳注模法

多孔模型一般用石膏制造，每一模型只能用数次到十多次，但成本不高。适于生产形状复杂、数量较少的制品。胶乳中可加入大量填充剂，以制成各种硬度不同而价廉的产品。

胶乳的配合与一般胶乳制品基本相同。但由于多孔模型的吸水性，应避免使用水溶性促

进剂，以防被模型吸收而影响硫化效果。另外也避免使用酪素一类的稳定剂，它们会影响胶凝速度和延长干燥时间。

多孔模型与胶乳接触时，胶乳沉积速度很快，但当在模型上形成薄膜以后，沉积速度显著下降。胶乳中加入少量的明矾、皂土、非离子表面活性剂或大量的碳酸钙等都可以加快沉积速度，因为这些物质能使胶乳絮凝时的空间加大，使胶乳中的水分较容易透过凝胶渗入模型中。使用大量的填充剂虽然改善了渗透速度，提高了制品的硬度，但强力下降。所以在制造强力较高的硬制品时，需添加大量硫黄。

当沉积厚度达到要求后，将未沉积的多余胶乳倾出，然后进行干燥、脱模、硫化。多孔模型配合胶乳注模法配方举例如下：

1．硬质制品配方

天然胶乳（干量）	100	促进剂EZ	5.0
平平加"O"	适量	氧化锌	5.0
硫黄	50.0	陶土	100

2．软质制品配方

天然胶乳（干量）	100	氧化锌	1.5
硫黄	1.5	硫酸铝	0.8
促进剂EZ	1.0		

实心模型制品可用热敏化胶乳或加有迟缓胶凝剂（如硅氟化钠）的胶乳注入金属模型中制得。这种制品干燥比较困难，尤其是较厚的实心制品应采用低温、长时间的干燥条件或用远红外线作热源进行干燥。实心制品收缩率大，在设计模型时应加以考虑。

第六节　胶乳在其它方面的应用

一、胶　粘　剂

胶乳作为胶粘剂在制鞋、建筑、包装、密封、地毯背衬等方面得到广泛的应用。

胶乳胶粘剂与橡胶溶液胶粘剂不同。后者是橡胶受有机溶剂溶胀而得到的一种非常粘稠的溶液。前者则以橡胶粒子为分散质，水为分散介质的胶体体系，因此具有成本低，不燃烧，对环境无污染，固体物含量高且易调整，粘度较小等优点。但由于水的表面张力大，蒸发速度慢，胶粘剂的初期粘着性差，固化缓慢，粘合强度也较低，对冰冻敏感，耐水性也较差，同时有使纤维缩短或起皱的缺点。但若从安全卫生、大气污染、火灾危险、节约能源等观点出发，则胶乳胶粘剂是胶粘剂的发展方向。胶乳胶粘剂经过树脂增粘，室温交联，或原料胶乳合成时引入第二、第三单体等改性以后，可以改善它的粘合性能和使用性能。下面介绍胶乳胶粘剂的种类及其有关配方。

（一）天然胶乳胶粘剂

天然胶乳是最早用作胶粘剂的原料之一。它有总固体含量高，稳定性好，粘度容易调节，成膜性好，初期粘着性比一些合成胶乳好并且可粘着许多物质的优点。但也有其不足之处，如对极性大的纤维或表面能低的塑料粘合性差，一般配合情况下耐老化性、耐油性、耐化学药品性亦较差。

用作胶粘剂的胶乳几乎都是离心浓缩胶乳。不同用途的天然胶乳胶粘剂配方举例如下。

1．陶瓷砖胶粘剂配方

天然胶乳（干量）	100	膨润土	10
甲基纤维素	适量	表面活性剂	1.0

石膏	130～200	增粘树脂	20

2. 皮革用胶粘剂配方

天然胶乳（干量）	100	防老剂	0.5
乙二胺四乙酸钠	2.6		

3. 汽车内部装饰用胶粘剂配方

60%浓缩天然胶乳（湿量）	167	50%陶土分散体	100
5%甲基纤维素溶液	40	40%古马隆树脂分散体	50
50%防老剂分散体	4.0		

4. 布面胶鞋围条胶粘剂配方

天然胶乳（干量）	100	促进剂TMTD	0.5
酪素	0.7	防老剂D	1.5
平平加"O"	0.1	渗透剂	0.5～1.0
硫黄	0.5	颜料	0～12
氧化锌	0.5	增稠剂	0～0.1

5. 天然胶乳压敏胶粘剂配方

天然胶乳（LA-SDMC/ZnO）	100	促进剂MZ	1.65
氢氧化钾	0.5	促进剂EZ	0.41
防老剂2246	2	α-蒎烯多萜树脂乳浊液	100
氧化锌	0.5	非离子型表面活性剂	0.5
硫黄	0.5		

（二）氯丁胶乳胶粘剂

氯丁胶乳作为胶粘剂除了具有胶乳胶粘剂的一般特点外，还因为它的橡胶分子结构均一，易结晶，带有极性基团，所以胶膜即使不经硫化也有较高的内聚力，与极性被粘物的亲和性好，耐老化性、耐燃性、耐油性、耐化学药品性也较好。但是氯丁胶乳的冻结温度较高，胶膜的粘性较差。

氯丁胶乳胶粘剂用途很广，可用于铝箔与聚氯乙烯薄膜的层合，刨平的装饰板与木板的粘合，建筑用护墙镶板，聚氯乙烯地板瓷砖用的胶胎水泥以及鞋用、汽车用等。

氯丁胶乳胶粘剂的配方中一般使用5～15份氧化锌，2份防老剂。为了提高总固体含量，便于涂刷，可加入陶土或碳酸钙，为了增加粘着性可加入萜烯树脂和香豆酮茚树脂、松香树脂等。多元共聚的羧基氯丁胶乳还可以在室温下通过金属氧化物或反应性树脂进行交联，从而提高粘着强力和耐水性能。不同用途的氯丁胶乳胶粘剂配方举例如下。

1. 粘合铝箔与聚氯乙烯薄膜的氯丁胶乳胶粘剂配方

氯丁胶乳（Neoprene 601A）（干量）	100	硅酸钠	0.25
氧化锌	15	铬酸钾	适量
防老剂（非污染型）	2	消泡剂	适量
酪蛋白	15～25		

2. 建筑镶板用氯丁胶乳胶粘剂配方

氯丁胶乳（Neoprene 650）（干量）	100	防老剂（非污染型）	2
硅酸钠	0.25	萜烯酚醛树脂	60
硫黄	1	操作油	20
二苯基硫脲	2	高岭土	50
氧化锌	15	碱性酪蛋白	1

3. 接触型氯丁胶乳胶粘剂配方

氯丁胶乳（LDR-403）（干量）	100	萜烯树脂乳浊液	70

氧化锌	7～15	非离子表面活性剂	3～5
防老剂	2	增稠剂	0～10

4. 羧基氯丁胶乳压敏胶粘剂配方

氯丁胶乳（Neoprene 102）（干量）	100	50%烃树脂A-50（软化点45℃）	25
55%烃树脂Piccoonal A 400（软化点85℃）	30	防老剂	2

5. 氯丁胶乳与天然胶乳并用作布面胶鞋围条胶粘剂配方

氯丁胶乳(LDR-503)（干量）		50～70	氯丁橡胶(LDR-503)(干量)		50～70
甲组分	天然胶乳（干量）	50～30	甲组分	20%平平加"O"	0.6
	30%焦磷酸钠	1.5		甲醛	1.6(溶量)
乙组分	氧化锌	3	乙组分	萜烯树脂	1
	硫　黄	1		沉淀白炭黑	5
	促进剂CA	0.8		钛白粉	30～40
	促进剂D	0.8		酪　素	2
	防老剂2246	1		十二烷基硫酸钠	0.4
	210松香改性酚醛树脂	7		NF	1～1.5

将乙组分球磨制成分散体后与甲组分按比例混合使用。

（三）丁腈胶乳胶粘剂

丁腈胶乳具有很强的极性，它的耐油性比氯丁胶乳好得多，而且还有一定的耐热性能。作为胶粘剂主要用于织物加工、纸加工、塑料、石棉纸或铝箔的粘合。

丁腈胶乳与酪素、酚醛树脂、聚酯树脂以及松香衍生物等并用能制成多种粘着材料，丁腈胶乳配入大量的酪素后能作为聚氯乙烯薄膜与尼龙，人造丝或纸张的胶粘剂，或者作为聚氯乙烯糊液涂层的粘着材料，如果用羧基丁腈胶乳效果更好。丁腈胶乳中加入酚醛树脂能制得浸渍用的胶粘剂；加入聚酯树脂可制得用于铝箔、木材、皮革、钢铁等的自身胶粘剂，亦可粘合棉布与天然橡胶、毡呢与聚氯乙烯。低分子量的丁腈胶乳还能制成压敏胶粘剂，或者作为蜡纸、金属箔、透明纸等的涂胶材料。丁腈胶乳胶粘剂配方举例如下：

丁腈胶乳（Hycar 1562）（干量）	75	六亚甲基四胺	2
水溶性酚醛树脂	25	酪素	0.7

（四）丁苯胶乳胶粘剂

丁苯胶乳是产量最大、品种最多的合成胶乳。虽然作为胶粘剂并不理想，但它的价格便宜，耐老化性、耐热性、耐油性较好，所以也常常用作胶粘剂的基材。它在纸加工上用量最多，其次是塑料、织物加工、帘线浸渍和建筑行业。不同用途的丁苯胶乳胶粘剂配方举例如下。

1. 用于粘接织物与金属的丁苯胶乳胶粘剂

丁苯胶乳（总固体含量23～25%）（干量）	15	甲基纤维素	0.1
沥青	44	水	33
松香皂	1.4		

2. 粘合织物布料或织物与纸张、织物与皮革的丁苯胶乳胶粘剂

丁苯胶乳（干量）	100	促进剂	3
10%酪朊酸钾	2	稀释水	6
混合分散体（包括氧化锌2份，硫黄1份，防老剂1份）	4	增稠剂	适量

3. 粘合铝板与层合木板的羧基丁苯胶乳胶粘剂

羧基丁苯胶乳（总固体含量45%）（干量）	100	硫脲	5
甘油三缩甘油醚	3		

4. 耐热、耐油、耐压石棉密封垫圈用丁苯胶乳胶粘剂

丁苯胶乳（干量）	50	防老剂	1～2
丙烯酸乳液	50	石棉	300
胶体硫黄	3	高岭土	50
促进剂	2～4	着色剂	适量

（五）丁基胶乳胶粘剂

丁基胶乳是丁基橡胶以溶剂溶解后再经乳化制得。这种胶乳的橡胶分子不饱和键少，化学惰性高，机械稳定性也高，具有良好的耐寒、耐油、耐老化性和气密性。主要用于粘接各种织物和包装用胶粘剂。不同用途的丁基胶乳胶粘剂配方举例如下。

1. 粘接聚酰胺织物的丁基胶乳胶粘剂

丁基胶乳	29.6	氧化锌	0.3
间苯二酚	2.4	水	63.8
甲醛（37%溶液）	3.9		

配合顺序：先将间苯二酚溶于水，然后加入甲醛搅拌，再加入胶乳和氧化锌分散体，用10～20%氢氧化钠调节，使pH值达8.4，停放48～72小时后使用。

2. 用于纸与聚乙烯粘着的丁基胶乳胶粘剂

61～65%丁基胶乳	78.5	36%聚乙烯水分散体	10
15%聚丙烯酸钠分散体	1.5	消泡剂	0.2
40%石蜡水分散体	10		

（六）丁吡胶乳胶粘剂

丁吡胶乳是丁二烯、苯乙烯、乙烯基吡啶三元共聚胶乳。由于它的橡胶分子上含有极性很强的吡啶基，粘着性能很好。对人造丝和合成纤维的粘着力显著高于天然胶乳和其它合成胶乳。因此多用于帘线浸渍和粘接以尼龙、聚酯、人造丝等合成纤维作底材的橡胶制品。不同用途的丁吡胶乳胶粘剂配方举例如下。

1. 用于织物浸渍的丁吡胶乳胶粘剂

丁吡胶乳	10.68～11.24	环氧树脂	0.23～0.3
封端异氰酸酯	0.84～0.97	金属化合物	0.003～0.006
亚甲基双苯二异氰酸酯	0.57～0.71	水	适量
甲醛	0.46～0.53		

2. 用于橡胶与金属粘合的胶粘剂

羧基丁苯胶乳（Nipol LX 407）	140	硫醇基苯并噻唑	2
丁吡胶乳	50	异丙基黄原酸锌	2
马来酸化的氯丁二烯	10	水	50
甲基甲酮	10	甲苯	100
胶体硫黄	1		

除上述外，可用作胶粘剂的胶乳还有接枝聚合的甲基丙烯酸甲酯天然胶乳（即天甲胶乳），乙丙胶乳或甲基丙烯酸改性的乙丙胶乳等。它们的共同特点是对极性被粘物有较好的亲和性，所以多用于织物粘合。

二、人 造 革

人造革是一种很重要的皮革代用品。其主要品种有人造面革，人造麂皮、再生皮革、人

造毛皮。都是以胶乳作粘结材料或涂层制成的。

人造面革是以纸或织物为底材，表面涂胶，然后经装饰、压花而成。主要用于皮箱、皮包、书籍封面及皮鞋衬里。所用胶乳为一般配方的天然胶乳或合成胶乳或合成树脂乳液。

人造麂皮是以斜纹布为底衬，经双面涂胶而成。胶乳胶料要配入大量软化剂，以使其胶膜柔软，涂胶干燥后在表面撒涂隔离剂粉，再进行硫化。制造麂皮常用的配方如下：

天然胶乳（干量）	100	防老剂	1.0
硫黄	2.0	氧化锌	4.0
促进剂	0.3	硫化油膏（白油膏）	50

再生革是将废的皮屑加水磨成纤维浆，再加入配合胶乳（用量以干胶计算约为皮革纤维的20～25%），混合均匀后用明矾使胶乳絮凝。然后压片干燥，低温下硫化，再进行表面涂饰或压花。

人造毛皮是在不上浆和未着色的织物上涂上胶乳，然后用喷射、筛撒或静电植绒的方法将棉、毛、蚕丝或人造丝绒毛固定其上，再进行干燥、梳整、硫化而得。人造毛皮的配方举例如下：

	1#	2#	3#		1#	2#	3#
天然胶乳（干量）	100	100	100	促进剂M	0.5	0.5	—
硫　黄	3.0	2.0	—	促进剂TMTD	0.5	—	2.0
氧化锌	5.0	3.0	3.0	碳酸钙或陶土	100	—	25
酪　素	0.5	1.0	1.0				

基布上先涂一层1#或3#胶乳，干燥后再涂一层2#胶乳，乘它还湿润时就上绒毛。

三、胶乳水泥

胶乳水泥是将胶乳加入水泥、砂、珍珠岩、细石等混合制成的具有一定弹性的胶粘材料。它与普通水泥砂浆比较，具有强度高（尤其抗折强度）、韧性、耐磨性、隔热性、防水性好，能与钢板、旧水泥制品、玻璃、木材等粘合牢固，干燥后收缩小，有一定的耐化学腐蚀性等优点。

胶乳水泥除具有一般水泥砂浆的用途外，还可作船舶甲板敷料，地下工程的防水涂层，太阳能海水淡化装置中的密封材料，飞机跑道，港口码头的修补以及填缝材料等。

胶乳水泥的配方比较简单，一般在胶乳（天然胶乳或合成胶乳）中先加入一定量的稳定剂如酪素、平平加"O"等，使胶乳与水泥、砂石混合时不致因水泥的强碱性以及其它易使胶乳胶凝的物质如钙、镁离子等而使胶乳过早胶凝。另外可加入一些防老剂。也可在水泥中加入一些硅酸钠溶液，使其润湿水泥，这样也有利于胶乳和水泥混合，避免胶乳过早胶凝。天然胶乳水泥的配方举例如下。

1. 海水淡化工程用胶乳水泥配方

天然胶乳（干量）	12	防老剂DNP	0.50
酪素	0.96	600#硅酸盐水泥	100
硅酸钠	0.90	黄沙	100
防老剂MB	0.30	水	11

2. 轮船甲板敷料用胶乳水泥配方

天然胶乳（干量）	10	黄沙	100
酪素	0.8	珍珠岩	10
500*水泥	100	水	适量

现在还广泛使用氯丁胶乳作胶乳水泥的粘合材料，特别是阳离子氯丁胶乳，它与天然胶乳水泥比较，抗折强度和粘合强度都较高，耐候性、耐化学药品性亦较好，另外还具有不燃性和自熄性以及较好的气密性和抗透水性。阳离子氯丁胶乳的粒子带正电荷，与硅酸盐水泥很好掺和，所以配制时的稳定性好，施工操作也很方便。阳离子氯丁胶乳水泥除了具有一般水泥砂浆和天然胶乳水泥砂浆的用途外，特别适于作胶粘剂和密封填料。表2-4-19比较了阳离子氯丁胶乳水泥和天然胶乳水泥的性能。

表 2-4-19 阳离子氯丁胶乳水泥和天然胶乳水泥的性能比较

测试项目	阳离子氯丁胶乳水泥	天然胶乳水泥	测试项目	阳离子氯丁胶乳水泥	天然胶乳水泥
抗压强度,MPa(kgf/cm²)	24.6(251)	16.7(170)	抗渗透性,MPa(kgf/cm²)	≥0.5(5)	≥0.5(5)
抗折强度,MPa(kgf/cm²)	6.93(70.7)	5.34(54.5)	耐油、耐酸碱性	优	好
粘合强度,MPa(kgf/cm²)	1.61(16.4)	0.77(7.9)			

注：阳离子氯丁胶乳和天然胶乳水泥的含胶量均为12（干量），泥沙比为1:2。

阳离子胶乳水泥配方举例如下：

阳离子氯丁胶乳（干量）	12	沙	100
表面活性剂1631	0.5	水	适量
500*硅酸盐水泥	100		

在胶乳水泥中还可加入乳化沥青，以改善其耐水性能。加有乳化沥青的胶乳水泥的制备方法是先将乳化沥青与胶乳混合均匀，并加入防老剂分散体，再将硅酸钠稀溶液加入水泥中，使其均匀润湿。然后将润湿了的水泥加入胶乳沥青混合物中，搅拌至均匀为止。若需快速胶凝，则可在天然胶乳中加入少量的硅氟化钠。

胶乳水泥配制好后应立即使用，存放时间不得超过1.5小时。施工方法基本与一般水泥砂浆相同，但要注意涂抹完毕后不能再用抹刀接触，因为此时胶乳已开始胶凝，再涂抹就会破坏胶凝结构，造成不良后果。胶乳水泥一般不需淋水养护，因为其表面会自然形成一层膜，防止水分过快的蒸发。

四、毛 毡 垫

毛毡垫是用动物纤维（如猪毛、马毛等）、植物纤维、合成纤维等用胶乳粘合而成的一种衬垫材料。它具有一定的弹性，密度小，尺寸稳定性好，成本低廉，可以代替金属弹簧座垫和胶乳海绵坐垫、靠垫、床垫等。工业上还用作空气过滤材料，建筑上用作隔音、绝热、吸震材料，机器仪表行业用作贵重机器或仪表的包装衬垫材料。以椰棕垫为例，其生产工艺流程如下：

椰棕→选棕→制绳→垫处理→切断→松绳→铺棕→喷胶乳→干燥→硫化。

（1）选棕　一般选用细长纤维并把细毛、棕皮、灰尘去掉。

（2）制绳　椰棕纤维是直的，无弹性，所以最好将其编成绳，然后用蒸汽或化学方法

进行处理，使其成卷曲状态，以增加制品的弹性。

（3）铺棕喷胶　在模型上逐层铺上椰棕，每铺一层喷一层胶乳直至达到要求的厚度为止。所用胶乳可为一般配方的天然胶乳或合成胶乳。硫黄用量稍高一些（尤其动物纤维垫，因为部分硫黄会与兽毛结合）。可以加入蜜胺甲醛树脂之类的水溶性热固性树脂，来提高制品的压缩模数，加入润湿剂来改善纤维的润湿性，加入矿物填料来降低成本，但填充剂的加入会影响制品的压缩永久变形和耐水性、抗撕裂性，也给喷涂带来麻烦，所以不宜过多的加入。椰棕还可用有机磷阻燃剂处理，来提高制品的阻燃性。另外要求配合胶乳具有较好的稳定性，以适应喷涂操作。下面列举几个毛纂垫胶乳配方。

① 天然胶乳毛纂垫配方

	动物纤维	植物纤维		动物纤维	植物纤维
天然胶乳（干量）	100	100	促进剂EZ	1.0	1.0
稳定性	1.0	1.0	促进剂M	1.5	1.5
氢氧化钾	适量	适量	硫黄	4.0	2.5
防老剂DNP	1.5	1.5	氧化锌	5	2.5

（配合胶乳的总固体含量用软水调节到50～55%范围）

干燥温度：60～70℃

硫化条件：热空气100℃×30min或用高速循环的热空气140℃×5min

② 丁苯胶乳毛纂垫配方

丁苯胶乳（干量）	100	氧化锌	5
二甲基油酸酯	1.5	硫黄	3
二甲基酪素氨溶液	1.5	促进剂TMTD	1.5
防老剂	1	促进剂EZ	1

硫化条件：130℃×20～30min

③ 氯丁胶乳毛纂垫配方

氯丁胶乳（干量）	100	防老剂	1
烷基磺酸钠	0.5	陶土	10
氧化锌	15	促进剂TP	4
硫黄	0.75		

硫化条件：120℃×20～30min

④ 羧基丁腈胶乳毛纂垫配方

羧基丁腈胶乳（总固体含量45%）（干量）	100	胶体硫黄	1.0
烷基磺酸钠	2.0	促进剂EZ	0.9
氧化锌	5.0	促进剂ZPD	0.6

五、胶 乳 纸 张

作为纸张涂层是胶乳在非纯胶制品中应用的主要领域之一。无论是书写纸、印刷纸、防水纸、卡片纸、浮标纸和工业上使用的垫固材料和砂纸基纸等都可以用胶乳处理。经过胶乳处理的纸具有优异的柔软性、耐折性、抗纂裂性和耐水性及光泽性，并能提高书写和印刷质量，节省油墨。胶乳纸垫圈耐高压、密封效果比橡胶垫圈或石棉垫圈好。胶乳砂纸基纸代替桐油基纸，不仅能提高砂纸使用寿命，而且还改善了砂纸的耐折性。

胶乳纸的制造方法，按施用胶乳的方式大致可分为打浆法、浸渍法、涂布法。

（一）打浆法

是指在纸张形成之前，纸纤维浆料仍处在分散状态下，将胶乳加到打浆机内或加到已经转移到贮浆池的纸浆中，当胶乳与纸浆充分混合后，再使胶乳固定于纸纤维上的方法。在胶乳加入纸张之前，先在纸浆中加入占干胶含量5～10%的稳定剂NF，然后加入总固体含量稀释到10%左右的胶乳，最后加入过量的明矾（2～5%），利用明矾中的多价金属阳离子（Al^{3+}）使胶乳胶凝。当纸浆由淡乳状逐渐变为透明时，说明胶乳粒子已凝固于纸张纤维的表面，就可用通常的抄纸法制得胶乳纸。在胶乳中也可加入热敏化剂，使胶乳受热在纤维中凝固。胶乳用量（以干胶计算）为掺和了胶乳的纸浆重量的3～12%左右，特殊制品可高达50%。打浆法操作简单，应用广泛，可以制得优质的包装纸、纸板、垫圈纸、鞋垫纸及廉价皮箱纸等。但也有缺点，就是胶乳在凝固过程中不一定为纤维所吸附，胶乳粒子之间也会互相凝聚，结果在纸固上留下肉眼可见的凝固物污点。为此可在纸浆中预先加入阳性胶体蜜胺树脂，使之为纸纤维表固所吸附，然后加入胶乳，这样阴离子胶乳就容易在纸纤维上均匀胶凝，最后再加明矾凝固剂使胶乳完全凝固。也可以用阳性胶乳使之在带阴性的纸浆中自然胶凝附着。这样胶乳粒子之间的凝聚现象就很少，并能很好固定于纸纤维上，但胶乳和纸浆的浓度要调稀，且自然胶凝的时间也较长。

打浆法常用的胶乳有天然胶乳、氯丁胶乳、丁苯胶乳、丁腈胶乳和羧基丁腈胶乳。丙烯酸类树脂乳液和乙酸乙烯乳液也可用于打浆法处理纸张。

（二）浸渍法

利用浸渍操作将胶乳渗入纸中的方法。此法比打浆法用得广。浸渍法又分湿纸浸渍和干纸浸渍两种。前者是纸张形成后还处于润湿状态即进行浸胶处理；后者是待纸张形成并干燥后再行浸胶。后者工艺操作简单，易于掌握，所以比较常用。干纸浸渍法装置如图2-4-7。

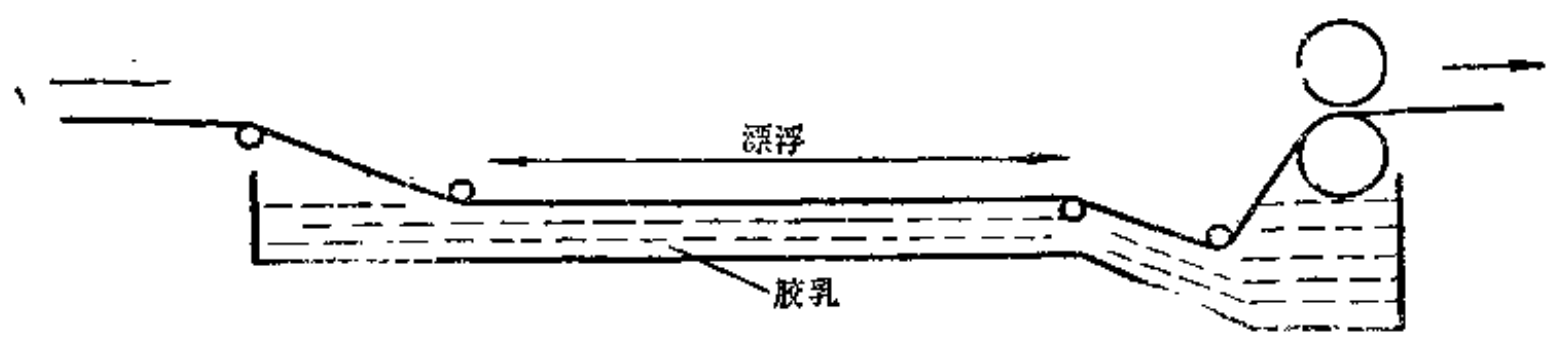


图 2-4-7 干纸浸渍法装置

浸渍法用的胶乳有天然胶乳和合成胶乳。合成胶乳粒子小，稳定性高，渗透力强以及其它特性如丁苯胶乳价格便宜，丁腈胶乳能赋予耐油性和机械性，氯丁胶乳有很好的干燥润湿强度、耐油、耐热、耐水性亦好等优点，所以广泛应用于纸张处理。但是，近年来使用最多的还是合成树脂乳液，其中又以丙烯酸类树脂乳液为主。

纸张浸液用胶乳都要加入润湿剂，以增加胶乳的渗透能力。胶乳的总固体含量一般在10～25%范围。纸张用浸渍胶乳的配方见表2-4-20。浸渍时，纸经导辊进入胶乳，然后通过挤压辊除去多余的胶乳，再进入干燥室干燥，必要时可压花，最后经过硫化而得产品。

浸渍胶乳纸的干燥强度、伸长率、湿润时的伸长率、耐折强度比打浆法胶乳纸好，但是润湿强度、撕裂强度较差，硬度也较小。浸渍胶乳纸用途相当广，主要用于宣传画、地图用印刷纸、油脂性包装纸、耐水耐药性滤纸、瓷砖背纸、壁纸、砂纸的基纸、纸带、垫圈、衬

表 2-4-20 纸张用浸渍胶乳的配方

原材料名称	1#	2#	3#	4#
天然胶乳（干量）	100			
丁苯胶乳（干量）		100		
氯丁胶乳（干量）			100	
丁腈胶乳（干量）				100
硫　黄	1.0	1.0	—	2.5
氧化锌	1.0	2.0	7.5	1.0
超速促进剂	0.5～1.0	0.75～1.25	—	—
防老剂	1	1	2～2.5	3.0
氨基乙酸	—	—	0.5	—
铵　盐	—	—	1～3	—
稳定剂	0.5	0.25～0.5	1～2	—

垫、印刷硬板纸、鞋中底、皮包类衬里、仿革基纸等。

（三）涂布法

是使用胶乳涂覆于成纸的表面以改善纸张性能的方法。纸张经涂胶后可以改善平滑度、光泽度、白色度、手感性能、表面强度及商品价值，同时提高了纸的印刷适应性、吸收油墨均匀性等。此法主要用于生产较厚的铜板纸、卡片纸等。

涂布法用的胶乳主要是合成胶乳，其中以丁苯胶乳、丁腈胶乳为主。丁苯胶乳具有非常细的颗粒，机械稳定性好，耐碱性、耐水性亦好，能生成强韧的膜，所以制得的纸张平滑美观。此外丁苯胶乳对酪素，淀粉、聚乙烯醇有很好的混合性，对各种涂纸装置也有很好的适应性。其缺点是耐光性差。作为涂纸用的丁苯胶乳其丁二烯含量在30～50%范围。经羧基改性的丁苯胶乳性能更好。丁腈胶乳可以单独或与酪素、淀粉混合使用。涂胶结合力为单用酪素的1.25倍，涂胶纸还具有较好的耐折性、柔软性，印刷适应性、耐油耐溶剂性特别好。此外羧基聚乙酸乙烯乳液、乙烯-乙酸乙烯共聚乳液、丙烯酸类乳液也可用于涂纸。

将胶乳涂覆于纸张的方法有两种，一种是在抄纸机上进行涂纸，另一种是用专门的涂纸机涂纸，如计量刀涂纸机、移液上浆辊涂纸机、气刀涂纸机、刮刀涂纸机、施工压缩涂纸机等。纸张经涂胶后，经过干燥、压花，最后再进行压光整理。

纸涂布胶乳的配方举例如下。

1. 丁苯胶乳涂纸配方

	印刷辊涂纸	气刀涂纸		印刷辊涂纸	气刀涂纸
白土(中粒)(涂纸用)	75	55	丁苯胶乳（Dow Latex 630）	3	7
白土(细粒)(涂纸用)	15	15	消泡剂	适量	适量
沉淀碳酸钙	10	30	促进剂	适量	适量
颜料分散体	适量	适量	总固体含量，%	60	40
酪素	—	13	涂胶量，g/令	1400～6400	5500～7000
淀粉	11	—	涂纸种类	凸版用印刷纸	胶版光亮纸

2. 丁腈胶乳涂纸配方

颜料	100
酪素（用氨或苛性钠溶解）	7
丁腈胶乳（Hycar 1552）	8

六、不 织 布

不织布又名无纺织布。它是利用纺织的下料碎棉纤维、毛纤维以及合成纤维做成不规则的网状体以胶粘剂固定成布状材料的总称。所用胶粘剂以胶乳型应用最广。

不织布的生产方法比纺织布简单，且可利用纺织物的废料和其它不适宜于纺织的合成纤维。它价格低廉，易保管，重量轻，富有弹性，不变形，不变色，且裁断部分无绽线，可以从不同角度进行裁剪，从而简化了裁剪工艺，改善了裁剪的合理性，因此用途非常广泛。其制品种类达400～500种，日常用品如服装衬垫、占布、地毯基布、毛巾、尿布等；医疗卫生用品如手术衣、病人衣、口罩、卫生带等；工业材料如过滤布、包装布、人造革或合成革的底材等。现在不织布向着随用即弃的制品方向发展。

不织布的制造过程包括纤维的梳整、成网、固定、干燥等。一般多用机械或气流成网。固定所用的胶粘剂开始以天然胶乳为主，其后逐渐被各种合成胶乳和合成树脂乳液取代。天然胶乳对极性小的纤维粘着性尚可，硫化后不织布柔软且富有弹性，但其耐溶剂性差，耐干洗性有限，耐热、耐光性也较差。丁苯胶乳价格便宜，种类多，可根据不织布的用途要求进行选用，而且其粘性可在较宽范围内调整，适于各种不同纤维的粘合，硫化后制品经久耐用，并能提高耐洗性，若加入10份（每100份胶乳干量）的蜜胺甲醛树脂可改善与极性较大的合成纤维的粘着性。丁腈胶乳特别适于和极性纤维的粘合，它具有耐干洗性（耐溶剂性），基本上能满足不织布胶粘剂的要求，是比较理想的胶种。丁腈胶乳还可以和聚氯乙烯乳液并用(NBP/PVC=80/20)，可使胶粘剂变硬和改善纤维在干燥前或干燥后的拉伸强度，还可根据不织布的用途进行硫化或不硫化，硫化可改善其粘着力和耐光、耐热老化性能。氯丁胶乳也可作为不织布胶粘剂，它具有一定的弹性，手感也好，用来粘合聚酯和聚酰胺纤维，其拉伸强度高于丁苯胶乳和丁腈胶乳，但它对热和光的不褪色性较差。此外聚乙酸乙烯乳液、聚氯乙烯乳液、丙烯酸类乳液以及改性的羧基丁苯、羧基丁腈胶乳、羧基甲基丙烯酸甲酯和丁二烯共聚胶乳等都可作为不织布胶粘剂。表2-4-21列举了各种胶乳或乳液对不织布性能的影响。

表 2-4-21 各种胶乳或乳液对不织布性能的影响

胶乳种类	弹性	热熔接性	柔软性	耐洗性	干洗性	不褪色性	
						热	光
丁苯胶乳	优	差	优	良	可以	可以	可以
丁腈胶乳	优	良	优	优	优	可以	可以
天然胶乳	优	差	优	良	可以	可以	可以
氯丁胶乳	优	差	优	优	可以	差	差
聚乙酸乙烯乳液	差	可以	差	差	良	优	优
聚氯乙烯乳液	差	优	可以	良	良	可以	优
丙烯酸类乳液	可以	差	良	良	良	优	优

成网的纤维经胶粘剂粘合固定以后，必须进行干燥。干燥的方法主要是通过红外线照射或热风干燥鼓干燥。若胶粘剂中加有硫化剂则需进行硫化热处理。

不织布制成后还需根据各种用途要求进行加工整理，以得到各种不同特征的成品，如通过抛光、打眼、压花、起毛、植绒等，以改善外观和手感性，通过水洗除去残余杂质或臭味或通过硅油、表面活性剂处理赋予柔软性、耐水性，以及进行防霉、防燃的化学处理等。

不织布用胶乳胶粘剂配方举例如下。

1. 天然胶乳胶粘剂配方

离心浓缩天然胶乳（干量）	100	二硫代氨基甲酸锌	1.5
油酰基对甲氧基苯磺酸钠	0.5	硫醇基苯并噻唑锌	0.7
硫黄	2	防老剂425	1
氧化锌	5	软水	适量

硫化条件：120℃×3～8min

2. 丁苯胶乳胶粘剂配方

丁苯胶乳（Hycar 2570X_5)(干量)	70	Sumitex ACX（固化触媒）	1
丁二烯-甲基丙烯酸共聚胶乳(Butakon M-508)(干量)	30	氧化锌	5
非离子型表面活性剂HS 210	3	硫酸锌	4
聚乙烯甲基醚	9	总固体物含量，%	17.2
Sumitex M-3（水溶性密胺甲醛树脂）	10	胶凝温度，℃	45～47

3. 丁腈胶乳胶粘剂配方

丁腈胶乳（高丙烯腈含量，羧基改性，总固体含量为40%）		100	
氧化锌	9	平平加"O"	1.0
密胺甲醛缩合物	5	总固体含量（用软水调节），%	10～20
硫酸铵	0.5		

4. 氯丁胶乳胶粘剂配方

A	氯丁胶乳(Neoprene 400,总固体含量50%)(干量)	100	B	平平加"O"	2
	氧化锌	5		硫酸铵	1
	防老剂2246	2		硅酮抗泡剂	0.3
	平平加"O"	2		总固体含量,%	44
	聚乙烯甲基醚	1			

注：使用时，将A，B二组分混合，胶凝温度可通过调节A，B的比例和配合胶乳的总固体含量进行调整。

七、胶乳沥青

胶乳沥青就是用胶乳改性后的沥青。改性后的沥青强韧性增加，弹性增大，软化点上升，渗透性下降，延展性、粘结性提高，流动性下降。一般认为改性是胶乳中橡胶成分被沥青溶胀或部分溶解，从而把橡胶的特性带给了沥青。所以用于改性的橡胶材料在沥青中应该部分溶胀，部分溶解，不满足这个条件的橡胶就不适合于改性沥青。天然胶乳、丁苯胶乳、氯丁胶乳可用于沥青改性，而丁腈胶乳则不适于沥青改性。另外胶乳沥青的特性也与沥青的质量有关，特别与沥青中芳烃的含量有关。芳烃含量高的沥青即使在常温下也会溶解丁苯橡胶，形成胶溶液，但这种沥青机械性能较差。氯丁胶乳改性的沥青耐老化性能明显优于天然胶乳和丁苯胶乳改性的沥青。

胶乳和沥青混合需在加热搅拌下进行。先将沥青加热至熔化，然后在搅拌下加入胶乳。胶乳的加入量根据胶乳沥青的用途来决定，一般掺用1～5%左右。胶乳中可不加配合剂，但可加入一些树脂以提高粘着性。胶乳沥青的熬制温度约150℃（不得超过200℃），熬制时间约1小时。由于加热过程胶乳中的水汽化，因此会不断起泡，所以混合容器应尽可能大些。

胶乳沥青主要用于路沥处理、修补，或作防水密封剂，适于容器密封和水库、水坝、水

闸、下水道、隧洞、矿井、地下工程、军事设施的防水密封以及屋顶防水密封等。

八、胶乳胶布

胶乳胶布制造工艺简单，设备投资小，重量轻，质地柔软。常用作防水胶布和帐篷等。

胶乳胶布多采用刮胶法生产。主要工序为：胶乳配合→刮胶（布料先涂湿润剂）→干燥→刮胶→干燥（刮胶和干燥可反复几次，直至达到要求的厚度为止）→硫化→表面处理→清洗→干燥。

天然胶乳和氯丁胶乳是胶乳胶布常用的原材料。氯丁胶乳胶布在耐油、耐酸碱、耐老化性能方面均优于天然胶乳胶布和天然橡胶干胶胶布。但氯丁胶乳胶布在使用期间有变色倾向，所以多制成棕色。

胶乳胶布配方举例如下。

1. 天然胶乳雨衣配方

天然胶乳（干量）	100	石蜡	0.4
硫黄	1.5	填充料	5.0
氧化锌	0.5	总固体含量，%	59～60
促进剂TMTD	1.2	氨含量，%	0.5以下
防老剂D	1.5	涂胶厚度，mm	0.5～0.52
酪素	0.4	刮胶次数，次	18～24
氢氧化钾	0.2	干燥温度，℃	40～50℃

2. 通用型氯丁胶乳防雨胶布配方

氯丁胶乳（Neopnene 571)(干量)	100	硬质陶土	0～10
氧化锌	15	增稠剂	适量
促进剂TETD	1～2	烷基磺酸钠	1～2
促进剂TP	1～2	颜料	适量
4,4′-硫代双（6-叔丁基间甲酚）	2	总固体含量，%	48.7

九、胶乳涂料

胶乳涂料比普通的溶剂涂料具有许多优点，如不需使用溶剂，毒性小，不污染环境，生产、应用和运输过程均无火灾的危险，涂膜具有较好的弹性和屈挠性，有一定的耐水性、耐老化性，可以涂覆在潮湿的表面、粉化或老化的漆膜上。它可以作为石料、混凝土、灰渣板、木板以及金属表面的涂层，最大的用途是作为建筑物室内外壁的涂料。具有特殊性能的合成胶乳涂料还用于密封防腐蚀防渗涂层。

天然胶乳、丁苯胶乳、聚硫胶乳、氯丁胶乳、顺丁胶乳等都可作为涂料的基材。近年来使用最多的是丁苯胶乳和聚乙酸乙烯乳液、丙烯酸类乳液。

胶乳涂料的配方举例如下。

1. 一般的天然胶乳涂料配方

	1#	2#		1#	2#
天然胶乳（干量）	100	100	亚麻仁油	5	3
酪素	8	5	水	100	22
颜料	70	40			

2. 丁苯胶乳室内墙壁涂料配方

丁苯胶乳(苯乙烯含量60%，总固体含量50%)(干量)	100	五氯酚钠	2.0

锌钡白	300	油酸羧基乙胺	3.0
二氧化钛	50	松油	1.5
瓷土	150	磷酸三丁酯	5.0
甲基纤维素	7.0	润湿剂	5.0

3. 氯丁胶乳管道涂层配方

氯丁胶乳 (Neoprene 824-A或400)(干量)	100	陶土	50～100
氧化锌	2.5～5	烷基磺酸钠	1
防老剂D	2	非离子型表面活性剂	1
氯化石蜡	30～60	氢氧化钠	适量
三氧化锑	0～12	增粘剂	适量

4. 聚硫胶乳耐油涂料

聚硫胶乳（干量）	70	酪素	1～2
偏氯乙烯与丙烯酸共聚乳液	30		

十、地毯背衬

在地毯工业，愈来愈广泛地使用胶乳作背衬材料。消耗胶乳的量已居非纯胶制品中的首位。

地毯用胶乳代替过去常使用的淀粉、动物胶、天然树脂等做背涂浆料后，大大提高了绒毛束与基布的固着性及纤维间的粘着性，减少了绒头的梭口，从而提高了地毯的使用寿命，提高了毯边的不擦散性，使地毯可以按照需要的尺寸任意切割，毯边不需再进行粘着处理，同时使地毯具有柔韧而舒服的手感，尺寸稳定，耐水、防潮、耐磨，耐髒，耐折皱，特别是海绵背涂或海维底垫地毯的是底感更好，不打滑，吸音，隔热，受潮后快干。另外用胶乳作背涂浆料后，可采用较松散的织物结构，使地毯成本下降。

应用胶乳作背涂的地毯有三种类型：机织地毯、栽绒地毯、泡沫胶乳海绵作底垫或背涂的地毯。地毯背面上胶有辊筒浸涂、刮涂和喷涂三种方法，其中辊筒浸涂法应用最普遍。图2-4-8是机织地毯辊筒浸涂法上胶的设备及工艺流程示意图。

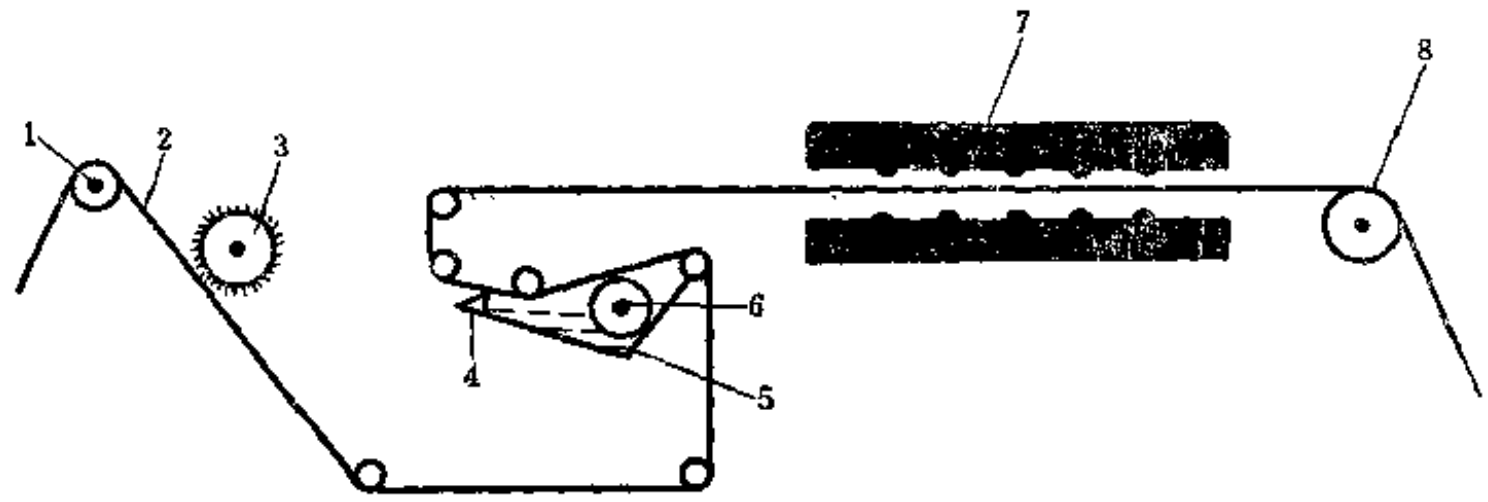


图 2-4-8 机织地毯辊筒浸涂法上胶设备及工艺流程示意图

1—张力辊筒；2—地毯坯；3—背刷辊；4—涂胶刀；5—胶乳；6—浸涂胶辊筒；7—热空气干燥室；8—后牵引辊筒

地毯背面涂胶胶乳的配方比较简单，但对配合胶乳的要求较高：①总固体含量尽可能高，且要固定；②粘度一致，触变性小；③不易起泡，以免涂布时泡沫破裂造成凹陷；④表面张力应足够低，才能浸润背材并渗入绒毛束中使之粘着固定，但也应防止毛细现象出现；⑤要有足够高的机械稳定性，以承受运输、泵送等过程的剪切作用及良好的加工性能。所以

一般要求胶乳配合之后要检测总固体含量、粘度、pH值、机械稳定性等。

天然胶乳、合成胶乳和合成树脂乳液大多适用于地毯背衬涂胶。一般多使用丁苯胶乳（特别是羧基丁苯胶乳）、丙烯酸类乳液，聚乙酸乙烯乳液。为了降低成本，可加入大量填充剂如碳酸钙、陶土等，用量可达400～700份（以胶乳100干量计）。为了控制渗透程度，可加入增稠剂如淀粉、淀粉衍生物、纤维素衍生物等。

羧基丁苯胶乳是最广泛用于地毯背面上胶的胶乳，它具有良好的物理性能（无论硫化还是不硫化），拉伸强度高，耐老化，粘着力高，具有碱增稠性，胶乳的机械稳定性、化学稳定性、冻结稳定性也高，可加入大量填充剂，由于它自身可发生交联反应，无需使用硫黄和促进剂，但在要求耐洗性高的场合，可用氧化锌作硫化剂。

地毯背面涂胶胶乳配方举例如下。

1．机织地毯背涂胶乳配方

	1#	2#		1#	2#
天然胶乳（氢氧化钾保存，总固体含量75%，蒸浓胶乳）（干量）	100	—	促进剂EZ	1	—
			防老剂DNP	1	—
羧基丁苯胶乳（苯乙烯含量50%，总固体含量48%，高门尼粘度(干量)	—	100	轻质碳酸钙	200	400
			动物胶粉粒	200	—
氧化锌	1	—	可溶于冷水的淀粉	—	40
硫黄	1	—	聚丙烯酸钠	—	2

2．栽绒地毯用羧基丁苯胶乳配方（麻布贴合用）

羧基丁苯胶乳● (Lotol 7980)（干量）	100	聚丙烯酸钠（增稠剂）	0.7
重质碳酸钙	200	总固体含量，%	67
聚烃硅氧乳液（消泡剂）	0.1	粘度，Pa·s（4#转子，12r/min）	14

用胶乳海绵作背涂或底垫在地毯工业上的应用进展很快。前者是把泡沫胶乳直接涂在地毯的背面，其绒头上可用或不用胶乳预涂层；后者则是把泡沫胶乳涂在粗麻布上再贴到地毯背面。海绵背衬使用最普遍的是天然胶乳、高固体含量的丁苯胶乳、羧基丁苯胶乳（可单用或并用）。配方中包括起泡剂、硫化剂、防老剂、增稠剂以及大量的填充剂如碳酸钙或陶土（用量可高达250份）。要求耐燃性的可加入水合氧化铝、三氧化锑、氯化石蜡及含磷化合物等，要求有抗静电性的可加入炭黑或导电纤维材料。泡沫胶乳有两种胶凝方法：一种是热敏化法，一种是自胶凝法。前者在胶乳中加入乙酸铵等热敏性胶凝剂，使泡沫胶乳受热到一定温度后胶凝。后者在胶乳中不需加胶凝剂，让其在干燥硫化过程中自己胶凝，这种工艺比较简单，克服了胶乳因热敏化面带来的一些麻烦，而且能提高海绵的压缩模数，但要慎重选用泡沫稳定剂，以使泡沫胶乳在干燥硫化过程中保持其泡沫结构而不塌泡。

胶乳普遍采用连续打泡机打泡。配合好的胶乳由泵送入打泡机内，与空气混匀。打泡倍数需视背衬厚度及规定上胶量而定。用刮涂法将泡沫胶乳涂布于地毯坯上，然后在红外灯或其它加热器下通过，进行表面预胶凝，再利用蒸汽或热空气等加热保持一定的温度，进行干燥和硫化，胶乳海绵涂布的设备及工艺流程示意如图2-4-9。

地毯胶乳海绵背涂配方举例如下

1．天然胶乳海绵配方

● 原料胶乳中先加有稳定剂、防老剂，防腐剂等。

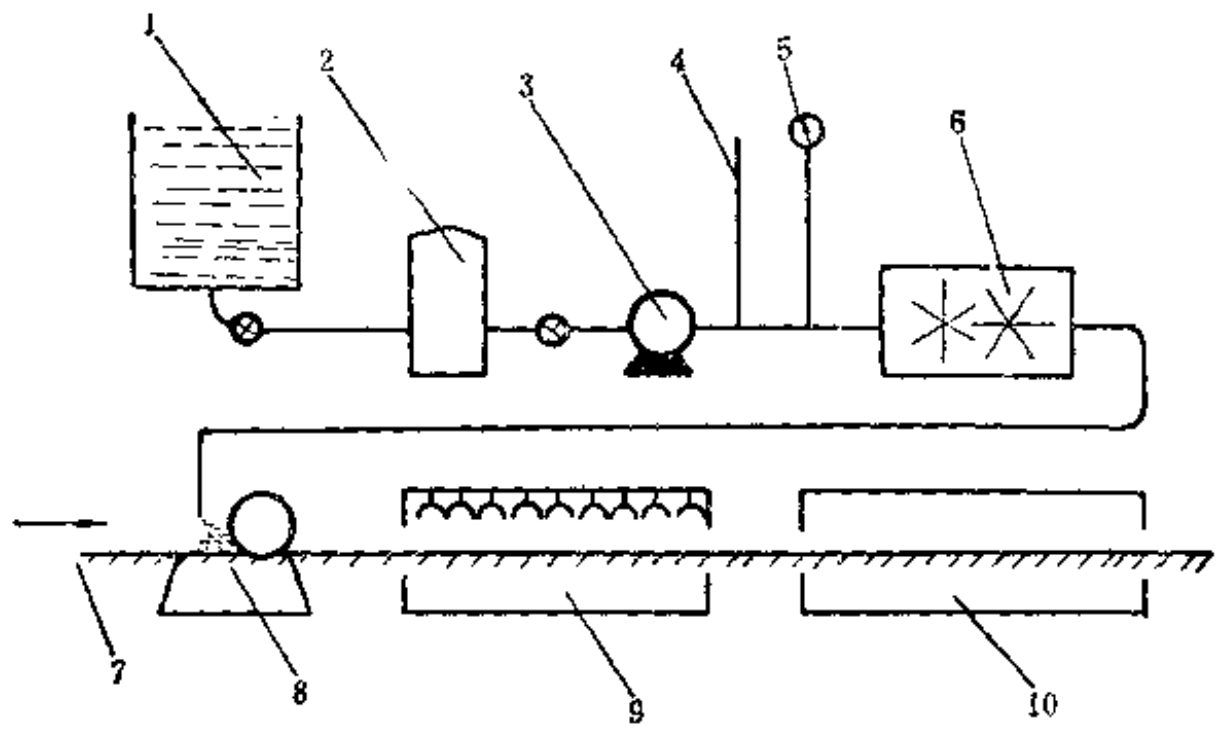


图 2-4-9 胶乳海绵涂布的设备及工艺流程示意图

1—配合胶乳贮槽；2—过滤器；3—输胶泵；4—空气进口；5—压力表；6—打泡机；7—地毯；8—工作台；9—红外胶凝加热器；10—干燥及硫化装置

		胶凝体系	非胶凝体系		
低氨天然胶乳（干量）	—	100	促进剂MZ	1.0	1.5
高氨天然胶乳（干量）	100	—	促进剂EZ	1.0	1.5
油酸钾	4	0.5	氧化锌	2.5	3.0
十八烷基磺化琥珀酸钠	—	12.0	防老剂	1.5	3.0
平平加 "O"	—	1.0	填充剂	50	100～200
十二烷基硫酸钠	—	1.0	乙酸铵	2.5	—
焦磷酸钠	—	1.0	聚丙烯酸钠	适量	适量
硫黄	2.5	2.25			

2. 高固体丁苯胶乳海绵配方

丁苯胶乳（总固体含量69%）（干量）	62.0	促进剂M	1.5
天然胶乳（干量）	30.0	促进剂EZ	1.5
高苯乙烯树脂乳液（干量）	8.0	粘土（填充剂）	100
油酸钾	3.0	氧化锌	4.0
防老剂	1.5	硫黄	2.5
三乙基三亚甲基三胺（二次胶凝剂）	1.0	乙酸铵	1.2～1.5
四焦磷酸钠	0.5		

（黄梅兰）

主 要 参 考 文 献

〔1〕 R.J.诺勃耳著，顾之翰等译，《胶乳工业》，化学工业出版社，1958年。
〔2〕 山东化工学院橡胶工艺教研组编译，《丁腈橡胶加工和应用》，石油化学工业出版社，1978年。
〔3〕 御田兼成著，刘登祥译，《氯丁橡胶加工技术》，化学工业出版社，1980年。
〔4〕 化学工业部乳胶工业研究所，胶乳工业，1974～1985期刊。
〔5〕 北京橡胶制品研究所，橡塑工业原材料国内外技术条件，上册，1981年。
〔6〕 石油化学工业部科学技术情报所，国外橡胶工业生产技术资料，第一辑，1977年。
〔7〕 冲仓元治，《高分子ラテックス整用し·る浸渍加工技术の实际》ポリマーダイジェスト 1984～1985年。

第五章　胶乳制品物理机械性能试验

胶乳制品的物理机械性能既依赖于材料的选择及其工艺过程，又取决于试验手段。后者如试验仪器的性能与精度、操作技术及试验条件、试样的几何尺寸、试验数据的处理方法等。因此，一定的测试手段总是与上述各因素联系在一起的。也只有这样，才能使试验结果得到合理的解释。

胶乳制品物理机械性能试验方法大多与干胶制品的试验方法相同。就我国情况来说，70年代初期以前，基本沿用橡胶制品试验方法。行业内虽有一些独特的检测手段，但也很不统一。到70年代中后期才逐步建立了部分胶乳制品的试验方法（部颁标准和国家标准）。标准对试验结果的处理往往比较简单，大多用算术平均值或中位值表示。众所周知，在试验科学中，对试验数据的处理常常比试验本身还要复杂。这当然也要根据实际需要而定。但是，为使试验结果更能反映实际情况，在胶乳制品物理机械性能试验中，当试验数据较多时，建议附加报告，说明测试数据波动的标准误差。

本章只介绍部分胶乳制品的通用试验方法，并根据实践经验简要地谈谈影响各试验结果的因素，以便在选择试验条件时或操作中引起注意。凡是与干胶制品大致相同的试验方法不再赘述。

第一节　胶乳制品拉伸性能试验

一、一般要求

胶乳制品拉伸性能试验是衡量胶乳制品力学性能的一种重要的测试手段。试验一般包括测定拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率、扯断永久变形和定伸永久变形等项目。胶乳制品的拉伸性能试验与橡胶制品的拉伸性能试验大体相同。但是，由于胶乳制品是直接由胶乳制取，且多为薄膜制品，在使用时也多处于伸张状态或变形疲劳状态，有些制品还要经受多次蒸煮消毒等。因此，有其独特的测试方法和测试要求。

1．试验仪器

胶乳制品的厚度一般在0.5mm以下，所以其扯断负荷一般比干胶制品低。为保证测试结果准确，测试仪器和量具的精度一般较高。多数采用低负荷拉力试验机，其测量范围一般是0～5kgf，也有0～10kgf或0～3kgf或更小范围的。试验机外形如图2-5-1所示。试验中，特别强调采用没有惯性和摩擦、能把握住迅速变化的负荷的电子式拉力试验机，如图2-5-2所示。对于厚度在0.1mm以下的制品，其厚度必须用千分之一毫米的厚度计测量。

2．试样

试样一般直接从成品中裁取，对其厚度不作任何机械加工。试样多为哑铃状。也可根据制品的特点或测试项目要求采用环状或其它形状的试样。如气球、避孕套等的某些测试项目，需采用环状试样作试验。

在胶乳制品的物理试验中，代表同一产品性能的试样数量要求较多。作为拉伸强度试验的

试样，一般不少于5个，特薄制品甚至用25个；作为拉伸弹性变形试验的试样，一般不少于

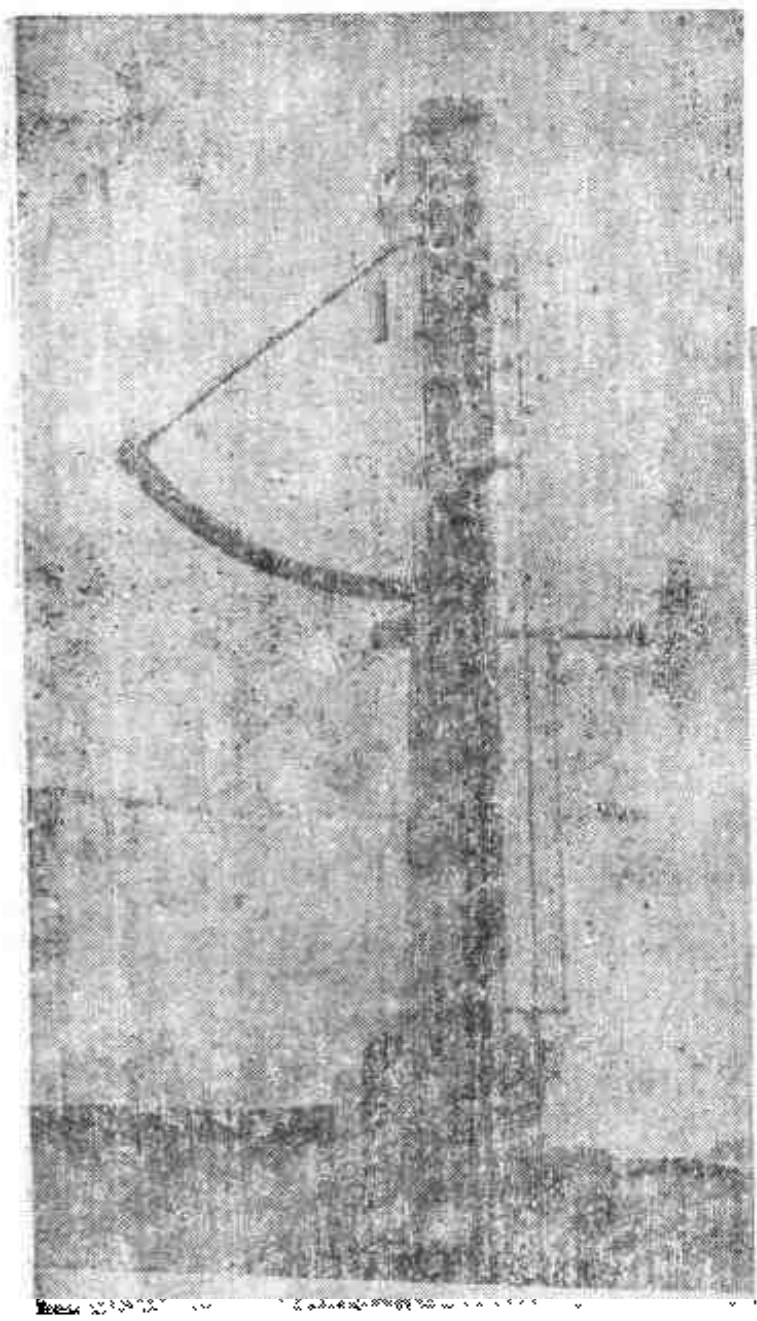


图 2-5-1 低负荷拉力试验机外形

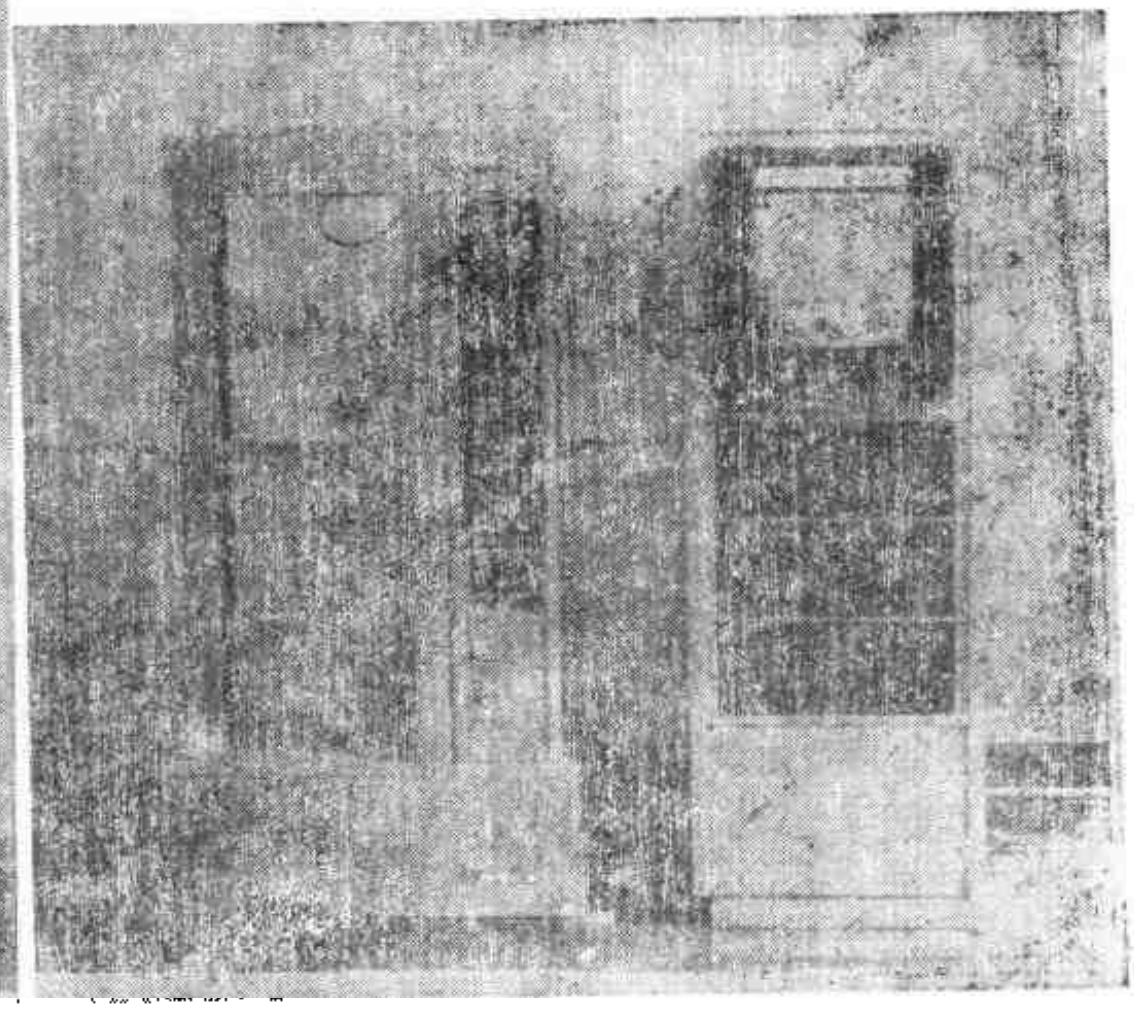


图 2-5-2 电子式拉力试验机外形

3个。样品从硫化至制备试样的停放时间则较短，一般不少于6小时。

3. 取值方法

胶乳制品物理试验的取值方法关系到胶乳制品质量状况是否可信。一批胶乳制品的质量状况，可由其强度或伸长率等性能的概率分布来作完整的描述，如图2-5-3所示。但是，由于概率分布曲线在日常检验中使用起来不很方便，人们往往用能够说明概率分布的某些特征数，例如平均数、中位数、众数、标准差和极差等来描述。显而易见，当测定值的分布为正态分布时，则平均数、中位数和众数三者合一。这时，作为位置特征数的中位数，其求法简单，也不受二端极值变化的影响，且能代表一组测定值的最佳值，它的绝对偏差之和最小。对胶乳制品力学性能的分布状况进行初步研究的结果认为，当检验的显著性水平$\alpha=0.05$时，天然胶乳气球、天然胶乳工业手套和医用手套的拉伸强度和定伸应力属于正态分布——即单峰对

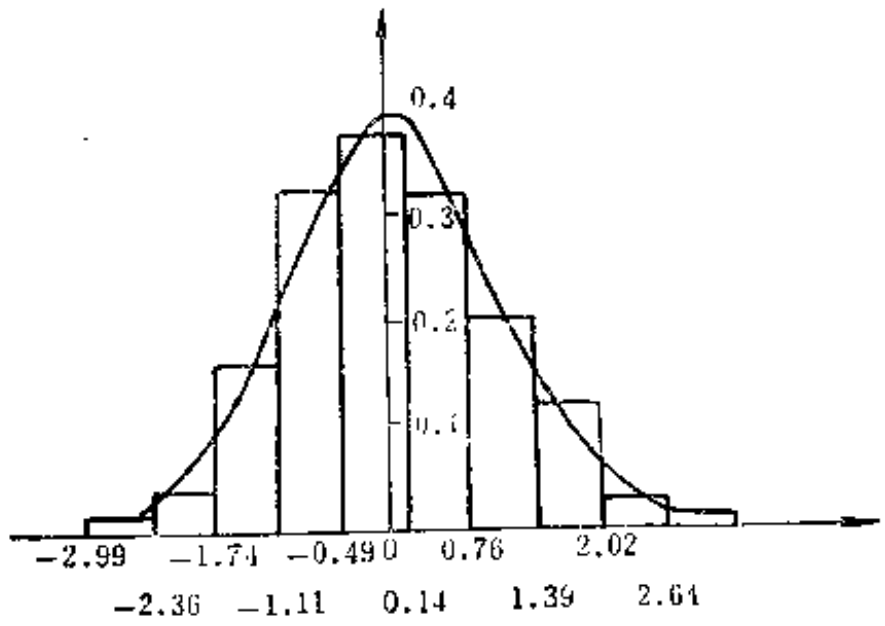


图 2-5-3 某制品拉伸强度概率分布曲线

称分布。由此，确定了在胶乳制品拉伸性能试验中，一般可用中位数表示一组测定值的最佳值。当然，也可根据制品的特点、试验目的和试验精度等要求以及试验结果实际分布类型而采用其它取值方法。

4. 特殊测试项目

由于胶乳制品大多不加填料（少数制品虽加填料，但含胶率高），又比较薄，因此，试样扯断后容易卷曲。当测定扯断永久变形时，试样断面处往往不易对接好，以致测量误差较大。考虑到胶乳制品的使用要求和上述情况，一般以不扯断试样的定伸永久变形作考核。

定伸永久变形的伸长率一般取500%，也可根据产品标准或试验要求取600%或小于500%。

二、胶乳制品拉伸性能试验方法

1. 适用范围

本方法适用于胶乳制品拉伸性能如拉伸强度、定伸应力、扯断伸长率、扯断永久变形和定伸永久变形等的测定。

2. 试样及试验仪器

试样一般直接从成品中裁取。当不能从成品上裁取试样时，则用按该成品生产配方和工艺条件制备的样品代替，其厚度应符合产品厚度的规定。裁切试样时，样品不得重叠（裁切避孕套的环状试样例外），且须一次裁断。试样不应有任何肉眼可见的机械损伤。

试样的形状由裁刀确定。哑铃状裁刀如图2-5-4及图2-5-5所示。裁刀各部位尺寸应符合

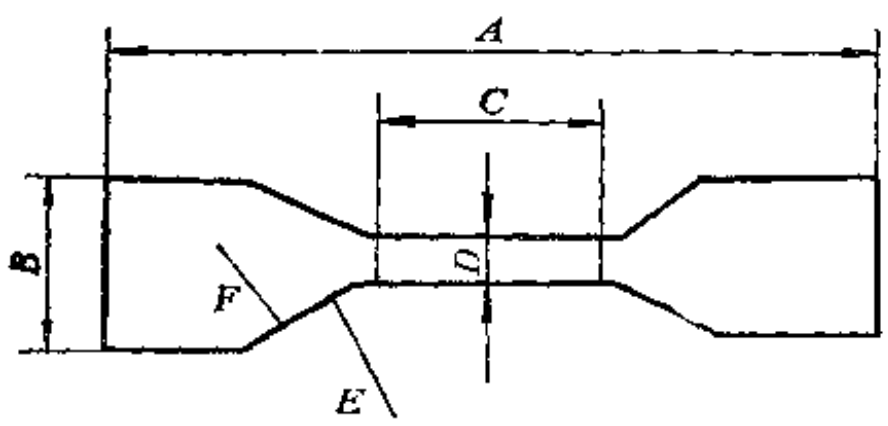


图 2-5-4 裁刀形状

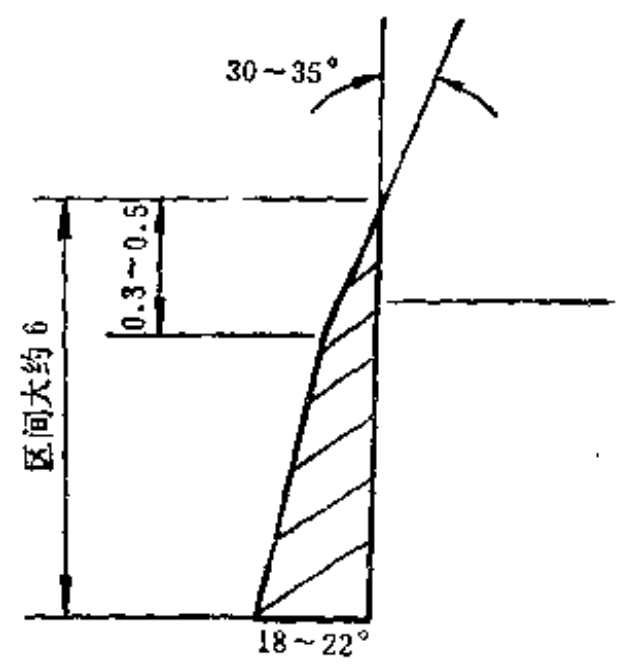


图 2-5-5 裁刀刃口剖面

表2-5-1的规定。

同一样品的试样数量一般不少于8个，其中3个做定伸永久变形。

试验仪器有摆锤式、杠杆式或电子式拉力试验机等。如图2-5-1及图2-5-2所示。应优先采用后一种。拉力试验机下夹持器的升降速度一般为500±50mm/min。摆锤式低负荷拉力试验机的负荷分度为：49N（5kgf）挡的，应不大于满标负荷的千分之四；98N（10kgf）挡的，应不大于满标负荷的千分之五。高负荷拉力试验机的要求详见橡胶制品试验部分。

测量伸长的标尺分度为1mm。

厚度计有千分表和百分表二种。其压重为100±10g，测量面直径为10±0.1mm。

表 2-5-1 各型裁刀各部位①尺寸

部位 \ 型号	1	2	3	4
A总长,mm	115	75	110	60
B端头宽度,mm	25±1	12.5±1.0	25±1	4.0±0.5
C狭小平行部分长,mm	33±2	25±1	$25+^{1}_{0}$	$25+^{1}_{0}$
D狭小平行部分宽②mm	$6.0+^{0.4}_{0}$	4.0±0.1	3.2±0.1	2.0±0.1
E小半径,mm	14±1	8.0±0.5	14±1	3±1
F大半径,mm	25±2	12.5±1.0	20±1	—
G高度,mm	6	6	—	6
H高度,mm	0.3～0.5	0.3～0.5	0.5	0.3～0.5
α角度,度	30～35	30～35	32±2	30～35
β角度,度	18～22	18～22	20±1	—

① 表内部位代号与图2-5-4及图2-5-5相对应。

② 对任一裁刀，该部位尺寸变化不得超过0.005mm。

3. 标记和测量

在试样不受张力的情况下，用不影响试样物理性能的印色卡，在试样工作部位印上两条平行标线。标线应与试样中心等距，并垂直于试样的受力方向。对于1、3、4型试样，标线间距不超过25mm；对于2型试样，标距不超过20mm。

然后，用千分表或百分表厚度计测量试样工作标距内的厚度（厚度在0.1mm以下的试样，必须用前一种厚度计），即在每个试样两条标线附近和工作部位的中心处各测一点，共测三个点。用中位值计算该试样的横截面积。同一试样工作部位的最大厚度不得超过最小厚度的百分之十。

4. 试验室温度和湿度

本试验一般在下列温度和湿度下进行（可根据产品标准的规定在下述三种条件中选一种：

i. 温度：23±2℃，相对湿度：60～70%；

ii. 温度：23±2℃，相对湿度：环境湿度；

iii. 温度：27±2℃，相对湿度：环境温度。

5. 试验步骤

把试样二端置于夹持器上，细心调整试样位置，使试样受力均匀。开动拉力试验机，拉伸试样并测量试样工作标距的伸长直到规定的伸长率和扯断力时为止。根据试验要求，记录试样被拉伸到规定伸长率和扯断时的负荷。

取下扯断或拉伸到规定伸长率的试样，分别停放3分钟和5分钟后，用分度为0.5mm的量具测量扯断试样对接起来的工作标距和定伸试样的工作标距。

定伸永久变形的试样被拉伸到规定长度时，停止拉伸，并在试验机上保持此伸长率1分钟，再以原速返回，逐渐消除外力。待外力完全消除时，取下试样。

6. 试验结果的计算

（1）拉伸强度和定伸应力均按下式计算：

$$\sigma=\frac{F}{bd} \qquad (2\text{-}5\text{-}1)$$

式中 σ——拉伸强度或定伸应力，MPa；

F——试样所受的力，N；

b——试样工作部位宽度，mm；

d——试样工作部位厚度，mm。

（2）扯断伸长率按下式计算：

$$\varepsilon=\frac{L-L_0}{L_0}\times 100 \qquad (2\text{-}5\text{-}2)$$

式中 ε——扯断伸长率，%；

L_0——试样初始工作标距，mm；

L——试样扯断时的工作标距，mm。

（3）扯断永久变形和定伸永久变形均按下式计算：

$$H=\frac{L_1-L_0}{L_0}\times 100 \qquad (2\text{-}5\text{-}3)$$

式中 H——扯断（或定伸）永久变形，%；

L_0——试样初始工作标距，mm；

L_1——试样扯断（或定伸）后，停放3分钟（或5分钟）后的工作标距，mm。

7．试验结果表示

将测得的各项试验数据，按值的大小顺序排列，用中位值报告该项试验结果；如果试验数据个数为偶数，则用中间两个值的算术平均值报告该项试验结果。

最好能同时报告各测定值的标准误差。

三、影响因素

详细内容可参阅本手册第八分册的有关部分。这里仅介绍定伸永久变形的影响因素。

1．试验温度

在一定温度范围内，温度高，则变形值小；温度低，变形值大。试验温度一般取23±2℃。

2．拉伸速度

在一定的拉伸速度范围内，拉伸速度慢，则变形值较大，反之则较小。拉伸速度一般为500±50mm/min。

3．消除外力方式

试样经过定伸后，若消除外力的方式不同，则定伸永久变形值也不同。由表2-5-2可看

表 2-5-2 不同消除外力方式对定伸永久变形（%）的影响

序　号	反弹方式	机器原拉伸速度返回方式	序　号	反弹方式	机器原拉伸速度返回方式
1	3.2	4.1	3	3.6	4.3
2	3.3	4.6	4	3.8	4.6

出，以反弹方式（即试样定伸1分钟后，立即松开试验机下夹持器的方式）消除试样所受外力时，变形值较小；以试验机的原拉伸速度返回方式消除外力时，则变形值较大。测定试样定伸变形一般以机器的原速返回方式消除外力。

4．定伸保持时间

当试样被拉伸到规定长度时，在试验机上保持此伸长率的时间不同，则定伸永久变形值也不同。一般地说，定伸保持时间为1分钟，便可反映出试样变形情况。故试验方法中，规定定伸保持时间为1分钟。

5．试样释荷后停放时间

胶乳制品定伸永久变形值在试样释荷后停放的5分钟内，一般随停放时间的增加而减少，5分钟后基本趋于稳定。因此，一般规定释荷后停放5分钟即测定定伸永久变形。

第二节　胶乳制品耐蒸汽老化试验

胶乳制品的老化试验，一般包括自然老化、热空气老化、臭氧老化、日光和紫外光老化、人工气候老化及蒸汽老化等。前几种试验方法与第八分册中所介绍的内容基本相同，此处不赘述。下面，只介绍胶乳制品蒸汽老化试验方法，并举例说明之。

一、试验方法

1．适用范围

本方法适用于胶乳制品，特别是医疗卫生胶乳制品的耐蒸煮性能的测定。就是使试样在一定压力的饱和蒸汽作用下，经一段时间并蒸煮一定次数后，测定其物理机械性能的变化，以模拟制品在实际使用中经受严格和多次高温消毒后的老化程度。

2．试样

按本章第一节的有关规定制备试样。蒸汽老化前、后试验的试样，必须从同一样品中裁取，其试样数量按有关性能试验的国家标准（或部标准）规定。

3．试验仪器

高压蒸煮消毒罐，如图2-5-6所示。此仪器可通入直接蒸汽和间接蒸汽，并附有分别控制各蒸汽压力的装置和安全阀。

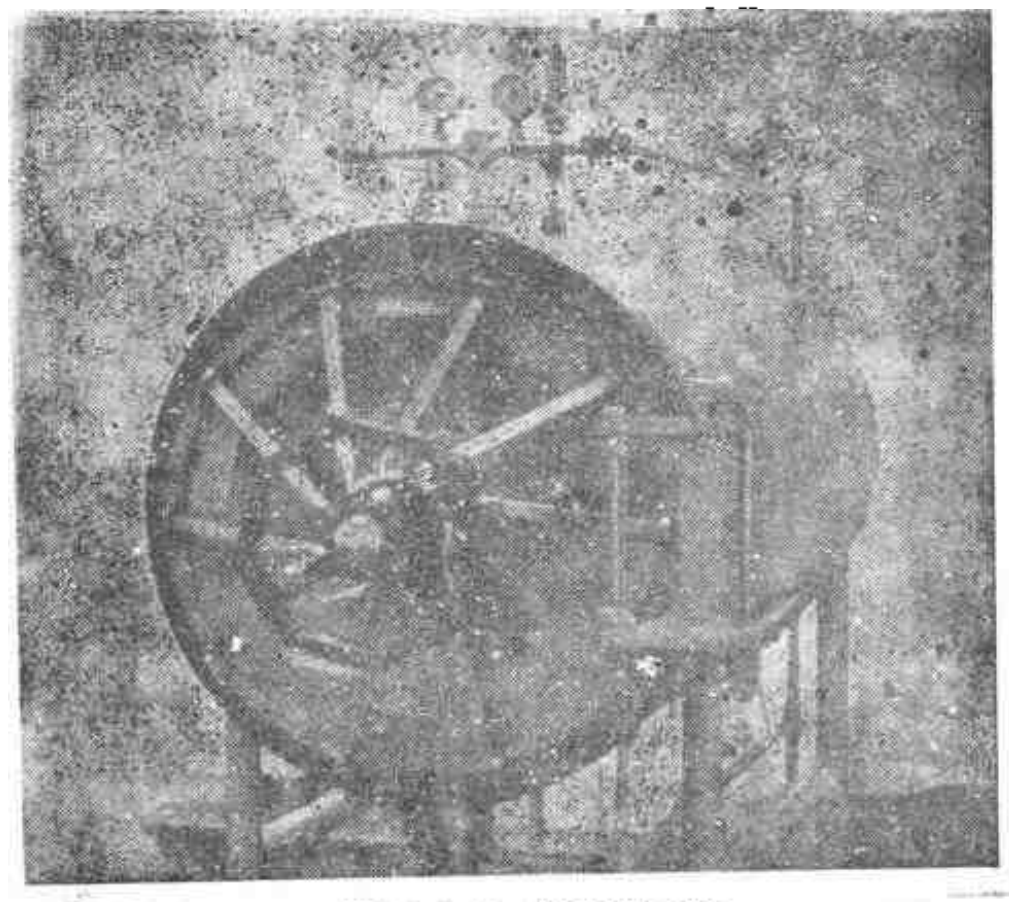


图 2-5-6　蒸煮消毒罐

4．试验条件

（1）饱和蒸汽压力（表压）可为 $0.0981^{+0.00981}_{0}$ MPa、$0.1177^{+0.00981}_{0}$ MPa……；

（2）每次蒸煮连续时间可为20分钟、30分钟……；

（3）各次蒸煮的时间间隔为30分钟；

（4）蒸煮次数可为5、10、12……。

5．试验步骤

（1）用本章第一节中规定的厚度计测量试样厚度，标明试验条件和号次。

（2）用双层纱布包好试样(不得重叠)，放进高压蒸煮消毒罐内，严密封罐后关闭排汽阀，打开进汽阀，调节控制阀，使直接蒸汽表及间接蒸汽表的压力指示值在5分钟内达到规

定值，即开始计时。

（3）到达规定的蒸煮时间后，关闭进汽阀，打开排汽阀。待两表压指示值为0时，开罐取出试样。将试样摊开并在室温或规定温度下停放至规定的时间。然后，重新用纱布包好试样，并按（2）的方法进行第二次蒸煮。反复进行到规定的次数。

（4）蒸煮完毕的试样应停放不少于16小时才能进行拉伸性能试验（步骤见本章第一节），但停放时间最长不得超过144小时。

6．试验结果

试验结果可用各项性能的蒸煮前、后值之比即蒸煮老化系数来表示，也可用各项性能蒸煮前、后值及其变化率表示。应根据试验的性质和要求进行选择。

（1）用蒸煮老化系数表示耐蒸煮性能

$$K=\frac{H}{Q} \tag{2-5-4}$$

式中 K——某种性能老化系数；

H——蒸汽老化后的某种性能值；

Q——蒸汽老化前的某种性能值。

（2）用各项性能的蒸煮前、后值的变化率表示耐蒸煮老化性能

$$B=\frac{H-Q}{Q}\times 100 \tag{2-5-5}$$

式中 B——某种性能的变化率，%；

H——蒸汽老化后的某种性能值；

Q——蒸汽老化前的某种性能值。

（3）用抗张积的比表示耐蒸煮老化性能

$$K_J=\frac{\sigma_2\times\varepsilon_2}{\sigma_1\times\varepsilon_1} \tag{2-5-6}$$

式中 K_J——抗张积老化系数；

σ_1,σ_2——蒸汽老化前、后的拉伸强度，MPa；

$\varepsilon_1,\varepsilon_2$——蒸汽老化前、后的扯断伸长率，%。

（4）用蒸煮前、后的各项性能值直接表示。

上述各公式中，同一公式的H、Q的单位和物理意义应相同。蒸汽老化前、后的各种性能均按第一节的有关公式分别计算。

二、试验举例

1．医用手套蒸汽老化试验

按本节关于试样制备的要求制备好13个试样，其中8个留作蒸汽老化前的拉伸性能试验，其余5个进行蒸汽老化试验。

用百分表厚度计测量试样的厚度，标明号次及条件，做好记录。

把蒸汽老化试验的试样用双层纱布包好（不重叠）。按本节蒸汽老化试验步骤把蒸汽压力调至$0.0981^{+0.00981}_{0}$MPa（$1^{+0.1}_{0}$kgf/cm²），蒸煮30分钟后，按规定步骤取出试样，在室温下停放30分钟，然后按前述方法对试样进行第二次蒸煮。如此反复5次，试验便告完毕。

蒸煮后的试样停放不少于16小时（不得超过144小时），停放后按第一节拉伸性能试验的

步骤，连同蒸汽老化前的试样一起作拉伸性能试验。

2. 输血、输液胶管蒸汽老化试验

取长约30cm的胶管三根为一组试样。先用水冲洗，然后浸在盛有0.5%氢氧化钠溶液的容器内（胶管内应充满此溶液）煮沸30分钟，取出后用水冲去碱液（以pH试纸检验，以基本呈中性为好）。晾干后按上述医用手套的蒸煮条件和步骤进行蒸煮并晾干30分钟以上，用RGS-NI胶管测粘器对每根胶管距离端部5cm处作两点测试。对 $\phi 2\times4$、$\phi 3\times5$、$\phi 4\times6$、$\phi 5\times7$（mm）规格的胶管给以20N（2.0kgf）的压力，受压5秒钟；对 $\phi 6\times9$（mm）的胶管给以30N（3.0kgf）的压力，受压5秒钟。释压后的5秒钟内能弹起恢复原状，即记该点耐蒸煮一次。

如此反复蒸煮并测试12次（中间允许间断1次，但不得超过24小时），则试验完毕。

试验结果用耐蒸煮次数表示，取总测试点耐蒸煮次数的算术平均值。

三、影响因素

1. 蒸汽压力、蒸煮时间及先、后裁样对试验结果的影响

一般地说，若蒸汽压力高，蒸煮时间长，则由于蒸汽温度高，作用时间长，对试样的破坏作用大。因而试样的拉伸强度下降得快，耐蒸煮次数减少，所以，蒸汽压力和蒸汽老化时间对试验结果有特别显著的影响，相比之下，先、后裁样对试验结果影响不大。因此，做蒸汽老化试验时，对蒸汽压力和蒸煮时间应严加控制。

2. 水珠、水膜

试样表面如有水珠、水膜存在，起隔离作用，影响试验结果。因此，试样必须晾干后才能进行测试。

第三节　胶乳制品物理机械性能试验

一、胶乳海绵物理机械性能试验

胶乳海绵的软硬程度及其在外力等因素作用下的变形，关系到产品的使用寿命和使用舒适感。一般，胶乳海绵应具有柔软、富有弹性、抗疲劳压缩、耐老化等性能。为控制海绵制品的质量，必须考核其硬度、反复压缩永久变形及恒定压缩永久变形等物理机械性能。如有必要，还可作密度、拉伸性能、导热性能、耐撕裂性能及耐燃性、绝缘性、导电、耐油耐药品性、吸湿性等项测定。这里只介绍前三种试验方法。

（一）硬度试验

胶乳海绵的硬度测定，是使海绵制品在硬度计压头的作用下，测定达到一定压缩率时所需的力。此力即为海绵的硬度值。本试验属非破坏性试验。试验结果作为划分海绵硬度等级的依据。

1. 试样

试样一般为完整的成品。其长、宽（或直径）应大于压头直径。无芯型试样应比压头直径大50mm以上；有芯型试样应比压头直径大100mm以上。

试样厚度应不小于20mm。对于厚度均匀的平整产品，其厚度在20mm或20mm以上时，可直接用成品作为试样；若厚度在10～20mm之间的，可取二个等厚的同批成品，重叠后进行测试；当成品厚度在10mm以下时，则采用与该产品同一配方、同一泡沫密度制成的厚度不小于20mm的样品进行测试。对于厚薄不均的异型产品，不论其厚度如何，均应按上述方

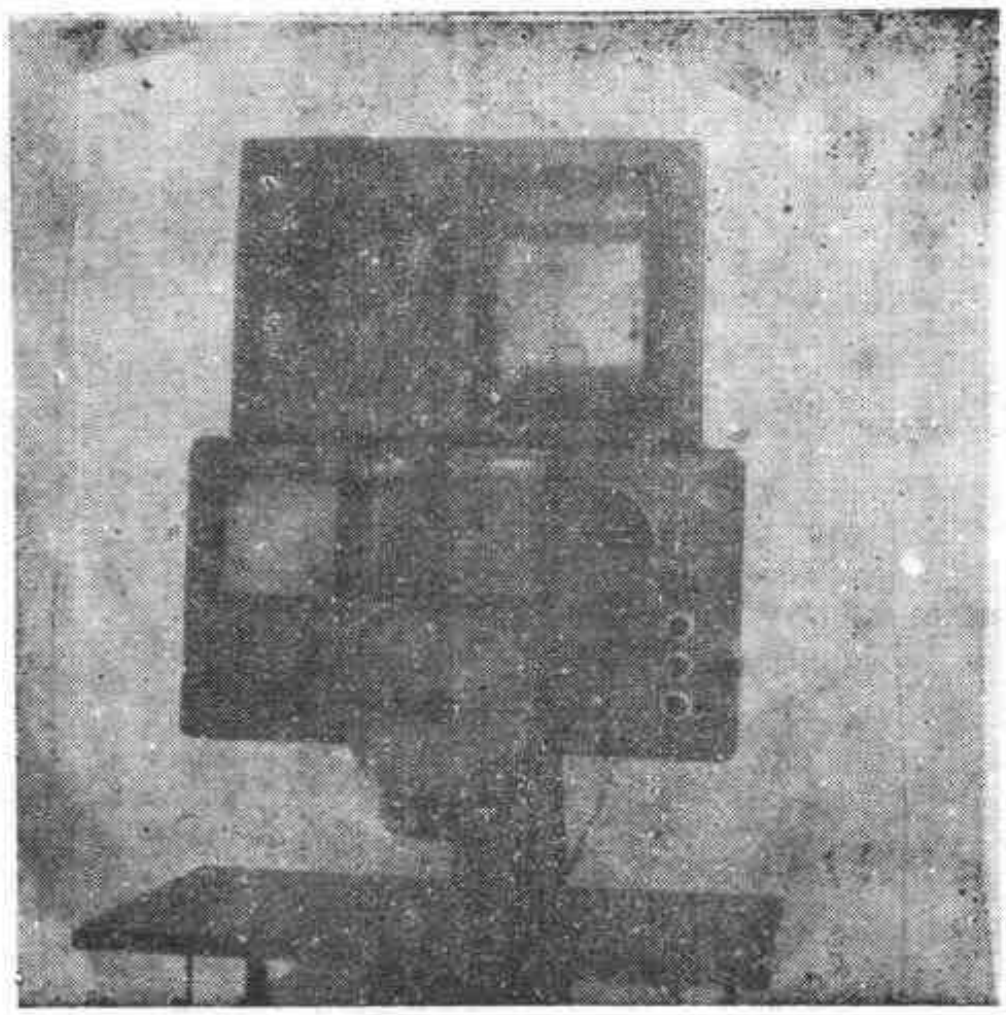


图 2-5-7 海绵硬度计外形

法另制作符合厚度要求的平整样品进行测试。

2．试验仪器及试验条件

试验仪器为海绵硬度计，如图2-5-7所示。由下压板、压头、表盘和压缩率标尺（升降指示标尺）等组成。当硬度计下压板以一定速度上升时，置于其上的海绵试样逐渐与压头接触，受压。此时，硬度计表盘可指示试样受压瞬间的负荷。标尺可指示压头进入试样的深度。

海绵硬度试验条件是多种多样的，可根据产品特点和使用要求适当选择。压头直径按毫米计有150、200、204、305、360等五种规格。下压板上升速度及试样压缩率也有多种。国内常采用的试验条件为：压头直径150、200、305mm；下压板上升速度100mm/min；试样压缩率为原始厚度的百分之五十（或百分之四十）；预加负荷4.9N(0.5kgf)或9.8N(1kgf)。

其它试验条件可参照本章第一节的有关规定。

3．方法

将试样平放在硬度计下压板上（芯型试样的平整面应朝上），校正负荷表盘的零点后，开动机器（或用手摇方法）使下压板上升，当表盘指针指示到所需的预负荷时，使下压板停止上升，立即在标尺上读取并记录试样厚度，此即试样的原始厚度。继续开动机器，使压头继续压入试样，当达到规定的压缩率时，记录硬度计表盘指示的负荷，精确到4.9N(0.5kgf)。此值即为硬度值。

每次试验时，代表同一产品性能的试样或测试点应不少于三个，取其算术平均值（或中值）。当用算术平均值表示结果时，测定值与平均值的偏差，有芯型试样应不超过±30%；无芯型试样应不超过±20%。用于计算平均值的数据不少于二个。

4．影响因素

海绵硬度值随试样压缩率的增大而增加。而下压板的上升速度对海绵硬度值影响不大。详见表2-5-3。

（二）恒定压缩永久变形试验

胶乳海绵恒定压缩永久变形试验，是使海绵试样在外力作用下达到并保持一定的压缩率，置于恒温箱内，在规定的温度下经一定时间，再除去外力后，测定试样变形的方法。

1．试样

代表检查批性能的样品应按一定要求随机抽取。然后从样品裁取试样。对试样厚度的要求与硬度试验的有关部分相同。

试样的长、宽（或直径）应各不小于100mm，成品尺寸小于此值时，则应另制作试样

表 2-5-3 压缩率对硬度值[N(kgf)]的影响

试样编号	压缩率,%	下压板上升速度,mm/min		
		100	300	500
1	25	60(6.1)	55(5.6)	57(5.8)
	50	175(17.8)	166(16.9)	167(17.0)
2	25	60(6.1)	62(6.3)	60(6.1)
	50	151(15.4)	149(15.2)	141(14.4)
3	25	59(6.0)	55(5.6)	55(5.6)
	50	156(15.9)	150(15.3)	150(15.3)
4	25	57(5.8)	55(5.6)	59(6.0)
	50	159(16.2)	159(16.2)	141(14.4)
5	25	5.5	5.2	5.3
	50	17.0	17.1	16.1
6	25	4.7	4.5	4.7
	50	11.9	12.3	12.3

进行测试。对有芯型试样，必须具有七个以上完整芯栓的圆柱体；无芯型试样可为圆柱体或长方体。

特殊情况下，试样的形状、尺寸可由供需双方共同商定。

2. 试验仪器及试验条件

试验仪器有：静压缩夹持器、热空气老化箱或有鼓风可控温度的恒温箱（箱内温差不大于2℃）以及海绵厚度计。静压缩夹持器的上、下压缩板应平整光滑并具有直径为3～6mm的小孔，孔距15mm。海绵厚度计的外形如图2-5-8所示。其探头面积为1cm²，压强为59Pa

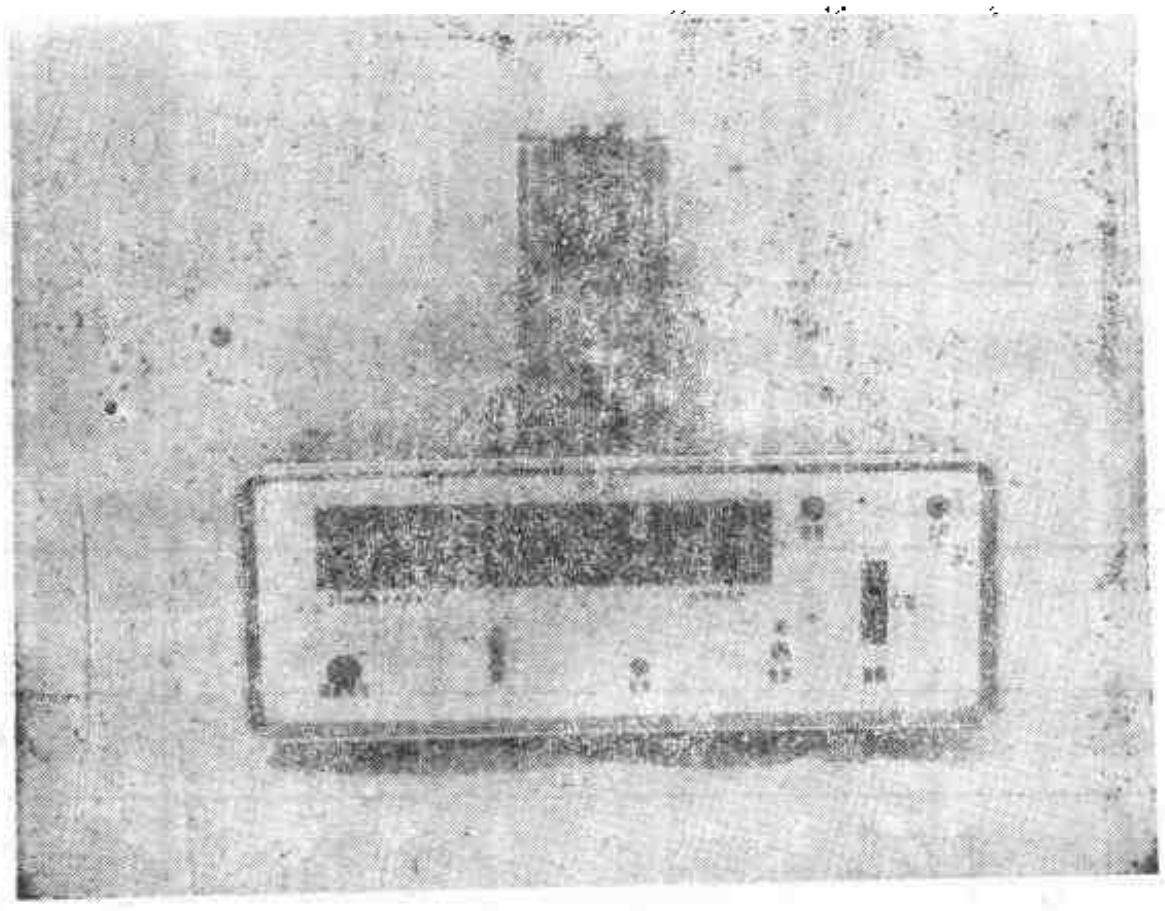


图 2-5-8 海绵厚度计

(0.6gf/cm²)。此厚度计的探头以一定的下降（或上升）速度，使与试样接触（或脱离）。当它与试样接触时，则自动停止运转，并在显示屏上显示出被测试样的厚度。

试验条件可根据试验要求进行选择。一般是：温度为70±1℃；时间为22小时；试样压缩率为50%。其它试验条件可参照本章第一节。

3. 方法

先用海绵厚度计测量试样的厚度。每个试样应不少于6个测量点，以算术平均值或中值表示原始厚度。然后把试样平放在静压缩夹持器的上、下压缩板之间。根据原始厚度压缩并调整试样到规定的压缩率，固定此压缩率后，置于规定温度的恒温箱内，开始计时。到达规定的时间后，立即取出并拆除上、下压缩板，把试样放在一定温度的室内停放1小时后，在原始测厚点测定试样厚度。

4. 结果表示

海绵恒定压缩永久变形可按下式计算：

$$\varepsilon=\frac{h_0-h_1}{h_0}\times 100 \qquad (2\text{-}5\text{-}7)$$

式中 ε——恒定压缩永久变形，%；

h_0——试样压缩前的厚度，mm；

h_1——试样压缩后的厚度，mm。

代表同一产品性能的试样不少于三个。用算术平均值或中值表示其结果。测定值与平均值的偏差及数据个数的规定详见本节硬度试验的有关部分。

5. 影响因素

（1）压缩时间　当其它条件一定时，海绵恒定压缩永久变形随压缩时间的增加而增大。见表2-5-4。

表 2-5-4　压缩时间对海绵恒定压缩永久变形（%）的影响

试样号	压缩率，%	温度，℃	压缩时间，h		
			24	48	72
1	75	70	13.41	—	31.71
2	75	80	13.42	33.08	51.67

（2）温度　在压缩率和压缩时间一定的条件下，海绵恒定压缩永久变形随试验温度的增加而增大，见表2-5-5。

表 2-5-5　温度对海绵恒定压缩永久变形（%）的影响

试样号	压缩率，%	压缩时间 h	试验温度，℃		
			70	80	90
1	50	48	7.62	11.32	23.37
2	50	48	25.44	36.09	—

（3）压缩率　当压缩时间和温度一定时，海绵恒定压缩永久变形随压缩率的增加而增

大。见表2-5-6。

表 2-5-6 压缩率对海绵恒定压缩永久变形（%）的影响

试样号	压缩率,%	试验条件		试样号	压缩率,%	试验条件	
		70℃×48h	80℃×48h			70℃×48h	80℃×48h
1	50	26.78	40.20	2	50	7.62	11.33
	75	61.78	70.00		75	10.01	33.08

此外，试样恒定压缩后的停放时间也影响试验结果。在一定的停放时间范围内，变形值随停放时间的增加而减少。因此，必须在规定的停放时间范围内测量试样的变形。产品标准规定恒定压缩后停放1小时即测变形。

（三）海绵反复压缩永久变形试验

胶乳海绵反复压缩永久变形试验，是使试样在规定的压缩率和压缩频率下，连续反复压缩一定次数后，观察试样有无破裂现象，并测定试样的变形。

1. 试样

对试样的厚度、尺寸的要求与本节恒定压缩永久变形试验的要求相同。

2. 试验仪器及试验条件

试验仪器为反复压缩试验机（如图2-5-9所示）以及海绵厚度计。反复压缩试验机可由橡胶疲劳试验机和上、下压缩板组装而成，并附有计数器。上、下压缩板应平整光滑，并具有直径为3～6mm的排气孔。孔距为15mm。

试验条件可根据需要进行选择，一般为：压缩频率240±20次/min压缩率50%；反复压缩次数25万次。其它试验条件详见本章第一节的有关规定。

3. 方法

先用海绵厚度计测量试样的厚度。每个试样应不少于六个测量点，用算术平均值或中值表示原始厚度。按原始厚度和试验要求的压缩率调整反复压缩试验机的机械行程，以获得所需的压缩率。然后，把试样平放在下压板上，调整上压缩板，使之刚好接触试样表面。把计数器拨到零位后，开动机器。连续反复压缩25万次后，停机取出试样，观察并记录试样外观变化情况。试样在试验室内停放1小时，再在原测厚点测量试样的厚度变化。

4. 结果表示

（1）试样破裂情况；

（2）反复压缩永久变形按下式计算（破裂试样不计算永久变形）：

$$\varepsilon_1=\frac{h_0-h_1}{h_0}\times 100 \qquad (2\text{-}5\text{-}8)$$

式中 ε_1——反复压缩永久变形，%；

h_0——试样压缩前的厚度，mm；

h_1——试样压缩后的厚度，mm。

代表同一产品性能的试样个数、取值办法、测定值与平均值的偏差与本节恒定压缩永久变形试验的有关部分相同。

5. 影响因素

（1）压缩率 当压缩频率和压缩次数固定时，海绵反复压缩永久变形随试样压缩率的

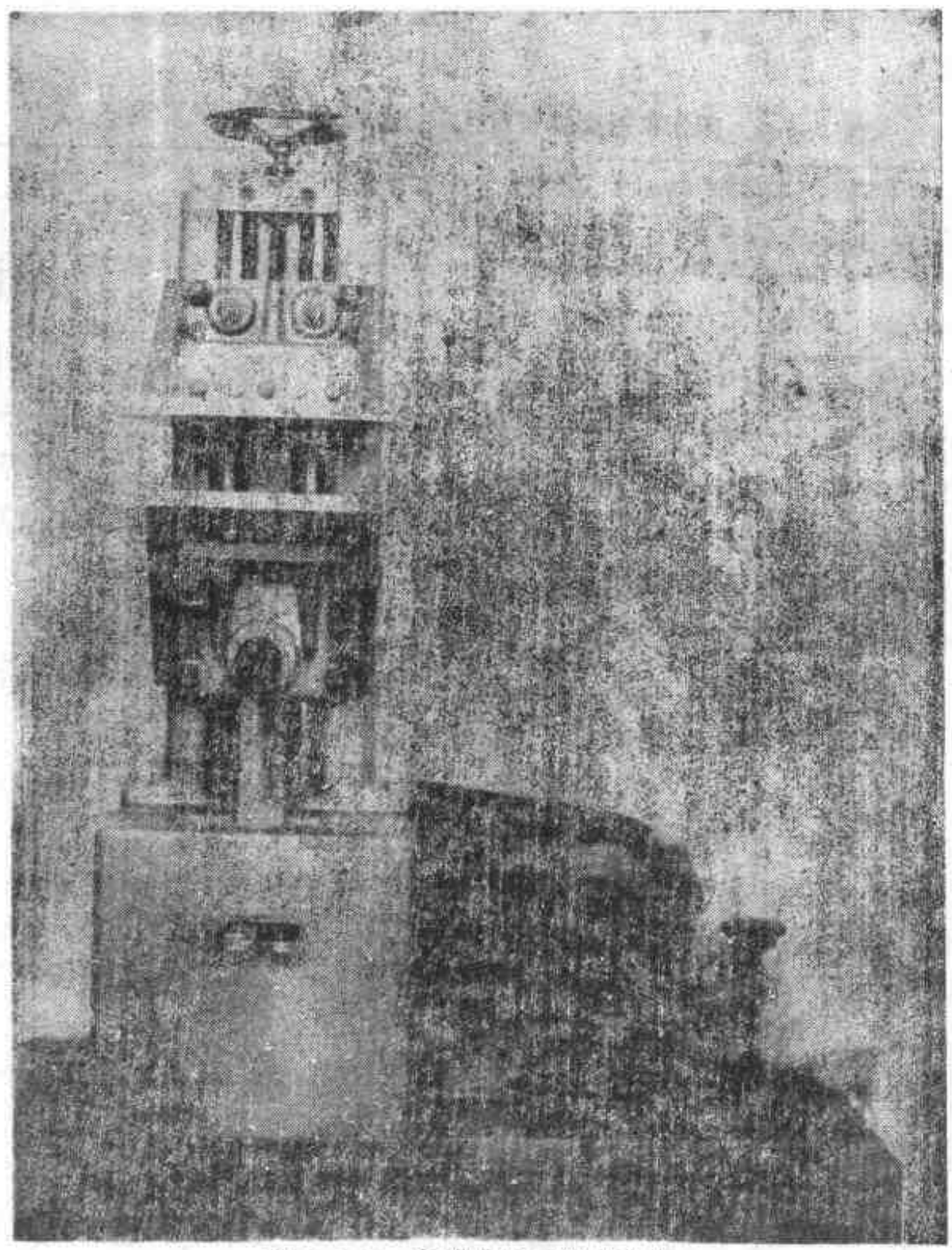


图 2-5-9 海绵反复压缩试验机

增加而增大。如表2-5-7所示。

表 2-5-7 压缩率对海绵反复压缩永久变形的影响

压缩率,%	50	60	70
反复压缩永久变形,%	1.32	2.19	2.65

注：压缩频率为260次/min；压缩次数为25万。

（2）压缩次数 当压缩频率和压缩率一定时，在一定的压缩次数范围内，海绵反复压缩永久变形随压缩次数的增加而增大，见表2-5-8。

表 2-5-8 压缩次数对海绵反复压缩永久变形的影响

压缩次数,万	25	35	50	60
反复压缩永久变形,%	1.25	1.76	1.97	2.12

注：压缩频率260次/min；压缩率50%。

（3）试验温度和停放时间　试验室温度及反复压缩后的停放时间对试验结果的影响是不可忽视的。因此，必须在规定的温度、湿度和停放时间范围内进行试验。

二、胶乳胶丝拉伸性能试验

胶丝拉伸性能试验，过去国内一直采用多圈环状试样。这种方法使试样在拉伸过程中各圈胶丝受力不均，摩擦现象严重，试样往往断在打结处。因而不能确切反映胶丝的拉伸性能。改用单根环状试样进行试验后，克服了上述缺点。提供较为可靠的试验数据。

本试验是把试样绕在卷绕装置上，通过滑轮卷绕拉伸到一定程度或扯断时，测定和计算下列各项试验结果：①定伸应力和拉伸强度；②定伸永久变形；③扯断伸长率。

（一）试样及其制备

试样直接取自成品胶丝。先轻轻除去样品表面的滑石粉，并规定在试验室温度下停放不少于6小时后才能裁取试样。裁样时，胶丝应平直而无伸张。用分度不大于1mm的量具测量胶丝的长度，并裁切出长度为600±2mm的试样。

测定试样的密度，精确到0.001g/cm²。

测定试样重量单位为g，取三位有效数字，并给试样编号，做好记录。

代表同一产品性能的试样数量应不少于8个，取其中3个做定伸永久变形试验。

（二）试验仪器及试验条件

本试验仪器应包括：分析天平、分度不大于1mm的量具、分度不大于0.05mm的卡尺以及胶丝拉力试验机或由一般拉力试验机与滑轮、卷绕装置等组成的试验机。试验机的卷绕装置由卷绕轮、单相异步电机、减速传动机构组成，如图2-5-10所示。滑轮为25号单列向心球轴承。滑轮重量与拉力试验机原夹持器的重量相同。卷绕轮直径为14～20mm，其线速度为600±50mm/min。滑轮直径为16mm，其它试验条件详见本章第一节的有关规定。

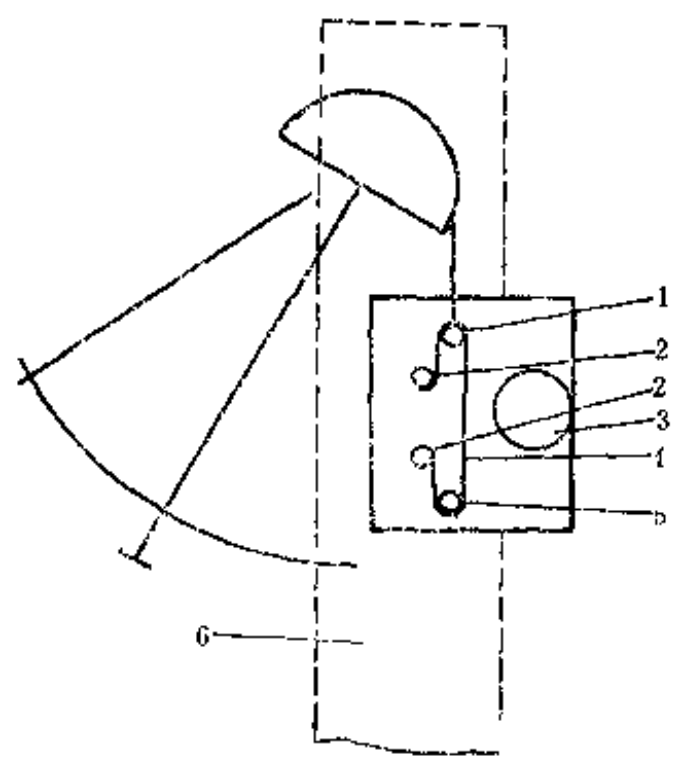


图 2-5-10　胶丝试验机的卷绕装置
1—上滑轮；2—卷绕轮；3—电机与减速传动装置；4—胶丝；5—下滑轮；6—拉力机

（三）方法

这里仅以一般拉力试验机与滑轮、卷绕装置组装的仪器为例说明之。

把制备好的试样在其中部印上工作标线。切断拉力试验机电源，取下拉力试验机的上、下夹持器，装上滑轮，调节好位置并固定之。再将卷绕轮安装在拉力试验机上，调整装置位置，保证测试时跨过滑轮左右两边的胶丝平行，如图2-5-11所示。

将试样按顺序绕过卷绕轮、上下滑轮和另一卷绕轮，并在卷绕轮上把试样两头夹好。

打开卷绕装置的电源开关，测量试样工作标距的伸长，直到规定的伸长率和扯断时为止。根据试验要求，测定并记录试样被拉伸到规定伸长率和扯断时的负荷、伸长率。

若测定定伸永久变形，则试样在被拉伸到规定长度时，停机1分钟，打开卷绕轮逆转开关，使试样按原速松弛。取下试样，并在自由状态下停放5分钟，用精度不低于0.05mm的量具测量试样工作标距的长度，做好记录。

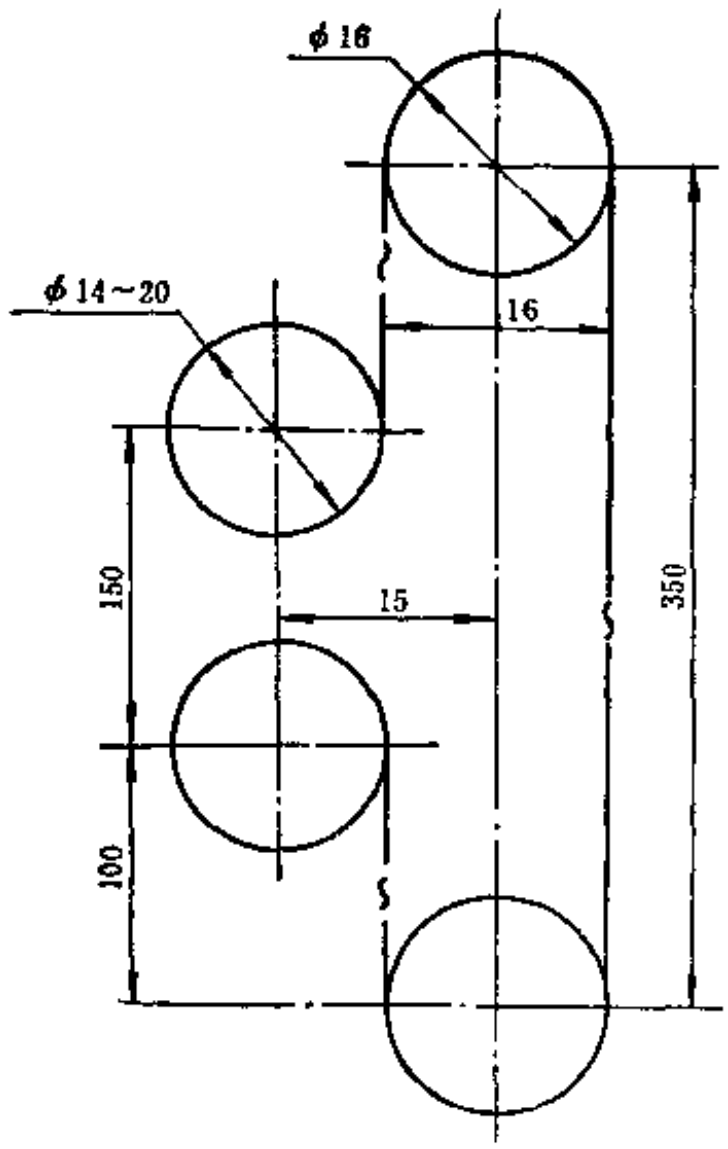


图 2-5-11 胶丝装置参数与相互位置

（四）试验结果及其计算

1. 拉伸强度和定伸应力均按下式计算：

$$\sigma = P\frac{L\times D}{2G} \qquad (2\text{-}5\text{-}9)$$

式中 σ——试样的拉伸强度或定伸强度，MPa；

P——试样扯断或拉伸到规定长度时所受的力，N；

L——试样原始长度，mm；

D——试样的密度，g/mm^3；

G——试样的重量，g。

2. 试样的伸长率按下式计算：

$$\varepsilon = \frac{L_1 - L_0}{L_0}\times 100 \qquad (2\text{-}5\text{-}10)$$

式中 ε——试样扯断伸长率，%；

L_0——试样在试验前的工作标距，mm，

L_1——试样扯断时的工作标距，mm。

3. 试样的定伸永久变形按下式计算：

$$H_d = \frac{L_2 - L_0}{L_0}\times 100 \qquad (2\text{-}5\text{-}11)$$

式中 H_d——试样的定伸永久变形，%；

L_0——试样试验前的工作标距，mm；

L_2——试样经定伸并在自由状态下停放5分钟的工作标距，mm。

可用各项算术平均值或中值表示各项试验结果。当用算术平均值表示试验结果时，定伸永久变形的允许偏差为±15%，其余性能的允许偏差为±10%。

（五）影响因素

1. 试样的长度、重量和停放环境及停放时间

本试验为称重法，试样的长度、重量都直接影响到强度的高低。另外，胶丝在硫化、干燥后仍需一定的稳定时间，如果在这段时间内有收缩或回潮现象，也会直接形响试验结果。所以应在规定的停放环境及停放时间范围内进行测试。

2. 卷绕轮直径

卷绕轮大，则试验过程中被卷进轮上的胶丝间相对滑动现象较多，因而试样断在轴上的现象也多。在转速不宜太快的条件下，应尽量使卷绕轮小些。从表 2-5-9 知，卷绕轮直径小的试验结果，其标准误差较小，断裂情况也较理想。

3. 滑轮直径

胶丝在拉伸过程中，如果与滑轮发生摩擦的现象严重，则会因磨损而导致早期断裂。为减少这种摩擦现象，滑轮直径应小些。

4. 滑轮与卷绕轮相对位置

由于拉力试验机是利用重力与力矩作用来指示负荷的，因此，必须使试样的受力方向与垂直于水平面的方向相同。为此，本装置的两个滑轮应在同一重垂线上，两卷绕轮也应在同一

表 2-5-9 卷绕轮直径不同的结果对比

胶丝规格	转速，min^{-1}	卷绕轮直径，mm	拉伸强度(平均值) MPa(kgf/cm²)	标准差 s	不断在轴上的比例 %
30支	13.5	30	32.56(332.0)	19.10	40
	13.5	14	32.15(327.8)	16.79	80
	9	30	32.46(331.0)	24.43	44
	9	14	32.24(328.8)	20.37	52
32支	13.5	30	44.03(449.0)	27.27	60
	13.5	14	43.72(445.8)	19.86	84
	9	30	43.84(447.0)	18.20	52
	9	14	44.11(449.8)	22.14	64

重垂线上；滑轮与卷绕轮在同一面上，且两者内侧沟槽的垂直延线应合一。

三、胶乳工业手套耐酸(碱)性能试验

胶乳工业手套耐酸（碱）试验是把试样放在恒定温度和一定浓度的酸（碱）溶液中，浸泡一定时间后，测定试样的拉伸强度、扯断伸长率或硬度等性能的变化。

（一）试样

在耐化学药品试验中，作为衡量试样膨润程度的体积变化、尺寸变化等指标时，多采用矩形试样。本试验主要测定试样浸泡酸（碱）前后的强度和伸长率的变化，故一般用哑铃状试样。试样直接从成品的掌部、背部或腕部裁取。试样的制备按本章第一节的有关规定进行。同一样品的试样数量应不少于13个，分成二组，一组8个留作酸(碱）处理前的拉伸性能试验用；另一组5个用于浸泡酸（碱）后的拉伸试验。

（二）试验仪器及试验条件

1. 试验仪器

（1）恒温水浴或电热恒温干燥箱，温度允许误差为±1℃；

（2）耐酸（碱）玻璃容器或瓷器，均应有盖；

（3）工业手套的厚度一般在1mm左右，试样的扯断负荷较大，必须用高负荷拉力试验机，其技术参数与本章第一节有关要求相同；

（4）测厚计，技术参数与本章第一节要求相同；

（5）千分之一比重计及酸（碱）滴定装置。

2. 试验条件

（1）试验介质　可为硫酸、硝酸、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等。介质纯度为化学纯或化学纯以上。

（2）介质浓度　硫酸：10%，30%，50%，68%。硝酸：15%，30%。盐酸：15%，20%，30%，35%。氢氧化钠或氢氧化钾：10%，20%，30%，40%。碳酸钠：5%，10%，13%。

浓度允许偏差均为±0.5%。

（3）介质温度及作用时间

a. 室温×24小时、48小时、72小时。

b. 70℃×10小时、15小时、24小时、48小时。

（三）方法

（1）测量试样厚度，标明号次，做好记录。

（2）根据试验要求的酸（碱）浓度，配制酸（碱）溶液。待溶液温度降至室温时，用千分之一的比重计测定溶液密度。估算并调整溶液的浓度，直至经滴定分析的浓度与试验要求的浓度相符为止。

（3）把配好的酸（碱）溶液装入耐热、耐酸（碱）容器，加盖并标明试验条件，置于恒温水浴或电热恒温干燥箱里升温。当溶液升温到规定要求时，迅速放进试样。试样之间及试样与容器壁不得互相接触，试样应完全浸泡在溶液中，不受局部外加应力。注意不同配方的试样不得在同一容器中浸泡；使试样下沉的材料应不与液体介质发生化学反应；试验用过的酸（碱）溶液不得重复使用。

然后，加盖并开始计时。

（4）试样在酸（碱）溶液中连续浸泡到规定的时间，取出试样。立即用流动水洗涤至试样表面的pH值为7左右为好。

（5）用干净纱布吸去试样表面的水分，印上工作标线，接着连同酸（碱）处理前的试样一起，按本章第一节的有关步骤进行拉伸性能试验。

如有必要测定试样浸泡前后的硬度变化，则应在浸泡试样前先测试样硬度。浸泡后，在作拉伸性能试验前，再测定其硬度变化。

（四）试验结果及其计算

（1）试样浸泡酸（碱）前、后的拉伸强度、扯断伸长率等性能按本章第一节的有关公式计算。

（2）可用下列指标表示试样的耐酸（碱）性能：

① 试样的拉伸强度耐酸（碱）系数；

② 试样的扯断伸长率耐酸（碱）系数。

（3）耐酸（碱）系数按下式计算：

$$K=\frac{G}{H} \tag{2-5-12}$$

式中 K——某种特定性能耐酸（碱）系数；

G●——酸（碱）浸泡前试样的某种性能；

H●——酸（碱）浸泡后试样的某种性能。

（4）试验结果的整理详见本章第一节的有关规定。

（五）影响因素

液体介质浸入橡胶的速度取决于橡胶和液体的特性及温度。而介质的种类及其浓度是决定液体性质的重要因素，所以介质种类及其浓度的作用较大；高温能促进介质的作用，以橡胶为首的高分子材料在化学药品中浸泡所发生的复杂的物理化学变化往往由于温度的增加而加速，所以温度的作用不可忽视；另外，试样的吸水量和作用时间等因素对其拉伸性能也都有一定影响。下面以硫酸和氢氧化钠为例，讨论介质浓度、温度和时间对试验结果的影响。

1. 硫酸浓度、温度及作用时间对试验结果的影响

（1）浓度 如图2-5-12所示，当硫酸浓度从15%增加到约70%时，试样的拉伸强度

● G、H的单位和物理性能意义应相同。

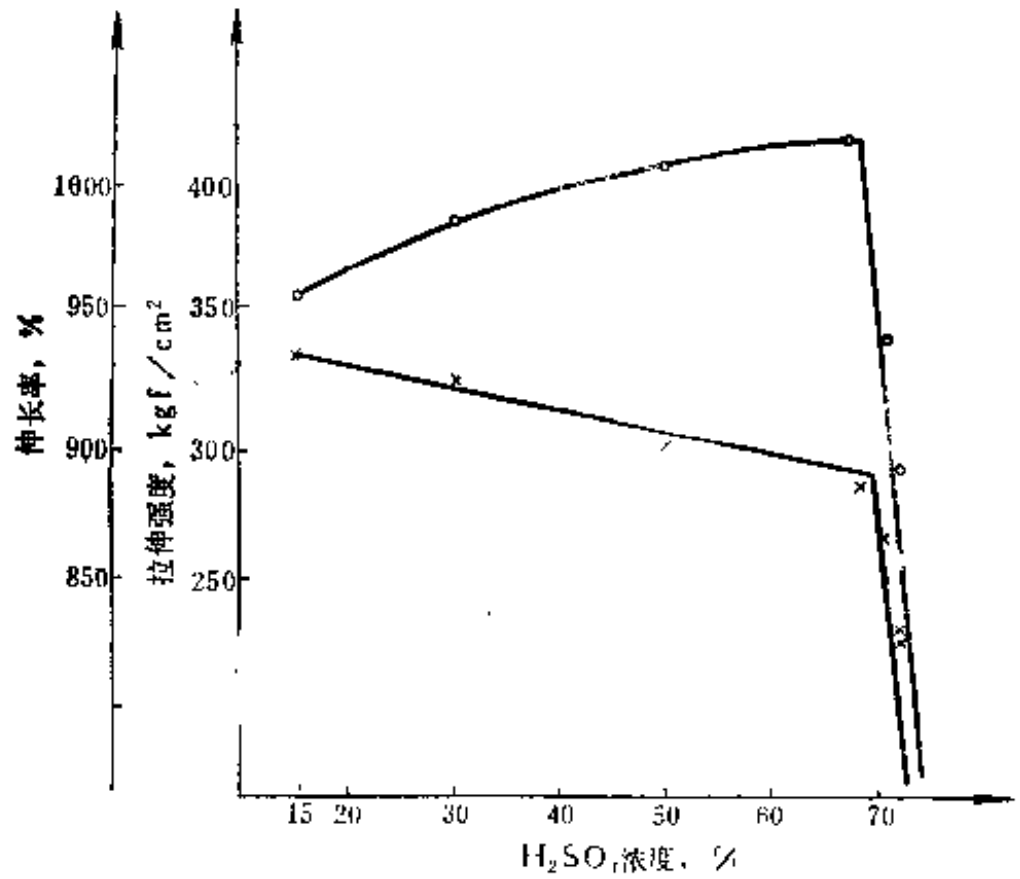


图 2-5-12 工业手套伸长率、拉伸强度与硫酸浓度关系

○—拉伸强度；×—扯断伸长率

(1kgf/cm²=0.0980665MPa)

稍有增加趋势，而扯断伸长率则逐渐减少；当浓度从70%继续增加，则拉伸强度及扯断伸长率均急剧下降。

（2）硫酸温度　硫酸的温度对试验结果的影响因浓度和时间而异。浓度为15%或70%以上时，在72小时的浸泡时间范围内，温度越高，拉伸强度下降越快。

（3）浸泡时间　试样在硫酸中浸泡时间的长短对试验结果的影响因浓度和温度而异。一般地说，在高温下，以及低浓度和高浓度中，浸泡时间影响较大。这时，拉伸强度的下降随时间增长而加快。

进一步用交叉分组的三因素的方差分析来处理试验数据，则可以看出，硫酸浓度、温度及其二者的交互作用对胶乳工业手套拉伸强度的影响特别显著，时间因素也有影响。

2. 氢氧化钠的浓度、温度和浸泡时间对试验结果的影响

（1）氢氧化钠浓度　以往的耐碱试验中，用55%的氢氧化钠溶液浸泡工业手套试样，其结果令人满意，即浸泡前后的弹性和机械强度变化不大。对比试验表明，在较低浓度下浸泡工业手套试样时，拉伸强度却有下降趋势。其中，浓度为20～30%时，性能明显下降。试验曲线如图2-5-13和图2-5-14所示。这种情况改变了人们过去认为氢氧化钠浓度越高，试验条件愈苛刻的看法。实际上，用55%的氢氧化钠溶液作为试验介质是不合理的。它不足于反映胶乳工业手套的耐碱性能。

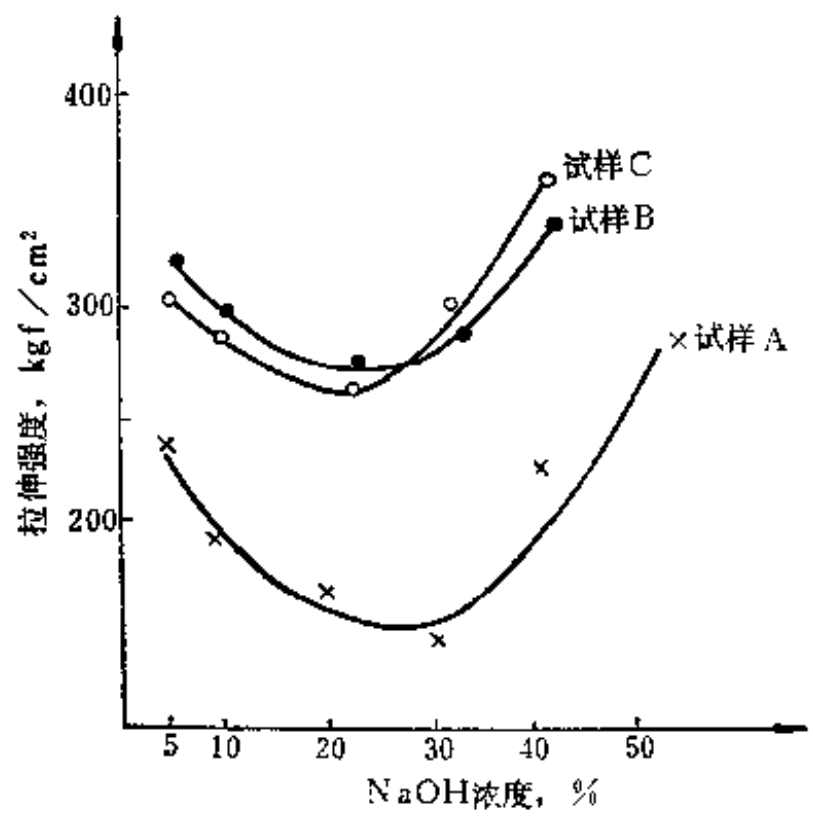


图 2-5-13 拉伸强度与NaOH浓度关系

试验条件：70℃×10h (1kgf/cm²=0.0980665MPa)

（2）温度　氢氧化钠溶液的温度对试验结果有一定影响，一般地说，在高温下的氢氧化钠溶液中浸泡过的试样，其拉伸强度、定伸应

力比在室温下浸泡要下降得快。

（3）浸泡时间　工业手套试样在氢氧化钠溶液中的浸泡时间对试验结果的影响因浓度和温度而异。用55%的氢氧化钠溶液在室温下浸泡试样，半年内性能变化也不大，只出现轻微的波动。用20%的氢氧化钠溶浓在70℃下浸泡试样，在72小时内，拉伸强度有下降趋势。在室温下浸泡时，强度也稍有下降，但下降幅度比70℃时为小。

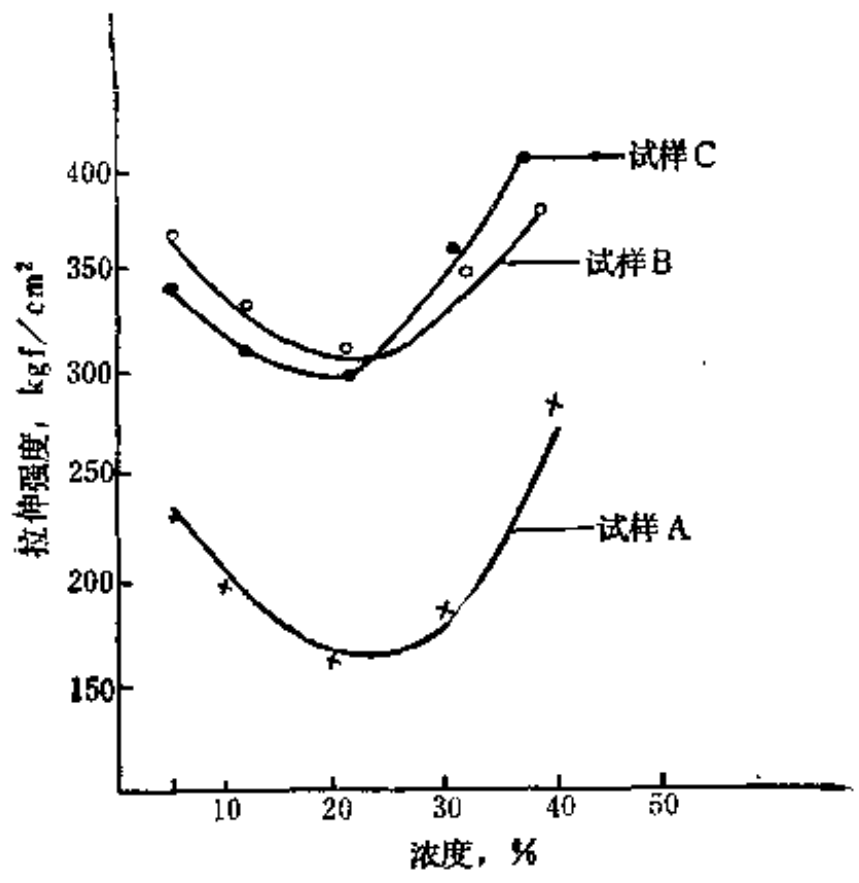


图　2-5-14　拉伸强度与NaOH浓度关系

试验条件：室温×48b（1kgf/cm²=0.0980665MPa）

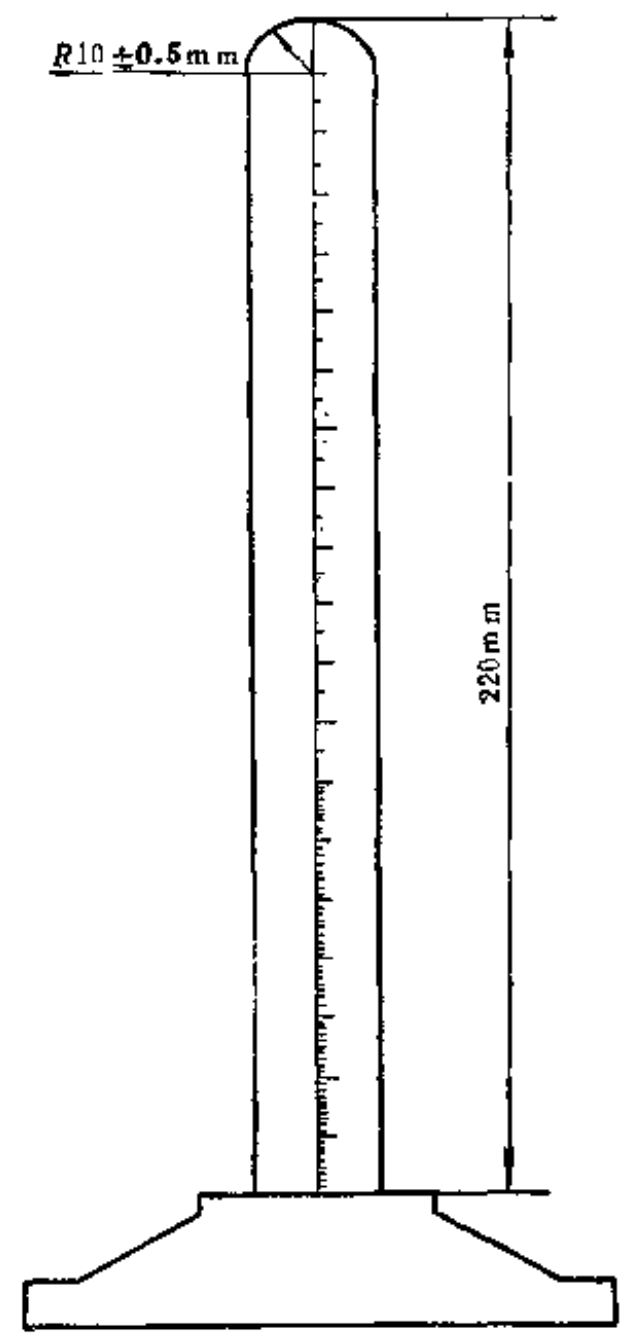


图 2-5-15　避孕套长度测定尺

四、胶乳避孕套物理性能测定

（一）长度和宽度测定

1．长度测定

（1）测定装置　划分成毫米分度的圆柱形尺。尺的顶端应呈半球状，半径为10±0.5 mm，如图2-5-15所示。

（2）方法　打开避孕套，轻轻拉伸两次，使皱摺拉平。把避孕套套在长度测定尺上，使之自由悬挂，在避孕套边圈外读到的最小刻度值则为避孕套长度值。

2．宽度测定

（1）测定装置　一般用毫米刻度钢尺。

（2）方法　展开避孕套并轻轻拉平，使之跨过尺的边缘自由悬挂，调整避孕套在尺子

上的位置，测量距离开口端85mm范围内任一部位的宽度，做好记录。

（二）针孔试验方法

1．原理

避孕套注入一定体积的水后，胶膜伸张。若胶膜有针孔存在，水将从内壁泄漏。对于更微小的针孔，也可通过在柔软的吸水纸上滚动而查出漏孔。

2．装置

本装置由能固定避孕套开口端的套筒夹环、与夹环相连的弯管、可计量的水容器、控制水流向的三通阀、进水管、溢流管及支承避孕套的平台等组成。仪器外形如图2-5-16所示。

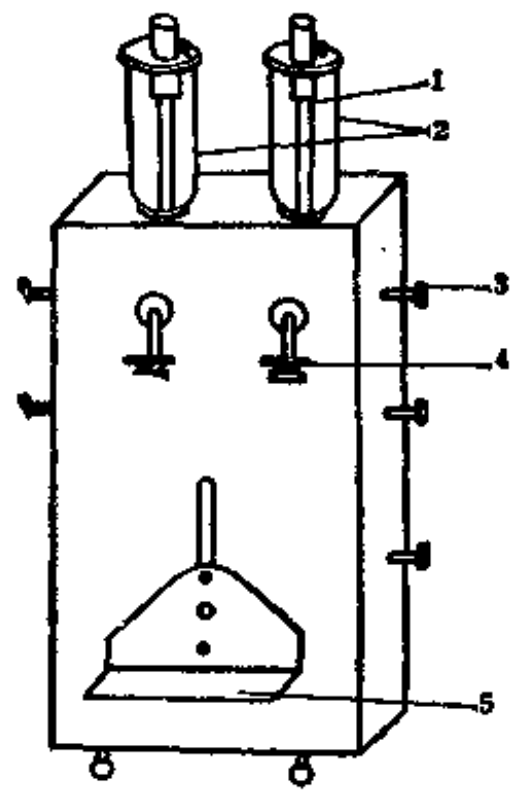


图 2-5-16 避孕套针孔测定装置示意图

1—溢流管；2—水容器；3—三通阀；4—夹环；5—平台

3．方法

戴上医用手套，以防指甲等外来因素损伤避孕套。在避孕套开口端附近标明试验号次。

将避孕套针孔测定仪的进水管与自来水管接通，把排水管插入至少低于仪器60cm的水槽。调节阀门和三通阀，使水流入水容器，当容器充水30ml时，则自动溢流。

把避孕套开口端套在装置的夹环上，使开口端朝上并自由悬挂。调节三通阀，使水进入避孕套。调节平台高度，使水位上升，观察胶膜有无漏水现象。若有，应标出针孔位置。若悬挂不少于1分钟后无漏水现象可见，则试验完毕。这时，如有必要，也可作进一步的检查。即取下避孕套，用手捏紧并旋转避孕套开口端，使其封闭后，在一张干吸水纸上滚动一、二周，检查纸上有无水迹。当发现水迹时，用手推压避孕套使水从针孔喷射，以确定孔眼位置。

重复上述步骤，直到所有样品试验完毕。

4．试验结果

用有洞或无洞表示之。根据试验记录，凡从避孕套底部至在长度测定尺上测得的110mm范围内有漏洞的试样，其试验结果记有洞；其余均记无洞。

5．避孕套处理

凡做过本试验的避孕套不管其有无漏洞，都应作废。

（三）破裂容量和压力的测定

1．原理

以一定的速率连续对避孕套充气，当胶膜达到极限强度时即破裂。从而测定避孕套的破裂容量和压力。

2．装置

能以一定的速度向避孕套充气的支架，并附有测定和记录气体容量和压力的装置，如图2-5-17所示。

3．方法

把避孕套套在充气夹具上，以0.4～0.5dm^3/s的速率向避孕套内充气。读取并记录避孕

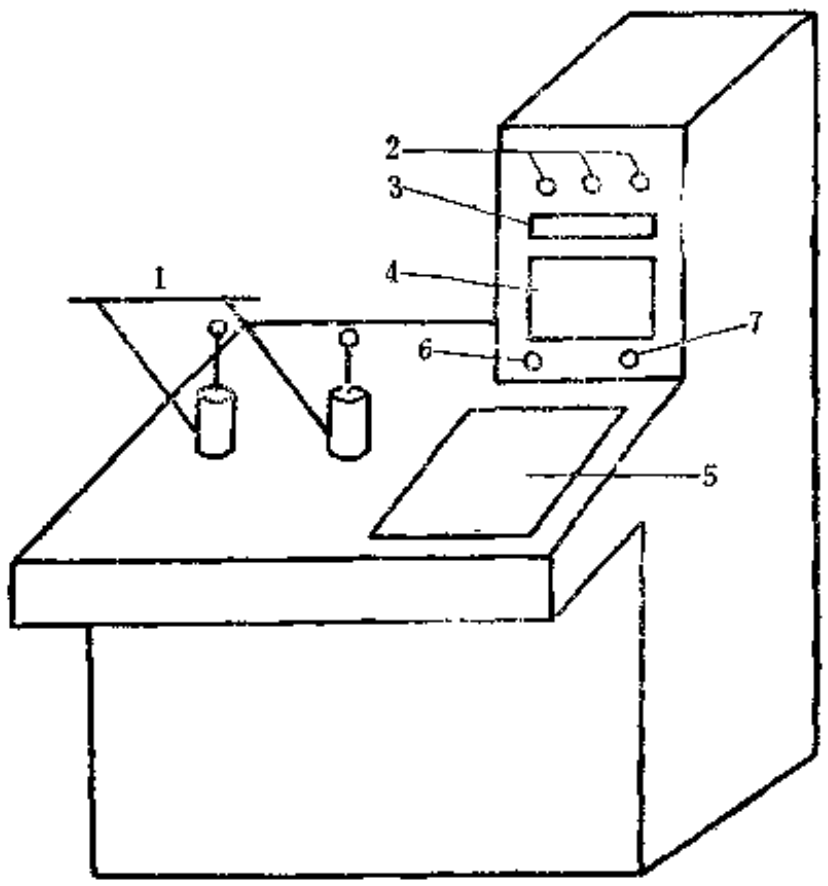


图 2-5-17 避孕套爆破仪外型简图
1—夹具；2—指示灯；3—爆破压力数字显示；4—频率积算仪；5—打印机；6—关闭按扭；7—启动按扭

套破裂时的容量和压力。

4．试验结果

直接用避孕套破裂时的容量和压力来表示试验结果。容量测量精确到0.5dm³，压力测量精确到0.1kPa。

（四）拉伸性能测定

1．原理

从避孕套上裁切环状试样，在拉力试验机上测定拉伸强度和伸长率。

2．测试仪器或工具

（1）裁刀　具有二片相距20±0.1mm的平行刀刃，刀刃长度不少于70mm。

（2）测厚计　分度为0.001mm的千分表，其压头直径10±0.1mm，压重100±10gf；

（3）低负荷拉力试验机　其要求见本章第一节的有关部分。夹持器应为滚筒式的。

3．试样制备

铺平避孕套，在垂直于其长度方向上用冲片机裁切试样。

4．方法

（1）用厚度计绕环形试样一周，测量不少于四个点的单层厚度，精确到0.001mm。

（2）用毫米尺测量环状试样的直径，精确到1mm。

（3）在低负荷拉力机上进行拉伸性能试验，步骤详见本章第一节拉伸性能试验方法。

5．试验结果及其计算

（1）试样的拉伸强度由下式计算并精确到0.5MPa；

$$T=\frac{F}{2Wt} \tag{2-5-13}$$

式中　T——拉伸强度，MPa；

F——扯断时的负荷，N；

W——试样宽度，mm；

t——试样单层厚度，mm（按测得的平均值）。

（2）试样的扯断伸长率由下式计算并精确到10%：

$$\varepsilon=\frac{K+2d-P}{P}\times 100 \tag{2-5-14}$$

式中　e——试样的扯断伸长率，%；

K——试样与滚筒接触部分的长度，mm；

d——试样扯断时滚筒中心距离，mm；

P——试样初始周长（按测得的环径的2倍），mm。

（五）耐贮存老化性能测定

1．原理

按避孕套原来的包装状态，置于高温烘箱中调整一段时间后，进行拉伸性能试验及破裂体积、破裂压力的测定。以模拟其耐贮存老化性能。

2. 装置

（1）老化箱　应符合HG4—876—84中的有关规定。

（2）避孕套破裂体积和压力测定装置　技术要求详见本节（三）的有关规定。

（3）低负荷拉力试验机　其要求见本节（四）的有关规定。

3. 方法

（1）把按原包装状态的避孕套放在老化箱中。在70±2℃的温度条件下调整166±2小时。然后在23±5℃的室温中停放不少于12小时，不多于96小时。

（2）打开包装，检查加热后的避孕套有无发粘、发脆或其它变质现象。

（3）按本节（三）的方法测定加热后的避孕套的破裂体积和破裂压力。

（4）按本节（四）的方法进行拉伸性能测定。

4. 试验结果

试验结果应包括下列各项：

（1）由3、(2) 方法中所观察到的避孕套变质情况；

（2）由3、(3)方法中测得的避孕套的破裂体积和破裂压力；

（3）由3、(4)方法中测得的避孕套的拉伸强度和扯断伸长率。拉伸强度按式(2-5-13)计算；扯断伸长率按式（2-5-14）计算。

五、胶乳气象气球爆破性能测定

胶乳气象气球按用途可分为探空气球和测风（包括测云）气球。胶乳气象气球在使用中常以爆破告终，因此，对胶乳气球的质量控制除了一般的拉伸性能以外，爆破性能也是重要的控制指标。

（一）探空气球爆破性能测定

1. 原理

以一定流速的压缩空气充入气球，直至球膜达到极限强度时即爆破，从而测定气球的爆破体积或爆破直径。

2. 试验仪器

（1）探空气球爆破体积测定仪；

（2）感量不大于5g的称重仪器；

（3）常用皮卷尺；

（4）分度为0.01mm的厚度计，其压重为100±10g，压头直径10±0.1mm；

（5）常用温度计。

3. 试样

直接取完整的探空气球进行试验。

4. 试验条件

（1）试验温度23±5℃；

（2）充气速度　严格按照各种规格气球的产品标准的有关规定。

5. 方法

（1）检查气球外观，轻轻倒出球内滑石粉，用规定的厚度计、称重仪器和量具分别测

量气球的最大与最小的双层厚度、重量及长度。做好记录。

（2）记录爆破室内温度。

（3）把气球套紧在充气球柄上，使之不漏气。将气球悬挂在空中，悬挂高度应大于该种规格气球的经验爆破直径。

（4）接通电源，使探空气球爆破体积测定仪预热15分钟。

（5）把仪器的温度盘旋钮旋至爆破室温度示值。

（6）关闭差压变动器前面三通阀上的连通阀，全开差压讯号阀、压力表取压阀、孔板前后差压讯号阀、节流件后的流量变换阀（对于80*球，此阀门应适当关小）。

（7）仪器预热至规定的时间，当气源压力在0.2～0.4MPa（2～4kgf/cm²）范围时，旋开气源阀门及孔板前流量变换阀门，再按仪器的"复零"按钮并立即按"启动"按钮，即开始对气球充气。

（8）根据产品标准规定的爆破充气速度，控制孔板处的工作压力。

（9）当气球爆破时，立即记录仪器显示的充入气体的体积容量，此容量即该气球的爆破体积●。

（10）关闭气源阀门及仪器开关，切断电源。

6. 试验结果

（1）用5(9)所获得的气球爆破体积表示，m³；

（2）或根据5、(9)的爆破体积，用圆球公式换算的爆破直径表示：

$$D=\sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} \qquad (2\text{-}5\text{-}15)$$

式中 D——气球爆破直径，m；

V——气球爆破体积，m³；

π——常数，取3.1416。

7. 试验报告

（1）气球规格、批号、长度、重量、双层厚度（最大和最小）；

（2）试验室温度；

（3）爆破体积或直径；

（3）试验日期及试验者。

（二）测风圆云气球爆破性能测定

1. 原理

与探空气球爆破原理相同。

2. 试验仪器

（1）气球爆破恒流计时体积测量装置；

（2）感量不大于1g的药物天平；

（3）划分成毫米刻度的尺；

（4）秒表，分度不小于0.2秒；

（5）厚度计和温度计，其要求与探空气球的相同。

● 若爆破室温度（t）未达到18℃时，可按下式修正之，

实际爆破体积＝仪器显示的爆破体积×〔1－0.0035×(18－t)〕

3. 试样

直接取完整的测风气球进行试验。

4. 试验条件

（1）试验温度23±5℃；

（2）充气速度：按产品标准的有关规定。

5. 方法

（1）完成（一）5、（1）、（2）、（3）步骤后，用气球爆破恒流计时体积测量装置进行试验。打开气源阀门，根据产品标准对不同规格气球所要求的充气速度，调节节流件前的阀门，使节流件前后的压差与一定的充气速度的要求相符。

（2）打开节流件通向气球的阀门，开始充气并立即按下秒表计时，注意严格控制节流件前后的压差，使之符合规定的要求。

（3）当气球爆破时，停止计时。记录充气时间，关闭气源阀门。

6. 试验结果

（1）用5、（3）获得的时间与充气速度的乘积表示被测气球的爆破体积。

（2）或根据爆破体积，按（一）6、（2）的公式计算爆破直径。

7. 试验报告

与（一）7.各项相同。

（三）影响因素

影响气球爆破性能的因素较为复杂。除球膜本身的性能外，试验条件如充气速度、试验室温度对胶膜伸张有一定影响，因而对气球爆破性能有影响。产品标准对不同规格的气球的充气速度有明确规定，而不同的充气速度则来自不同的压差，因此，在进行爆破试验时，应对节流件的阀门开关严加控制。

（李啸梅）

主 要 参 考 文 献

〔1〕 邓勃编，《数理统计方法在化学分析中的应用》，化学工业出版社，1981年。

〔2〕 Brown, R. P., "Physical Testing of Rubbers", P27～49, Applied Science Publishers Ltd, London, 1979.

〔3〕 阎尚春译、张维云校，"耐油耐化学药品试验"，国外橡胶资料，1977年第3期，沈阳橡胶工业制品所。

〔4〕 ISO 4074/2—80 Rubber Condoms——Part 2, Determination of Length.

〔5〕 ISO 4074/5—84 Rubber Condoms——Part 5, Teseing for holes.

〔6〕 ISO 4074/6—84 Rubber Condoms——Part 6, Determination of bursting volume and pressure.

〔7〕 ISO 4074/9—80 Rubber Condoms——Part 9, Determination of tensile properties.

〔8〕 ISO/DIS 4074/7—82 Rubber Condoms——Part 7, Determination of resistamce to storage.

〔9〕 日本工业规格 JIS T9111——1978ラテックス制コンドーム.

[General Information]
书名=橡胶工业手册　修订版　第七分册　生活橡胶制品和胶乳制品
作者=
页数=487
SS号=0
出版日期=

封面
书名
版权
前言
目录
正文