

我国胶鞋工业使用橡胶的现状

黄永

(中国橡胶工业协会胶鞋分会, 山东 青岛 266002)

摘要: 简介了我国胶鞋工业生产经营情况, 并就胶鞋生产所用合成橡胶情况重点叙述, 包括合成橡胶使用比例及其各胶种的使用特点, 最后提出鞋用合成橡胶的发展建议。

关键词: 胶鞋; 合成橡胶

胶鞋最根本的原材料是橡胶。几年来, 受天然橡胶(NR)产量限制, 我国胶鞋行业 NR 和合成橡胶(SR)进口量占橡胶总用量的 2/3 (有时为 3/4)。随着科技进步, SR 逐渐成为胶鞋工业主要原材料。2007 年胶鞋分会对 4 家规模企业(四川资阳征峰公司、三五三七公司、三五三九公司、双星成都鞋业公司)调查得出, SR 用量占橡胶用量的 45%。根据近年来我国胶鞋生产中的 SR 用量不断上升的情况, 我们对胶鞋中使用的 SR 品种、用量、性能要求及应用范围作如下介绍。

1 我国胶鞋工业简况

我国胶鞋企业最早出现于 20 世纪初。1917 年, 历史上首家胶鞋厂诞生于广州。随后在广州、上海两地形成了胶鞋制造业。此后 20 余年间, 胶鞋成了我国第一代橡胶主力产品, 这种局面保持到 20 世纪 40 年代国产轮胎诞生为止。随着各类橡胶制品相继推出, 胶鞋在橡胶行业中的相对用量逐渐下降。在改革开放前的 20 多年间, 胶鞋耗胶量一直保持为橡胶工业总耗胶量的 10%。改革开放后, 特别加入 WTO 后的短短几年中, 胶鞋的产销持续两旺, 出口屡创新高, 在橡胶行业中所占的耗胶比例也上升到 12.17%。2007 年全国橡胶总用量在 550 万 t, 用于制鞋方面的就有 49.5 万~55 万 t。

今天, 我国已是世界最大的胶鞋生产国, 年产各类胶鞋 56 亿双(包括传统法胶鞋、新工艺法

胶鞋, 以及量大面广以橡胶或广义弹性体为主材料的运动鞋、旅游鞋、时尚鞋等; 但不包括以非橡胶或非弹性体为主材的鞋类, 例如皮鞋、布鞋)。全国现有全部或部分生产胶鞋的制鞋企业 1 万余家(不包括为制鞋业提供的鞋材、鞋机、鞋模及辅助材料的配套厂), 员工人数逾 150 万, 2004 年耗胶 50.5 万 t, 位居世界第一, 其中 NR 26.5 万 t, SR 24.0 万 t; 同年橡胶行业耗胶量为 415 万 t, 其中 NR 177 万 t, SR 238 万 t。在全国范围内, 形成了号称“三州一都”, 即广州、泉州、温州和成都的四大胶鞋制造中心。就目前而论, 我国胶鞋的销售市场主要在国外, 56 亿双产品中, 75% 供出口。以 2004 年为例, 胶鞋创汇达 75.67 亿美元, 大大超过了轮胎创汇值(2005 年为 32 亿美元)。

2 我国胶鞋中使用 SR 情况

我国胶鞋中使用 SR 总的状况可以概括为: 用量不小, 使用比例仍偏低。

SR 的使用比例是指 SR 用量在橡胶总用量中所占的百分率, 常被用来反映橡胶资源使用状况。目前, 世界 SR 平均使用比例为 60%, 发达国家为 65%~70%。2004 年我国 SR 使用比例为 57%。接近于世界平均水平。2004 年我国胶鞋的 SR 使用比例为 48%, 低于国内总的 SR 使用比例, 也低于国外同行的平均水平(根据资料介绍, 国外胶鞋 SR 平均使用比例高达 60%~70%), 主要原因是以下几方面。

一是历史原因。胶鞋行业在我国起步时,SR尚未形成工业化生产,所以早期的胶鞋配方全部采用NR。解放后,借鉴前苏联经验,胶鞋中开始使用SR,但普遍采取与NR并用。由于胶鞋工艺的特殊性,SR的并用比往往很低,有的部件(如胶浆、海绵)使用比例通常为零。

二是工艺原因。这在传统法胶鞋(以粘贴成型、加热硫化生产的品种)中尤为突出,因为传统胶鞋的成型很大程度上依赖手工,借助于胶料的自粘性(也称成型粘性)并结合操作者的熟练程度来完成。NR具有良好的自粘性而成为首选对象,而SR一般缺乏粘性而习惯于较少量掺用。

三是成本原因。国产SR在初期开发阶段的价位普遍高于NR,企业从经济效益着眼,不得不压缩SR的使用比例。随着市场的不断变化,SR的成本低于NR价格时,SR的所占比例就要提高,最高能占57%,反之占30%~40%。

四是助剂配套。SR的加工性能的确不如NR,为此开发了一些专用的助剂而加以克服。例如增粘剂大大改进了SR的粘性,从而解决了粘贴操作中的困难。又如,内脱模剂的使用大大改善了胶料的流动性,并解决了收缩变形大的难题。

五是认识原因。总的来说,由于上述各种原因,很容易导致对SR的认识片面化。往往只看到SR不利的一面,却忽视了其固有的如下优点:相对分子质量适当而无须塑炼,还有较好的抗硫化返原性以及耐油、耐溶剂性能。认识上的片面性也制约了SR的扩大应用。

时至今日,上述因素基本上已消除,特别是高效、多能的新型加工助剂的成功应用,加速了SR加工性问题的解决。NR和SR价格出现倒挂更促进了SR的推广应用,目前NR的吨价为14 000元,而国产丁苯橡胶的吨价仅11 500元。以上各种情况的变化使得胶鞋SR使用比例出现了较大提高,从过去的20%~25%跃升到50%,估计今后还有进一步提高的空间。而且50%的数值还没有把“类橡胶高分子材料”(包括高抗冲聚苯乙烯、乙酸乙烯酯共聚物、聚氨酯、热塑性丁苯橡胶等常用的属于弹性体范畴的合成树脂,2004年这类材料总耗用量已达18万t)计算进去。因为,按ASTM的界定,在室温下拉断伸长率不小于

200%的高分子材料都属于弹性体。如果按此计算,则胶鞋的SR使用比例将是62%。

SR使用比例的提高还得益于新工艺胶鞋(也称橡塑鞋,包括冷粘和注塑两大类)的生产。

3 胶鞋生产对橡胶性能的要求

胶鞋现行的两大工艺是传统工艺和新工艺。

传统工艺是指制作各组合部件的胶料经过热炼、挤出、压延、冲切而成一定形状和尺寸的坯件,然后与鞋帮贴合成整鞋,最后进硫化罐硫化,得到成品。

新工艺包括冷粘和注塑两种。(1)冷粘。先用模压法加工底部件(包括大底和内底,后者在模压的同时还要发泡成微孔状态),然后将它们和已经缝制好的鞋帮用胶浆粘贴,再在室温下固化、停放、脱楦而成。(2)注塑。把预先缝制好的鞋帮套上鞋楦,连同鞋帮定位于注塑模具中,再将塑化好的热塑性丁苯橡胶或聚氯乙烯注入模腔,填满楦底和腔壁之间的空隙,并与帮底融合成整鞋,脱模得成鞋。

无论采用哪种工艺,产品均需要达到标准规定的物理性能,如强度、硬度、耐磨性等,根据使用特点,性能要求各有偏重,具体如下。

1. 拉伸性能。胶鞋是生活用品,对拉伸性能没有太高要求,如大底的拉伸强度不低于10 MPa,拉断伸长率不小于400%即可。丁苯橡胶(SBR)、顺丁橡胶(BR)等胶种完全可以满足。

2. 耐屈挠性能。人在行走时,鞋子不断重复弯曲。为确保不断底,胶鞋大底含胶率不低于45%,因为SR的抗屈挠性能一般不如NR,所以可采用SR/NR并用,配用古马隆树脂也有效。

3. 耐磨性能。这是胶鞋的关键指标,SBR和BR的耐磨性能都很理想,满足胶鞋需要没有问题。

4. 粘合强度,即围条与底、帮之间的粘合力一般要求达到 $2 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上。SR在这方面不如NR,采用SR的胶料需添加增粘剂来达到要求。

5. 抗湿滑性能。多数SR在这方面不如NR,而中乙烯基橡胶例外,但其尚未在国内实现工业化。

另外还要按不同工艺,对加工性能提出指标,具体如下。

1. 对传统工艺胶鞋, 一般要考虑 NR 的抗硫化返原问题; 高填充有利于降低成本, 充油 SR 具有这方面的优势; 胶鞋的生产流程长, 且在较高温度(50~70 °C)下进行, 加上返回胶的反复使用, 所以要慎防胶料焦烧, 这主要取决于配方设计, 而与胶种的关系不大; 粘性是大部分 SR 的弱点(异戊橡胶例外), 通过配用增粘剂可以得到解决; 胶料混炼胶防止两种倾向, 一是脱辊, BR 胶料比较常见, 措施是控制好辊温及配用强效增粘剂, 二是粘辊, 常见于氯丁橡胶(CR)胶料, 解决办法是调

节好辊温及配用内脱模剂。

2. 对新工艺鞋(橡塑鞋)而言, 主要有以下两项。良好的流动性, 以确保花纹清晰、轮廓分明; 可操作性, 主要针对溶剂胶浆而言, 希望其具有易于涂刷的特性及一定的粘性保持期。

4 胶鞋中应用的 SR 种类

近几年来, 胶鞋中应用的 SR 品种有所增加, 总共有八九种。它们的性能特点和应用范围也各有不同(见表 1)。

表 1 SR 在胶鞋中的应用情况

SR 种类	年用量/万 t			具体应用部位	
	传统工艺胶鞋	新工艺胶鞋	小计	新工艺胶鞋	传统工艺胶鞋
SBR	6.6	6.1	12.7	大底、内底、围条、包头、鞋跟	各类鞋底部件
BR	5.0	4.7	9.7	大底、内底、围条、包头、鞋跟	各类鞋底部件
CR、丁腈橡胶(NBR)	0.1	1.0	1.1	耐油鞋靴的底和面	冷粘鞋胶浆
异戊橡胶(IR)	0.3		0.3	高透明底、无浆围条背衬	
三元乙丙橡胶(EPDM)	0.1	0.1	0.2	新型海绵	新型海绵
合计	12.1	11.9	24.0		

1. 乳聚丁苯橡胶(ESBR)。ESBR 在胶鞋中的用量最大, 由于生胶粘度中适宜(门尼粘度 50~55)而无须塑炼, 与 NR 相比, 有简化工艺及节能的优点; 易和 NR 共混, 且共混比不拘; 缺点是自粘性较差, 收缩变形大, 半成品部件的尺寸不易控制, 给成型带来困难。

2. 溶聚丁苯橡胶(SSBR)。SSBR 在加工性能上比 ESBR 有所改进, 包括收缩率有所减小, 而弹性则有所改进, 因此很适合于在胶鞋中使用。

3. BR。BR 曾经是胶鞋中用量最大的 SR 品种, 后来才被 SBR 超过。它具有无色透明、耐磨、耐寒等优点, 但有易脱辊、粘性差等缺点, 通常可与 NR 并用来取长补短。

4. IR。目前国产 IR 尚未工业化, 通常从日本和俄罗斯进口。它具有其他 SR 所缺乏的易粘性和高透明度, 因此适合制作无外露浆胶鞋的背衬胶及全透明底。

5. 充油聚丁二烯(OEPB)。OEPB 是高 1,2-结构含量聚丁二烯充油 30~40 份而得。它的低温性能良好, 且有低生热、耐热老化、吃粉快、易薄通、表面光滑等优点。

6. 中乙烯基聚丁二烯。它具有优良的抗湿滑性, 能为胶鞋提供理想的实用价值, 但由于相对分

子质量分布窄, 加工性能较差, 需要改进。此胶由燕山公司 20 世纪 80 年代开发, 有待实现批量生产。

7. CR。CR 主要用于鞋用胶浆的制备, 目前国内所用的品种为国产的 JDJ-240 型和进口的日本 A-90 型。

8. NBR。NBR 用于耐油胶鞋、靴的制造。

9. EPDM。EPDM 与聚丙烯共混成热塑性弹性体, 国外用来制造内底海绵。

5 鞋用 SR 的发展建议

综上所述, 近年来我国胶鞋工业用 SR 的数量、品种和使用比例都呈现增长趋势, 这意味着与国外胶鞋工业的差距正在缩小。但是, 真正要把 SR 用好, 还需做好以下工作。

1. 有些品种需要继续开发和完善, 如中乙烯基聚丁二烯。

2. 有些品种需要补缺, 如 IR。

3. 有些品种虽已工业化, 但性能水平与国外同品种相比, 仍有差距, 亟待赶上。

参考文献: 略