



С.С. Мусаев, З.О. Муродова

**ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ  
НИЗА ОБУВИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ  
ЭЛАСТОМЕРА И ТЕРМОПЛАСТА**



---

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН

БУХАРСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ

С.С.Мусаев, З.О.Муродова

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ НИЗА ОБУВИ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ  
ЭЛАСТОМЕРА И ТЕРМОПЛАСТА  
МОНОГРАФИЯ

БУХАРА-  
2021  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
“ДУРДОНА”

---

МОНОГРАФИЯ

---

УДК 685.34.022:687.074

ББК 35.728

М 90

Мусаев С.С., Муродова З.О.

Оптимизация технологических параметров получения деталей низа обуви на основе смесей эластомера и термопласта. [Текст]: Монография/ Бухара: Дурдона, 2021. – 132с.

#### РЕЦЕНЗЕНТЫ:

С.И. Дустов – Доцент кафедры «Технологии и дизайн изделий из кожи» Бухарского инженерно-технологического института, кандидат технических наук.

Р.А. Махмудов – доцент кафедры «Химической технологии неорганических веществ» Бухарского инженерно-технологического института, кандидат технических наук

В монографии изложены результаты исследований разработки и оптимизации рецептов подошвенных композиций на основе производных полиолефинов для условий эксплуатации в сухом жарком климате. А также даны информации современных синтетических материалов в производстве деталей низа обуви для сухого жаркого климата. Приведены особенности климатических условий сухого жаркого климата. Выявлены наиболее важные информативные признаки для разработки рецептуры подошвенных композиций. Исследованы возможности использования полиолефиновых эластомеров и термопластов для получения деталей низа обуви. Модифицированы свойства подошвенной композиции с различными целевыми ингредиентами. Оптимизирован состав подошвенных композиций на основе тройного этиленпропиленового каучука и полипропилена.

Монография рекомендована к печати решением Совета Бухарского инженерно-технологического института №7 от 25 декабрь 2021 года.

---

ISBN 978-9943-7844-5-1

© Мусаев С.С., Муродова З.О.

---

## О Г Л А В Л Е Н И Е

### **I. ГЛАВА. СОВРЕМЕННЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДЕТАЛЕЙ НИЗА ОБУВИ ДЛЯ СУХОГО ЖАРКОГО КЛИМАТА**

- 1.1. Особенности климатических условий сухого жаркого климата.....9
- 1.2. Термопластичные полимерные композиции на основе смесей эластомера и термопласта, новые перспективные материалы для обувной промышленности.....12
- 1.3. Получение и переработка композиций на основе эластомера-термопласта.....22
- 1.4. Структура и свойства термопластичных полимерных композиций на основе эластомера-термопласта .....28

### **II ГЛАВА. РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТОВ ПОДОШВЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СУХОМ ЖАРКОМ КЛИМАТЕ.**

- 2.1. Выявление наиболее важных информативных признаков для разработки рецептуры подошвенных композиций.....37
- 2.2. Исследование возможности использования полиолефиновых эластомеров и термопластов для получения термопластичной полимерной композиции..... 43
- 2.3. Модификация свойств подошвенной композиции различными целевыми ингредиентами.....50
- 2.4. Оптимизация состава подошвенных композиций на основе тройного этиленпропиленового каучука и полипропилена.....88

### **III ГЛАВА. ПОДОШВЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ.**

- 3.1. Производство деталей низа обуви из композиций на основе термоэластопластов.....105
- 3.2. Подошвенные композиции и формуемые из них изделия.....115
- В ы в о д ы.....126
- Список использованной литературы.....127

## В В Е Д Е Н И Е

В современный период острая проблема обеспечения населения товарами народного потребления, в частности, обувью может быть решена только на основе коренного технологического перевооружения предприятий кожевенно-обувной отрасли на основе использования наиболее эффективных решений отечественной и мировой науки и техники, направленных на расширение ассортимента обувных материалов, на повышение производительности труда [1].

Одним из перспективных направлений интенсификации обувного производства является совершенствование процессов изготовления деталей низа обуви, из термоэластопластов (ТЭП). Термопластичные эластомеры или термоэластопласты (ТЭП) занимают промежуточное положение между термопластичными и эластомерными полимерами. Структурные особенности ТЭП: наличие в макромолекуле жестких и эластичных блоков, обуславливают их специфические свойства, а именно, возможность переработки при повышенных температурах подобно термопластам и (в определенном интервале рабочих температур) высокие значения механических характеристик, присущие вулканизованным эластомерам.

Разработка ТЭП началась сравнительно недавно. Первыми полимерами этого класса следует считать уретановые термоэластопласты, которые стали применяться в промышленности в конце 50-х годов сначала в специфических областях (для получения эластичных волокон) [3], а затем (с 1965 г.) – как заменители эластомеров. В 1963 г. появились блок сополимеры стирола с бутадиеном и изопреном, полиэфирные и другие типы ТЭП [5]. В настоящее время осуществлено крупнотоннажное производства четырех типов ТЭП: бутадиен- (изопрен) стирольных, уретановых, полиэфирных и полиолефиновых. Первые три типа получают каталитической полимеризацией исходных мономеров, а полиолефиновые термопластичные эластомеры изготавливают, в основном, механическим смешением тройного этиленпропиленового каучука (ТЭПК) с полиолефинами (ПО), в т.ч.: с изотактическим полипропиленом (ПП), полиэтиленом (ПЭ) и их блок-сополимерами.

В настоящее время особый интерес представляет получение нового класса композиционных материалов на основе полиолефинов.

Полиолефиновые термопластичные эластомеры получают методом смешения полиолефиновых эластомеров и термопластов, взятых в определенных соотношениях, с последующим введением в расплав вулканизирующего агента и проведение вулканизации в процессе смешения (способ получил название «динамической» вулканизации) [2].

Перспективность данного материала связана с удивительным набором характеристик, получаемых в результате процесса смешения: наличием термопластических свойств, возможностью переработки композиции всеми методами переработки термопластов и сохранением высоких значений эластичности, характерной для эластомеров.

Однако на сегодняшний день отсутствуют систематические исследования по методам получения термопластичной полимерной композиции, отсутствуют научные подходы к управлению показателями физико-механических и физико-химических свойств.

Остается не изученным вопрос разработки рецептурно-технологических параметров получения материалов для низа обуви и выявления влияния состава композиции на эксплуатационные, технологические и другие свойства, которые определяют выбор композиционного материала и области использования.

Совокупность исследований композиционных систем на основе тройного этиленпропиленового каучука и полиолефинов в направлении целенаправленного формирования необходимого набора значений эксплуатационных и технологических свойств представляет особую актуальность и значительный интерес для специалистов обувной и ряда других отраслей промышленности.

## **1. СОВРЕМЕННЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДЕТАЛЕЙ НИЗА ОБУВИ ДЛЯ СУХОГО ЖАРКОГО КЛИМАТА**

Обувь является одним из наиболее массовых изделий легкой промышленности и выполняет функции защиты ног человека от внешних воздействий.

Современную обувь можно классифицировать по большому количеству признаков, основными из которых являются: назначение, вид, применяемые материалы, метод крепления низа обуви и др. (10).

Для изготовления низа обуви используют подошвенные материалы природного или синтетического происхождения: натуральная кожа, дерево, войлок, резина, термопласты, термопластичные эластомеры, полиуретаны.

Дефицит большинства природных материалов, узкий диапазон значений эксплуатационных свойств и невозможность его расширения, сложность и трудоемкость переработки, а также ряд других недостатков не позволяют удовлетворить требования населения к обувным подошвенным материалам.

Единственным направлением увеличения выпуска обуви и удовлетворения требований потребителей с точки зрения эксплуатационных свойств является расширение производства синтетических подошвенных материалов и совершенствование технологии их переработки на детали низа обуви [11].

В зависимости от условий эксплуатации потребители предъявляют к обувным синтетическим подошвенным материалам определенный набор требований.

Отсутствие в настоящее время научно обоснованных требований к обувным подошвенным материалам потребовало решения задачи по выявлению особенностей климатических условий региона с сухим жарким климатом и разработки значений единичных показателей качества обувных подошвенных материалов.

В свете решения задач, поставленных в данной работе, представляется целесообразным рассмотреть требования, предъявляемые к деталям низа обуви, эксплуатируемой в условиях сухого жаркого климата, а также провести анализ перспективных синтетических полимеров, изыскать возможности их использования для производства материалов низа обуви методом литья, разработать методику выбора композиций и технологию изготовления деталей низа обуви.

### **1.1. Особенности климатических условий сухого жаркого климата.**

Одним из основных направлений повышения качества обуви является разработка технических требований к обувным материалам для конкретных групп обуви [12]. Несмотря на большое количество стандартов на обувные подошвенные материалы и на номенклатуры показателей качества до настоящего времени еще недостаточно изучен вопрос влияния климатических факторов внешней среды на технические требования к обувным подошвенным материалам.

Учет климатических условий разных регионов следует проводить уже на стадии проектирования обуви. Обувь, изготовленная с учетом климатических особенностей, расширяет зону комфорта, повышает работоспособность человека и предохраняет от возможности возникновения некоторых заболеваний вследствие перегрева или переохлаждения.

Климат земного шара условно делят на холодной, умеренный и тропический [13]. Тропический климат подразделяют на сухой жаркий и теплый влажный.

Для сухого жаркого климата характерно жаркое и продолжительное лето с высоким уровнем солнечной радиации, высокой дневной температурой, достигающей значения  $+57^{\circ}\text{C}$  в тени, низкая относительная влажность воздуха (до 10%) и довольно резкие суточные колебания температур (до  $40^{\circ}\text{C}$ ). Значения основных климатических факторов сухого жаркого климата приведены в табл. 1.1 [15].

**Таблица 1.1**

Пределные значения климатических факторов  
сухого жаркого климата

Климатические факторы	Значение для зон с сухим жарким климатом	Значение для района Средней Азии (Ташкент)
Абсолютный минимум температуры воздуха, $^{\circ}\text{C}$	-10	-20
Абсолютный максимум температуры воздуха, $^{\circ}\text{C}$	57	50

Средняя максимальная температура воздуха за год, °С	40	35
Температура поверхности тела на солнце, °С	100	90
Суточный перепад температуры воздуха, °С	40	35
Максимальная относительная влажность воздуха, %	80	80
Минимальная относительная влажность воздуха, %	10	10
Интенсивность солнечной радиации, кДж/м <sup>2</sup> с	1,12	0,98
Грибковая плесень	отсутствует	отсутствует
Роса	присутствует	Присутствует
Пыль	--	--
Пылевые бури	--	--
Соли в воздухе	--	--

Сухой тропический климат характерен для пустынь Африки, Аравии, Ирана, Турции, Австралии, Калифорнии. Наиболее близок к этому климату регион Средней Азии, где и был проведен опрос мнений специалистов с целью выявления наиболее важных информативных признаков для разработки подошвенных композиций, удовлетворяющих требованиям потребителей данного региона.

В соответствии с экономической и технической целесообразностью рекомендуется изготавливать изделия, пригодные для эксплуатации сразу в нескольких районах [13].

Однако, существенные различия в численных значениях показателей климатических факторов районов земного шара исключает возможность разработки единых нормативных требований к обувным подошвенным материалам.

Создание обуви целевым назначением для населения региона сухого жаркого климата связано с решением ряда материаловедческих

(разработка рецептуры полимерной композиции, удовлетворяющей потребностям населения данного региона) и конструкторских задач (учет традиций и национальных особенностей коренного населения).

Традиционным материалом для изготовления подошв в условиях носки сухого жаркого климата является натуральная кожа. Недостатки подошвенной кожи (высокая истираемость и жесткость, а также высокий показатель теплопроводности) привели к замене данного материала некоторыми марками резин [16]. При появлении на обувном рынке новых подошвенных материалов на основе поливинилхлорида, полиуретана и дивинилстирольных термоэластопластов появилась надежда на расширение ассортимента материалов для низа обуви. Однако, по своим эксплуатационным характеристикам и санитарно-гигиеническим свойствам эти материалы оказались непригодными для использования в районах с сухим жарким климатом [17].

Приведенные выше данные о климатических особенностях рассматриваемого региона, позволяют говорить о роли материала низа обуви, от качества которого во многом зависит сохранение здоровья и работоспособности человека.

Необходимость учета влияния комплекса климатических факторов на комфортное состояние человека в естественных условиях определяет постановку задачи по разработке высококачественных эффективных средств защиты стопы человека от перегрева.

Поэтому, изыскание новых композиционных материалов из имеющегося отечественного сырья для производства синтетических подошвенных материалов, приемлемых для эксплуатации в сухом жарком климате, и разработка вопросов их переработки на детали низа обуви является на сегодняшний день важной задачей.

## **1.2. Термопластичные полимерные композиции на основе смесей эластомера-термопласта – новые перспективные материалы для обувной промышленности**

В конце 50-х годов на мировом рынке, традиционно принадлежащем резинам, появились термопластичные эластомеры. Термоэластопласты – полимерные материалы, сочетающие свойства сшитых эластомеров со свойствами термопластов; их уникальные свойства связаны с особенностями их структуры. Отсутствие химических

связей между цепями полимеров позволяет перерабатывать их методами, используемые при переработке линейных термопластов, что определяет повышенный интерес производителей к использованию ТЭП [19]. Потребление ТЭП быстро возрастает и в 1985 г. составило 471 тыс.т, в 1990 г. – 742 тыс.т, а по прогнозам фирмы «Монсанто» в 1995 г. их будет выпущено 1027 тыс.т [20].

Существующие в настоящее время способы получения блок-сополимеров позволяют синтезировать множество материалов с разнообразными свойствами [21]. Для практического применения в обувной промышленности наибольший интерес представляют 4 типа ТЭП [5]: бутадиен (изопрен)-стиральные, полиэфирные, уретановые и полиолефиновые. Способы их получения, свойства, структура и области применения описаны в литературе [5]. Однако, несмотря на преимущества в технологии переработки, ТЭП по сравнению с традиционными резинами имеют и некоторые недостатки.

Бутадиен-стиральные и изопрен – стиральные ТЭП, уступая вулканизованным эластомерам по прочности и деформационным характеристикам при повышенных температурах, имеют более высокие значения остаточных деформаций, обладают низкой теплостойкостью, низкой стойкостью в углеводородных средах и низкими значениями адгезионной прочности с материалами верха обуви [24].

Полиуретановые и полиэфирные ТЭП имеют очень большую жесткость и высокую стоимость по сравнению с полиолефиновыми ТЭП (табл. 1.2) [24].

Из табл. 1.2 видно, что цена на полиолефиновые термопластичные эластомеры являлась одной из самых низких и увеличивалась более медленными темпами, равномерно, без резких скачков по сравнению с ростом цен на другие типы термоэластопластов. по соотношению цены и значений показателей свойств полиолефиновые термоэластопласты являются наиболее конкурентоспособными на американском рынке по сравнению с другими типами термоэластопластов. Проведение сопоставительного анализа по нашей стране невозможно ввиду отсутствия отечественных полиолефиновых термоэластопластов.

**Таблица 1.2**

**Цена на различные виды термоэластопластов в США**

Тип	Цены в указанные годы, долл/т
-----	-------------------------------

термоэластопласта	2006	2009	Средн. % изменения	2012	Средн. % изменения	2013
Полиолефиновые	1000- 1400	1540	+10	1444- 2666	+33	2111- 2777
Стирольные	1000	1100	+10	1444- 2666	+86	1444- 4222
Уретановые	2440- 2890	-	-	4444- 5556	+88	2000- 5555
Полиэфирные	2890- 3110	3300	+10	5222- 5778	+67	5222- 5777

Сейчас в промышленном масштабе изготавливается большое количество композиционных материалов со свойствами термоэластопластов [29], которые по способу получения можно подразделить на две группы. Первая – это синтез блок-сополимеров, макромолекулы которых состоят из различных по химическому строению и свойствам блоков; вторая – создание композиций со свойствами ТЭП на основе смесей полимеров, которые порознь не обладают свойствами термоэластопластов (эластомеры и термопласты) [31]. При повышенных температурах такие композиции могут перерабатывать как расплавы, а после охлаждения и при температурах эксплуатации изделий характеризуются высокой эластичностью.

Блок-сополимер, обладающие свойствами термоэластопластов, состоят из блоков различного химического состава и имеют строение [АВА] или [АВ]<sub>n</sub> [30]. Вследствие термодинамической несовместимости блоков происходит микрофазовое разделение и поэтому блок-сополимеры имеют двухфазную структуру [5]. Эти материалы содержат большую долю мягких блоков, определяющих гибкую эластомерную природу сополимера, и незначительную часть жестких блоков, которые играют роль узлов физической сетки и наполнителя [30]. В результате ассоциации жестких блоков образуются дисперсные домены размером 100-300 А, химически связанные с эластомерной матрицей и выполняющие функции поперечных связей и частиц усиливающего наполнителя.

При температурах выше  $T_{ст}$  или  $T_{ст}$  жесткого блока происходит их размягчение или плавление и в отличие от вулканизированных эластомеров возможна переработка материала через расплав. Свойства

таких материалов зависят как от химической природы и молекулярной массы блоков, так и от соотношения, последовательности расположения и размеров жестких и мягких блоков [30].

Следует отметить, что блок-сополимеры характеризуются повышенной воспроизводимостью свойств при повторной переработке [5]. Это связано с тем, что стремление к расслоению разнообразных блоков, связанных в одну молекулу, сдерживается соединением блоков прочными химическими связями в одной макромолекуле.

На сегодняшний день наибольший интерес представляют смеси полимеров, обладающие термоэластопластичными свойствами: модифицированные термоэластопласты и композиции жесткого термоэластопласта и эластомера. Такие композиции являются наиболее перспективными материалами для практического использования. Правильно подбирая состав смесей, можно получить материалы с необходимыми свойствами значительно легче, чем синтезировать новые полимеры. Кроме того, используя полимерные композиции определенного состава, можно достигнуть новых сочетаний свойств, отличных от свойств исходных полимеров [31].

Способ получения ТЭП методом смешения находит широкое применение, в основном, для создания термопластичных полимерных композиций на основе тройного этиленпропиленового каучука (ТЭПК) с полиолефинами (ПО), бутадиен-нитрильных каучуков (СКН) с поливинилхлоридом (ПВХ) [32].

Структура и свойства таких полимерных композиций, их преимущества и недостатки проанализированы в работах [33]. По сравнению с другими типами термопластичных композиций они имеют низкую себестоимость, выше стойкость к действию озона, влажности и коррозии. Физико-механические и физико-химические свойства таких композиций существенно зависят от типа, соотношения и молекулярных характеристик полимеров [33], условий получения [34]. В работах [27] говорится, что термопластичные полимерные композиции на основе механических смесей эластомера и термопласта характеризуется структурой взаимопроникающих сеток и резиноподобными свойствами при содержании термопласта от 25 до 60 масс.ч, а при большем его содержании – кожеподобными свойствами. Повышение молекулярной массы, степени кристалличности и совместимости эластомера и термопласта способствует созданию

полимерных композиций с высокими значениями эксплуатационных и технологических свойств [28].

В работе [33] показано, что полимерные композиции на основе ТЭПК и ПО обладают высокими физико-механическими свойствами.

Как видно из табл. 1.3, сочетание хороших показателей механических свойств с химической стабильностью позволяет использовать такие термопластичные полимерные композиции в различных областях промышленности: резино-технической, кабельной, строительной, в обувной промышленности для изготовления деталей низа обуви и т.п. [18].

**Таблица 1.3**

Цена на различные виды термоэластопластов в США

№ № пп	Наименование показателей	ТЭПК : ПП				
		80:20	75:25	67,5:32,5	60:40	50:50
1.	Условная прочность при растяжении, МПа	6	7,5	9,5	11	12
2.	Относительное удлинение, %	300	300	300	300	300
3.	Остаточное удлинение после растяжения на 75%, %	25	31	37	45	55
4.	Модуль упругости, МПа, При:					
	-30°C	200	320	480	750	1400
	+23°C	70	90	150	250	450
	+70°C	16	25	43	65	150
5.	Твердость по Шору, А	77	83	87	93	95
6.	Температура хрупкости, °С	-60	-60	-60	-60	-60

Наиболее перспективным направлением создания термопластичных полимерных композиций является смешение

эластомеров с термопластами и одновременной вулканизацией эластомера. Описанный способ получения композиционных материалов был назван «динамической вулканизацией» в отличие от традиционного способа вулканизации [31]. Потребление таких композиций, по оценкам экспертов, в 2025 г. достигнет более 150 тыс.т [18].

Интересно отметить, что проведение вулканизации эластомера в процессе смешения с расплавленным термопластом позволяет получать материалы с комплексом улучшенных показателей качеств, практически недостижимых в исходных полимерах и в механических смесях того же состава [23], причем композиции можно перерабатывать при повышенных температурах на стандартном оборудовании для переработки термопластов [36]. Это своеобразный способ впервые был описан в [37], позднее в 46, где было установлено, что хлорсодержащий бутил-каучук можно смешивать в смесителе Брабендера с полипропиленом в присутствии вулканизирующего агента для хлорбутил-каучука. Образующаяся после смешения и вулканизации смесь термопластична по своей природе.

Исследования, описанные в [11], привели к получению ТПК на основе частично сшитого ТЭПК и кристаллического ПП.

В работе Корана и Патела [13] на примере композиции ТЭПК, ПП и вулканизирующей системы, содержащей серу и ускорители серной вулканизации, проведен сравнительный анализ значений показателей деформационно прочностных свойств композиций, полученных «динамической» и традиционной вулканизацией. В работе показана перспективность материалов, полученных по технологии «динамической вулканизации». На основе этих разработок Американская фирма «Uniroyal Chemical» приступила к выпуску термопластичных полимерных композитов под торговой маркой ТПР (табл. 1.4) [18].

В настоящее время фирма производит четыре основных типа термопластичной полимерной композиции: ТПР 1600, ТПР 1700, ТПР 1900 и ТПР 2800. Вторая цифра индекса указывает на твердость материала. Эти термопластичные полимерные композиции конкурируют с такими синтетическими каучуками, как неопрен, этилен-пропиленовые каучуки, а также с термопластами ПЭ, ПВХ и ПУ,

где требуется улучшенная теплостойкость и низкотемпературная эластичность [23].

**Таблица 1.4**

Свойства термопластичных полимерных композиций  
типа ТПР на основе ТЭПК и ПП

№№ пп	Наименование показателей	Марка ТПР					
		010	023	019	1700	2300	1900
1.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,83	0,88	0,90	0,89	0,88	0,88
2.	Условная прочность при растяжении, МПа	7	7,7	14	7	7,7	14
3.	Относительное удлинение при разрыве, %	200	200	300	200	200	300
4.	Остаточное удлинение, %	20	30	40	20	30	50
5.	Напряжение при 100%-м удлинении, МПа	5,6	7	13,3	5,6	7	7,6
6.	Твердость по ШОРУ, А	74	82	92	74	82	92
7.	Сопротивление раздиру, кН/м	12,6	23,4	18	12	22	17
8.	Остаточная деформация сжатия при 70°C, %	35- 40	-	70- 75	30	40	40

Резюмирую вышеизложенное, можно сказать, что эти работы легли в основу создания нового класса термопластичной полимерной композиции на основе производных полиолефинов (ТЭПК/ПО), которые в настоящее время могут конкурировать с обычными резинами и полимерными материалами в производстве обувных подошвенных материалов.

за последнее десятилетие вышеназванным способом были получены термопластичные полимерные композиции с различными эластомерами и термопластами в присутствии различных вулканизирующих групп (пероксидная, бис-фенольная, серная и др.) [31]. Новый класс термопластичной полимерной композиции может содержать различные целевые ингредиенты-наполнители,

пластификаторы, стабилизаторы, антиоксиданты, поверхностно-активные вещества, красители и др. [31].

Ряд зарубежных фирм выпускает термопластичные полимерные композиции на основе смесей эластомера-термопласта как с частично сшитым эластомером – фирмы «Юниройал» (США) – ТПР; «Келтан» ТР (Франция), так и полностью сшитым эластомером – фирмы «Монсанто» (США) – Сантопрен, «Монтедисон» (Италия) – ДютралентР и др.

Эти марки термопластичных полимерных композиций на основе смесей эластомера и термопласта выпускаются в зависимости от состава с твердостью по ШОРУ от 55 усл.ед. по шкале А 70 по шкале Д [22]. Мягкие сорта ТПК по внешнему виду и деформационно-прочностным характеристикам напоминают традиционные резины [23], а твердые марки соответствуют полиэфирным блок-сополимерам типа «Хайтрел» [21].

Авторами работ [23] проведен сравнительный анализ свойств термопластичной полимерной композиции, полученной на основе ТЭПК/ПП, изготовленной фирмой «Монсанто» (США) марки «Сантопрен» с другими термопластичными эластомерами и традиционными резинами. Преимущества «Сантопрен» по сравнению с резинами из НК и СК: возможность повторного использования отработанного изделия и отходов их производства без регенерации, меньшая трудоемкость и энергоемкость переработки, отсутствие процесса вулканизации и более низкое значение плотности (на ~ 30%) [17] и, как следствие, меньшая стоимость изделия из них [18].

Указано (43), что мягкие сорта «Сантопрен» уступают по основным физико-механическим показателям резин из хлорсульфированного полиэтилена, однако, этот вид резин теряет от 25 до 65% исходной прочности после теплового старения при 125°C в течение 7 суток, в то время как ТПК типа «Сантопрен» сохраняют более 80% первоначальных деформационно-прочностных свойств даже после 30 суток старения при этой же температуре (9). При повышенных температурах (125-150°C) в течение 10 суток выдержки мягкие сорта ТПК на основе смесей ТЭПК/ПП превосходят вулканизированные резины по сопротивлению накопления остаточной деформации [20]. По сравнению с другими ТЭП термопластичные полимерные композиции на основе смесей эластомера-термопласта (ТЭПК/ПП) типа «Сантопрен» имеют более низкие значения плотности и стойкости, более широкий интервал

температуры эксплуатации (от -60 до +150°C), повышенную стойкость к воздействию кислорода, озона, УФ-излучения, химических реагентов, а также к ударам и многократному изгибу [21].

К недостаткам ТПК (по проспектам фирм) следует отнести плохую восстанавливаемость после деформации, ползучесть под нагрузкой и повышенные значения остаточных удлинений после разрыва [23]. Термопластичные полимерные композиции типа «Сантопрен» и аналогичные ему материалы широко применяются в различных отраслях промышленности и, в том числе, в обувной для получения формованных деталей низа обуви методом литья под давлением [18].

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что термопластичные полимерные композиции на основе смесей эластомера-термопласта являются новым перспективным материалом для обувной промышленности.

Следует подчеркнуть, что технологические параметры получения, переработки и рецептуростроения таких полимерных композиций являются секретом фирм.

### **1.3. Получение и переработка термопластичной полимерной композиции на основе эластомера и термопласта.**

Термопластичные полимерные композиции на основе смесей эластомера-термопласта в основном можно получить двумя принципиально различными методами:

- 1) непосредственным синтезом по технологии, близкой технологии получения этиленпропиленового каучука;
- 2) смешением двойных, либо тройных этиленпропиленовых каучуков с полиолефинами.

Данные о возможности получения ТПК непосредственным синтезом по технологии получения каучуков ТЭПК приведены в патентах [32] и в работах [33].

Получение термопластичной полимерной композиции на основе производных полиолефинов непосредственным синтезом, видимо, еще не вышло за рамки лабораторной стадии. В литературе отсутствуют данные о промышленной реализации данного метода получения полимерной композиции. Это связано, с одной стороны, со сложностью технологического процесса получения термопластичной полимерной

композиции на основе производных полиолефинов, а с другой стороны, меньшей гибкостью процесса получения различных марок ТПК, отвечающих требованиям в различных областях применения.

К недостаткам ТПК, получаемых непосредственным синтезом, следует отнести низкую теплостойкость и резкое падение значений деформационно-прочностных свойств при повышении температуры эксплуатации изделий [25].

Получение термопластичной полимерной композиции механическим смешением этиленпропиленовых каучуков с полиолефинами освоено некоторыми ведущими фирмами капиталистических стран:

Uniroyal, Du Pont, Monsanto, B.F. Goodrich (США), Mitsui Petrochemical (Япония), DSM (Нидерланды), Bayer (ФРГ), Montedison (Италия) и др.

Широкое промышленное применение этого метода связано с простотой технологии, наличием промышленного оборудования и опыта смешения полимерных материалов у фирм-производителей, а также с определенной гибкостью метода с точки зрения быстрого удовлетворения спроса потребителей на самые различные композиции.

Особенностью технологии получения ТПК из смесей эластомера-термопласта является совмещение стадий смешения и вулканизации. Процесс протекает при высоких температурах (150-210<sup>0</sup>С), при интенсивном высокоскоростном (n=80-150 об/мин) смешении, причем, возможно использовать смесители как периодического, так и непрерывного действия [26].

Чаще ТПК получают смешением этиленпропиленового (ЭПК) или тройного этиленпропиленового каучука (ТЭПК) с полипропиленом (ПП), хотя используют и тройные смеси (ТЭПК+ПП+ПЭ) или (ТЭПК+ПП+СЭВА) [22].

В ряде случаев прибегают к наполнению композиции маслом и инертными наполнителями [28].

На первом этапе технология переработки полимерной композиции на основе этиленпропиленовых каучуков строилась на получении смеси эластомера и термопласта без образования химических связей между полимерными макромолекулами [28].

В последующем большее внимание стали уделять контролируемым процессам сшивок как за счет термомеханической

деструкции полимера в смесительном оборудовании, так и за счет ввода в композицию специальных химических добавок, обеспечивающих образование частично сшитых структур [32]. Чаще всего для этой цели вводят вулканизирующие агенты, в том числе серу и перекиси различной природы или другие сшивающие соединения [17].

В случае получения ТПК механическим смешением обычно берут каучук с высоким содержанием этилена в макромолекуле (60-80% мол.).

Соотношение эластомер: термопласт регулируют в широком диапазоне составов от 30:70 до 90:10. В качестве примера можно сослаться на информацию фирмы «Юнирайл» (США) (30): термопластичная полимерная композиция состоит из 30-90 вес. % тройного этиленпропиленового каучука и 70-10 вес. % полипропилена.

Обычно используют каучука с относительно высокой молекулярной массой (вязкость по Муни 40-80 ед.), что обеспечивает высокие физико-механические свойства продукта [27].

Разными авторами получены полимерные композиции одного состава на основе тройного этиленпропиленового каучука и полипропилена. Однако они сильно отличаются по свойствам друг от друга и характеризуются повышенным разбросом физико-механических показателей [32], что указывает на существенное влияние условий получения и марки полимеров на формирование структуры и свойств полимерной композиции. Однако в литературе отсутствуют данные по влиянию параметров получения и переработки на свойства и структуру термопластичной полимерной композиции. Наряду с рецептурными факторами, режимы смешения, тип смесительного оборудования и параметры переработки являются также важными факторами, влияющими на структуру и свойства смесей полимеров на основе эластомера-термопласта.

Для получения термопластичной полимерной композиции на основе производных полиолефинов непрерывным способом используют как одночервячные [33], так и двухчервячные смесительные машины [34] с большим количеством рабочих зон (загрузки, пластикации, смешения, дегазации, грануляции).

В работе (35) представлена линия фирмы «Romini Farrel» (Италия) с червячным смесителем в сочетании с гранулятором производительностью 4 т/ч. Для получения небольших количеств полимерной композиции могут быть использованы

высокотемпературные вальцы различных размеров с различным соотношением скорости вращения валков [23].

Большой интерес представляет использование порошкообразных полимеров для получения термопластичной полимерной композиции на основе эластомера-термопласта [28]. Это позволяет более экономично осуществлять процесс смешения с применением экструдера.

Особенностью термопластичной полимерной композиции на основе эластомера-термопласта является возможность их переработки обычном оборудовании для термопластов без последующей вулканизации и полная утилизация отходов и брака при изготовлении изделий из них. ТПК обычно перерабатывают литьем под давлением или экструзией, но могут быть использованы и другие методы: каландрование, пневмо- и термоформование [27].

Для материалов типа «Сантопрен» не рекомендуется прессование и поршневое формование, так как из-за усадочных явлений возможно появление на поверхности муаров [5]. Для некоторых видов ТПК перед переработкой необходима сушка.

Показатель текучести расплава этих полимеров (при температуре 230°C и нагрузке 49 Н) изменяется от 2 до 40 г/10 мин. Гранулированная форма и их способность переходить в расплав при температурах переработки термопластов позволяют перерабатывать эти полимеры при коротких циклах и обуславливают хорошее распределение эластомерной фазы в матрице термопласта.

Термопластичнее полимерные композиции на основе эластомера-термопласта, полученные методом «динамической вулканизации», являются неньютоновскими жидкостями. Течение их характеризуется аномалией вязкости [32].

Вязкость таких смесей в большей степени зависит от скорости сдвига, чем от температуры в определенной области, а значение ее выше, чем у чистых термопластов [32]. При скорости сдвига 100 с<sup>-1</sup> и выше вязкость полимерной композиции находится в пределах 5x10<sup>3</sup>÷1x10<sup>4</sup> Па·с и смесь перерабатывается всеми вышеперечисленными методами.

Авторы работ [34] указывают на нестабильность течения, особенно при низких скоростях сдвига и резкое колебание показателей свойств ТПК от параметров их переработки. Это объясняется неоднородностью

и нестабильностью структуры ТПК, а также зависимостью их свойств от рецептурно-технологических факторов, от типа и количества исходных полимеров.

Поэтому перерабатывать ТПК необходимо при высоких скоростях сдвига и при температурах на 10-40<sup>0</sup>С выше температуры плавления термопласта.

Подбирая оптимальные параметры процесса получения ТПК (количество термопласта, температуру и скорость перемешивания) и формования в изделия (температура, давление, скорость литья), можно получать изделия с высокими значениям эксплуатационно-технологических свойств, приемлемых для конкретного технического назначения.

Таким образом, не меняя по существу технологию, имеющуюся в настоящее время на предприятиях термопластичных композиций, используя соответствующий эластомер и термопласт и применяя метод «динамической вулканизации», можно расширить ассортимент обувных подошвенных материалов, используемых для эксплуатации в условиях сухого жаркого климата.

#### **1.4. Структура и свойства термопластичных полимерных композиций на основе эластомера-термопласта.**

Структура и показатели свойств термопластичной полимерной композиции на основе эластомера и термопласта зависят от термодинамической совместимости исходных полимеров (28).

Обычно считают, что условия совместимости лучше всего выполняют полимеры, у которых различие параметров растворимости близко к нулю и не более чем 0,8 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> [31].

для предварительной и очень приближенной оценки сродства полимеров друг к другу удобно пользоваться предложенным А.Г. Шварцем параметром  $\Delta\delta$ .

$$\Delta\delta=(\delta_1-\delta_2)^2 \quad (1.1)$$

где  $\Delta\delta$  – разность между параметрами растворимости полимеров;

$\delta_1$  и  $\delta_2$  – корни квадратные из удельной энергии когезии первого и второго полимера.

Для многих гомополимеров и сополимеров значения параметров растворимости приведены в работах [30].

Авторы [33] показали, что чем меньше параметр  $(\Delta\delta)$  смешиваемых полимеров, тем вероятнее получение на их основе полимерного материала с хорошими значениями физико-механических свойств, то есть для получения оптимальной композиционной системы разность между параметрами растворимости полимеров должна составлять не более  $0,4$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup>. При  $(\delta_1 - \delta_2) > 0,4$  происходит разделение фаз, а если  $(\delta_1 - \delta_2) < 0,4$ , то адгезия между фазами достаточно хорошая. При совместимости в системах полимер – полимер значительную роль играет химический состав полимеров, полярность, стерические эффекты, молекулярная масса и другие параметры и факторы.

Большинство полимерных пар смешивается эндотермически и тем самым образует термодинамически неравновесные системы. На границе стыка таких полимеров всегда возникает диффузный слой, толщина которого достигает  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  см в зависимости от использованной пары полимеров, их молекулярных масс, полярности и условий смешения [31].

В процессе смешения, которое, как правило, выполняют при повышенной температуре, вследствие напряжения могут возникать значительно растянутые, разорванные нитевидные системы. В них один из компонентов смеси можно всегда обозначить как матрицу, а другой как диспергированную фазу. С точки зрения объяснения комплекса свойств смеси важно устанавливать какая фаза является непрерывной.

Согласно общему представлению большинство полимеров после смешения имеют двухфазную структуру, причем полимер в большей концентрации, как правило, представляет собой непрерывную фазу, а второй полимер находится внутри непрерывной фазы (матрицы).

В работе [21] было установлено, что большинство смесей гетерогенны и в них имеются участки размеров  $0,5$  мкм, создающие «взаимосвязанный» рисунок структуры. Размеры этих участков зависят от способа смешения, типа эластомера, различий в вязкости и кристалличности.

Было установлено [26], что с точки зрения морфологии смеси ТЭПК с бутилкаучуком содержат второстепенную фазу в качестве дискретных участков, погруженных в непрерывную матрицу главной

фазы. Инверсия фаз происходит при объемной доле около 0,5 со слабо выраженной взаимопроникающей фазой (то есть обе фазы непрерывные и взаимопроникающие). Позднее, в работе [27] исследованы смеси ТЭПК с бутадиеновым каучуком и обнаружена большая взаимопроникающая область, размер которой зависит от объемной доли и относительной вязкости обоих полимеров.

Одним из косвенных способов исследования морфологии смеси является определение температуры стеклования этой смеси [27]. Для гомогенных смесей получают новую единственную температуру стеклования ( $T_{ст}$ ). Однако определение  $T_{ст}$  изотактического полипропилена осложнено из-за его гораздо большей кристалличности. Поэтому в работе [27] рассмотрены смеси атактического полипропилена с этиленпропиленовым сополимером.

Результат дифференциальной сканирующей калориметрии [27] показывают, что смеси атактического полипропилена и ТЭПК не гомогенны, а существуют в виде двухфазных систем. На основании анализа рассмотренных экспериментальных факторов авторы исследования пришли к выводу, что смеси изотактического полипропилена и ТЭПК (или сходных с ними композиций) в температурных областях выше их температуры плавления могут быть также негомогенными.

Если в двухфазных смесях оба полимера имеют близкие вязкости при данных условиях перемешивания (температуре и скорости сдвига), то непрерывную фазу образует тот компонент, концентрация которого в композиции выше. При близких концентрациях компонентов непрерывная фаза формируется из того полимера, вязкость которого ниже [28]. Так как этилен-пропиленовые сополимеры, обычно используемые для смешения, присутствуют в большой концентрации, но имеют вязкость в 5-10 раз превышающую вязкость обычного полиолефина, то существует как бы движущий фактор для обеих фаз, чтобы стать непрерывными в расплаве, как это показано для полимерных смесей [27].

Морфология смесей эластомера и термопласта, подвергнутых вулканизации в динамических условиях, изучена недостаточно. Полагают, что отдельные черты морфологии зависят от природы смеси (до смешивания) и от механизма сшивания. При соотношении эластомера и термопласта 75/25, дающем каучукоподобные смеси, обе

фазы в процессе смешения являются непрерывными [27]. По мере того, как продолжается смешение, температура повышается и начинается реакция сшивания. Если сшивание ограничено непрерывной эластомерной фазой, например, при использовании серной вулканизации по неопределённым связям в ТЭПК, при приближении полимера к температуре гелеобразования для продолжения смешения должны происходить расщепление макромолекулярных цепей [27].

Морфология расплава также частично регулируется сшиванием, так как вязкость расплава в условиях смешения определяется показателем, является ли фаза непрерывной или дисперсной. Если образуются точки разветвления, то вязкость фазы, в которой происходит реакция возрастает [28]. При этом фаза, претерпевающая меньшую степень реакции сшивания, стремится стать непрерывной и независимой от исходных вязкостей полимеров в смеси.

В результате сшивания и расщепления цепи в процессе смешения могут образовываться малые частицы геля эластомера аналогичные размеру исходной морфологии смеси, то есть около 0,5-10,0 мкм, а поперечный размер тяжёлой ПП от 0,2-2 мкм. Авторы (21) считают, что эластомерная фаза в термопластичных полимерных композициях на основе эластомера-термопласта (ТЭПК/ПО) является микрогелем, так как при нагревании системы в условиях "динамической" вулканизации создаются условия сшивания макромолекул.

Однако сшивание происходит при непрерывном перемешивании, поэтому в результате механо-химических процессов каучуковая фаза разрывается на отдельные частицы и, полагают, получается дисперсия микрогелевых частичек сшитого каучука (ТЭПК) в непрерывной фазе полипропилена. При этом может наблюдаться как уменьшение, так и увеличение размера каучуковой фазы в полимерной смеси на основе ТЭПК/ПП, по сравнению с аналогичными по составу механическими смесями [29]. Размер микрогелевых частичек эластомерной фазы будет зависеть, как и для механических смесей полимеров, от межфазного напряжения, ММР полимеров, соотношения вязкостей гелевых ингредиентов, соотношения полимерных компонентов, их термодинамической совместимости, скорости сдвига с одной стороны и от степени сшивания, механо-химических разрывов и коалесценции частичек вулканизированного каучука, с другой стороны [11].

Другим важным фактором, определяющим свойства полимерной смеси на основе ТЭПК/ПО, является непрерывная фаза термопласта [13]. Для всех составов полимерной смеси на основе ТЭПК и ПО не было отмечено образования "шейки" в процессе растяжения [13]. Это связывают с повышенной гибкостью тяжелой полипропиленовой фазы и особенностью их деформирования в смеси [27].

Существует несколько способов повышения межфазного взаимодействия: применения полимеров с близкими значениями энергии когезии [20], введением некоторых активных наполнителей или добавок, способствующих совместимости [22] и др. Это приводит к удлинению деформационно-прочностных свойств полимерной композиции на основе смесей эластомера- термопласта.

В работах [14] отмечено, что деформационно-прочностные свойства термопластичной полимерной композиции на основе ТЭПК/ПО, полученные в "динамических" условиях, сильно зависят от типа кристаллического термопласта и эластомера. Полимерные смеси, содержащие полипропилен, обычно характеризуются более высокими значениями прочностных свойств, чем смеси с полиэтиленом, но их относительное удлинение при разрыве несколько меньше [32]. В основном свойства термопластичных полимерных композиций на основе ТЭПК/ПО, полученных динамическим отверждением, зависят от следующих факторов [22].

1. Тип применяемого эластомера:

- двойной или тройной этиленпропиленовый каучук;
- природа третьего полимеров и его содержание в полимерной цепи;
- степень кристалличности и тип кристалличности (пропиленовый или этиленовый);
- состав сополимера ( $C_2/C_3$ );
- молекулярная масса и молекулярно- массовое распределение;
- степень сшивки.

2. Тип применяемого термопласта:

- полиэтилен, полипропилен, полибутилен;
- индекс расплава;
- степень кристалличности;
- молекулярно- массовое распределение.

3. Соотношение эластомера и термопласта.

4. Количество и тип введенных наполнителей (масла, пластификаторы, антипирены, усиливающие добавки, свето- и термостабилизаторы и т.п.).

Изменяя вышеперечисленные параметры, можно получить продукты для различных областей применения, достигая оптимальных свойств материала и экономичности переработки термопластичной полимерной композиции в изделия.

В работе [23] показано, что аморфные термопласты имеют более низкие значения модуля упругости и прочности, чем кристаллизующиеся термопласты. Термопластичные полимерные композиции на их основе характеризуются низкими значениями физико-механических свойств, по сравнению с ТПК на основе кристаллизующиеся термопластов.

Вероятно поэтому термопластичные полимерные композиции на основе аморфных полимеров не нашли широкого применения. С повышением степени кристалличности термопласта увеличиваются физико-механические свойства ТПК [23].

Как было сказано выше, без применения модифицирующих добавок термопластичные полимерные композиции с высокими деформационно-прочностными свойствами можно получить только из смесей на основе эластомера-термопласта, характеризующимися близкими значениями параметра растворимости [23].

Кроме сказанного, на свойства термопластичной полимерной композиции на основе эластомера- термопласта значительное влияние оказывают тип и концентрация вулканизирующей группы [23]. С увеличением степени сшивания эластомерной фазы в смеси наблюдается повышение деформационно-прочностных свойств ТПК, а для достижения существенного уменьшения остаточного удлинения после разрыва образцов достаточно незначительного увеличения степени сшивания по сравнению с механическими смесями того же состава.

Для получения композиций с высокими значениями эксплуатационных свойств нужно выбрать оптимальный параметр смещения, оптимальную концентрацию вулканизирующих групп, а также выбрать сам вулканизирующий агент [19]. Для проведения вулканизации в "динамических" условиях используют различные

вулканизирующие группы в зависимости от типа применяемого эластомера [14].

Введение наполнителей и пластификаторов в меньшей степени оказывают влияние на деформационно-прочностные свойства термопластичной полимерной композиции на основе эластомера-термопласта чем в традиционных резинах [12].

Причем одни авторы работ [2] отмечают, что более эффективным является пластификаторов совместимый с термопластом, а другие [2]- с эластомером.

При введении пластификаторов, совмещающихся только с эластомерной фазой, улучшаются технологические свойства, уменьшаются твердость и прочность [8].

В случае введения пластификаторов совместимых с термопластичной фазой, то есть с полиолефинами, улучшается перерабатываемость композиций, уменьшается эффективная вязкость смесей, но при этом ухудшаются прочностные свойства композиций. Поэтому целесообразно использовать масло- наполненные каучуки или вводить пластификаторы одновременно с наполнителями. Введение наполнителей (например, технического углерода) способствует повышению прочности при растяжении и одновременно снижает относительное удлинение при разрыве. Это объясняется тем, что активные наполнители совмещаются только с эластомерной фазой, что и приводит к увеличению прочностных свойств с одновременным ухудшением реологических свойств композиций.

Улучшение диспергирования ингредиентов достигается при использовании предварительно изготовленных маточных смесей из каучука с наполнителем и пластификатором с последующим смешением на второй стадии с термопластом.

На сегодняшний день остается проблемой получение порошкообразной эластомерной композиции с ингредиентами вулканизирующих групп, наполнителями и пластификаторами. Этот путь дает возможность организовать менее загрязненное производство и получение ТПК на высокоскоростном оборудовании (на экструдерах).

От технологических свойств термопластичной полимерной композиции в немалой степени зависят затраты энергосредств при изготовлении изделий, что в конечном счете определяет эффективность использования композиций вместо других полимерных материалов.

В итоге следует отметить, что технология получения термопластичной полимерной композиции из смесей эластомер-термопласт методом "динамического" отверждения описана в литературе очень поверхностно. Поэтому является целесообразным разработка рецептурно-технологических основ получения термопластичной полимерной композиции на основе отечественного сырья, исследование характера изменения их свойств в процессе наполнения и пластификации и разработка технологических параметров переработки термопластичной полимерной композиции на литьевом оборудовании обувного производства.

## **2. РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТОВ ПОДОШВЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СУХОМ ЖАРКОМ КЛИМАТЕ**

### **2.1. Объекты и методика исследование**

В работе основными объектами исследования выбраны полимеры с наиболее близкими энергиями когезии: тройные этиленпропиленовые каучуки и полиолефины (полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, изотактический полипропилен) отечественного производства.

Выбор тройного этиленпропиленового каучука и полиолефинов в качестве основного объекта исследования обусловлен комплексом ценных свойств, возможностью получения на их основе методом «динамической вулканизации» термопластичной полимерной композиции и переработки в изделие на высокопроизводительных литьевых агрегатах, стабильной сырьевой базой и относительно низкой стоимостью данных полимеров.

В работе использованы тройные этиленпропиленовые каучуки марки: СКЭПТ-30, 40, 50 и полиолефины; ПЭНП-15803, ПЭВН-20940, ПП-01010, ПП-21030, ПП-21060, промышленный выпуск который налажен на Уфимском заводе синтетического спирта.

Основные характеристики этих продуктов приведены в табл. 2.1.

С целью регулирования значений физико-химических и физико-механических свойств композиционных материалов, полученных на основе смесей эластомера-термопласта, в качестве модифицирующих добавок вводили ускорительно-серосодержащие системы.

Основные характеристики этой системы приведены в табл. 2.1.

В качестве мягчителей, пластификаторов и наполнителей были использованы низкомолекулярные вещества различной природы.

Основные характеристики этих модифицирующих добавок приведены в табл. 2.3.

№ № ПП	Наименование показателей	Тип полимера							
		СКЭПТ- 30	СКЭПТ -40	СКЭП Т-50	ПЭНП- 15803	ПЭВП- 20906	ПП- 01010	ПП- 21030	ПП- 21060
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Внешний вид	кипа	кипа	кипа	гранул ы	гранул ы	гранул ы	гранул ы	гранул ы
2	ГОСТ или ТУ	3810325 2-79	3810325 2-79	381032 52-79	16337- 88	16338- 85	26996- 86	26996- 86	26996- 86
3	Молекулярная масса, тыс.	80-200	80-200	80-200	30-500	50-3500	80-200	80-200	80-200
4	Параметры растворимости, (кал/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	8,0	8,0	8,0	8,0	8,2	8,1	8,1	8,1
5	Индекс расплава (ПТР), г/10 мин	-	-	-	2,20	3,40	2,78	4,20	12,6
6	Вязкость, Па·с	1,5x10 <sup>4</sup>	1,76x10 <sup>4</sup>	2,04x1 0 <sup>4</sup>	8,8x10 <sup>3</sup>	9,7x10 <sup>3</sup>	9,7x10 <sup>3</sup>	9,5x10 <sup>3</sup>	9,0x10 <sup>3</sup>
7	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	877	877	877	919	960	910	910	910
8	Прочность при растяжении, МПа	1,85	2,45	3,12	10,7	17,8	28,4	28,6	30,2
9	Относительное удлинение при разрыве, %	305	350	385	600	450	400	300	100
10	Остаточное удлинение при разрыве, %	10,0	6,0	3,0	более 100		более 100		60
11	Теплостойкость по Вика, °С	150	150	150	+60	+80	130	135	135
12	Теплопроводность, Вт/м.к.	0,19	0,19	0,19	0,36	0,44	0,088	0,085	0,080

13	Твердость по Шору, усл.ед.	44 А	48 А	50 А	40 Д	60 Д	88 Д	88 Д	88 Д
14	Температура плавления, °С	-	-	-	117	132	174	172	170
15	Температура стеклования, °С	-60	-62	-62	-70	-60	-8	-8	-15
16	Степень кристалличности, %	-	-	-	53	77	65	65	60

**Таблица 2.2**

Основные характеристики серосодержащей системы и назначение модифицирующих добавок.

Тип эластомера	Наименование ингредиентов	ГОСТ или ТУ	Назначение и цель введения в композицию
СКЭПТ-30	сера	127-84	вулканизирующий агент
СКЭПТ-30	тетраметилтиурам-дисульфид	740-86	ускоритель вулканизации
СКЭПТ-30	2-меркаптобенз-тиазол	739-90	--
	оксид цинка	202-84	активатор вулканиз.
	стеариновая кислота	6484-89	--
	агидол – 2 (НГ-2246)	36-13-32-84	стабилизатор и антиоксидант

**Таблица 2.3**

Основные характеристики модифицирующих добавок для полимерных композиций

№ № пп	Наименование ингредиентов	ГОСТ или ТУ	Назначение и цель введения в композицию
1	Низкомолекулярный полиэтилен	27748-88	Регулирование эластопластических свойств композиции
2	Атактический полипропилен	26996-86	-- --
3	Ди-(этилгексил)-себацинатъ – Д.О.С.	8728-88 Е	-- --
4	Белая сажа БС-120	9808-84	Для снижения себестоимости готовой продукции,
5	Мел природный	12085-88	

6	Каолин	19608-84	улучшения физико-механических свойств
7	Древесная мука	911-82	-- --
8	Малеиновый ангидрид	5854-81	Модификатор адгезии

При оценке адгезионной прочности связи полимерной композиции с материалами верха обуви в качестве адгезивов использовали «Наирит» - полихлоропреновый и «Десмокол-400» - полиуретановый клей. Их характеристики приведены в табл. 2.4.

**Таблица 2.4**

Основные характеристики клеев

№ № пп	Торговое название	ГОСТ или ТУ	Свойства и применение
1	«Наирит»	18796-76	Применяют для склеивания верха обуви с низом
2	«Деемокол-400»	Германия	-- --

Для оценки качественных и количественных показателей свойств основных компонентов, смесей эластомер-термопласт и композиций на основе смесей эластомер-термопласт на различных стадиях эксперимента были использованы стандартные и оригинальные методы исследования с применением современной аппаратуры и приборов.

ГОСТ и ТУ на стандартные методы исследования приведены в табл. 2.5.

Степень сшивания вулканизатов тройного этиленпропиленового каучука определяли по методу равновесного модуля. Согласно формуле Уолла (4):

$$E_{\infty} = 3RT\rho/M_c \quad (2.1)$$

где  $\rho$  – плотность полимера;

$T$  – абсолютная температура, °К;

$R$  – газовая постоянная;

$M_c$  – средняя молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

**Таблица 2.5**

Методы определения физико-механических показателей и эксплуатационных характеристик

№ № ПП	Методы исследования	ГОСТ или ТУ	Применяемое оборудование
1	Предел прочности, относительное и остаточное удлинение при разрыве	7762-84	Разрывная машина РМИ-60
2	Плотность	267-83	Гидростатический метод
3	Твердость по Шору	263-83	Прибор ТМ-2
4	Сопротивление истиранию	426-87	Машина АПГИ (Германия)
5	Сопротивление многократному изгибу	422-85	Машина МРС-2
6	Метод измерения прочности клеевого соединения	22307-87	Разрывная машина РТ-250М
7	Теплопроводность	4553-84	Прибор ИТ-1
8	Теплостойкость	15088-83	Прибор Вика
9	Степень набухания в агрессивных средах	9.030-84	Колба, растворитель

Равновесный модуль рассчитывают по уравнению, описывающему равновесную деформацию сетчатых полимеров:

$$G_{\infty} = E_{\infty} \cdot E \quad (2.2)$$

где

$G_{\infty}$  – истинное равновесное напряжение, МПа;

$E$  – высокоэластическая деформация одноосного растяжения.

Степень набухания термопластичной полимерной композиции на основе эластомера-термопласта в различных агрессивных средах определяли по формуле:

$$\alpha = [(m - m_0) / m_0] \times 100 \quad (2.3)$$

где  $m$  – масса полимера после набухания, г;

$m_0$  – масса полимера до набухания, г.

Набухание в течение 3 суток подвергалось 3-5 образцов различной формы массой 0,1 г для полимерной композиции на основе эластомера-термопласта (ТЭПК/ПП) в воде, этилацетате, бензине и метаксилоле.

## **2.2. Выявление наиболее важных информативных признаков для разработки подошвенной композиции в условиях носки в сухом жарком климате.**

Вопросы разработки высококачественных полимерных композиций для низа обуви в условиях эксплуатации в сухом жарком климате имеют свои особенности и требуют выявления наиболее важных показателей качества продукции.

В соответствии с ГОСТ 15467-79 [4], «качество продукции» - это совокупность свойств продукции, определяющих ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением. Количественная сторона качества продукции выражается через ее свойства. Показатели качества продукции это количественная характеристика одного или нескольких свойств продукции, рассматриваемая применительно к условиям ее создания или потребления.

Разработке номенклатуры комплексных показателей качества продукции посвящены исследования специалистов различных областей промышленности, в частности: Г.Г. Азгальдова [5], Э.П. Райхмана [6], А.В. Гличева [7], Е.Б. Кобляковой [8], В.Е. Романова [9], Б.А. Бузова [10], В.Х. Лиокумовича [11], Б.Я. Краснова [12], Т.Т. Фоминой [13] и т.д.

В последнее время в обувной промышленности появились работы (14), решающие вопросы разработки научно-обоснованной структуры и классификации свойств обуви и выявления взаимосвязанности показателей качества.

Определенный интерес представляет работа С.В. Смельковой [16] по разработке эргономической оценки качества низа обуви. в работе предложена иерархическая структурная схема, с помощью которой охарактеризованы эргономические свойства обуви, в частности, физиологические. Проведен выбор наиболее значимых эргономических показателей физиологического соответствия для оценки качества низа обуви.

Авторы [12,43] считают, что основными направлениями работы по совершенствованию качества обуви являются: разработка технических требований к материалам для конкретных групп обуви, оптимизация номенклатуры показателей качества материалов и готовой обуви и применение комплексных оценок качества.

Однако во всех вышеперечисленных работах мало освещена классификация показателей качества низа обуви. Отсутствует информация о диапазоне изменений количественных показателей качества с учетом требований, предъявляемых к ней потребителями, с точки зрения конкретных условий эксплуатации.

Таким образом, для оценки качества низа обуви в условиях эксплуатации в сухом жарком климате, выбора оптимальной композиции и материала для ее изготовления необходимо, используя научно-обоснованный подход, разработать выбора рецептур синтетических подошвенных материалов для низа обуви, учитывающую специфические условия эксплуатации и значения требований, предъявляемых к ней со стороны (заказчика) потребителя.

Выбор номенклатуры показателей свойств обувных подошвенных материалов, в полной степени описывающих весь комплекс условий эксплуатации обуви в сухих тропиках, определение значимости и численных значений этих факторов был произведен экспертным методом, широко распространенным в квалиметрии, по методикам, предложенным в работах [12].

Главным достоинством экспертного метода является то, что он основан на математической статистике, позволяя при достаточно большой выборке (количество экспертов) получить вполне достоверные данные.

В качестве основного математического аппарата при обработке результатов экспертного опроса был использован метод априорного ранжирования [11].

Был проведен анализ 40 анкет. В качестве экспертов выбраны специалисты-производители обуви и научные работники высших учебных заведений, занимающиеся вопросами химической технологии обуви. Анкетные данные экспертов приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Категория экспертов	Стаж работы, лет						Всего	
	до 5	5-10	10-15	15-20	20-25	свыше 25	человек	%
Специалисты-производители обуви	4	5	5	7	6	5	32	80
Научные работники	3	1	1	2	1	-	8	20
Всего	7	6	6	9	7	5	40	100

Контингент экспертов выбран таким образом, чтобы охватить широкий круг специалистов, знакомых с поставленной задачей, обеспечив при этом большинство для специалистов – производителей.

Опрос экспертов носил очный характер и проходил в два тура. Экспертам предлагалось протранжировать ряд стандартизированных показателей качества полимерного низа обуви, причем, каждому эксперту было предоставлено право дополнять предложенный перечень признаков и исключать факторы, которые на его взгляд являются не существенными.

После анализа результатов первого тура анкетирования, с учетом дополнений и пожеланий экспертов, были составлены новые анкеты и проведен второй тур опроса. В скорректированных анкетах предусмотрено место для ответа на вопрос о количественной величине каждого единичного показателя качества.

Результаты анкетирования обрабатывали по стандартной программе «RANGIR» на ЭВМ ЕС-1033. Графическая интерпретация полученных результатов приведена на рис. 2.1.

Расчет значимости показателей качества полимерного низа обуви проводили по формуле:

$$Y_i = \frac{m \cdot n - S_i}{0.5m \cdot n(n - 1)} \quad (2.4)$$

где  $Y_i$  – величина значимости фактора;

$m$  – количество экспертов;

$n$  – количество факторов;

$S_i$  – сумма рангов, соответствующая  $i$ -му фактору.

Величины коэффициентов значимости показателей качества полимерного низа обуви приведены в табл. 2.7.

Средние значения количественных показателей качества полимерного низа обуви, предназначенной для эксплуатации в условиях сухого тропического климата, приведены в табл. 2.8.

Оценку достоверности полученных результатов проводили расчетным путем по степени согласованности ответов на анкету. Общую степень согласованности ответов по всей совокупности признаков оценивали для каждой категории экспертов и для всех экспертов в целом с помощью коэффициента конкордации  $W$  по формуле:

$$W = \frac{S}{\frac{1}{12}m^2(n^3 - n) - m \sum_{j=1}^m T_j} \quad (2.5)$$

где  $S$  – сумма квадратов отклонений;

$T_j$  – показатель связанных (равных) рангов для каждого

$j$  – го эксперта:

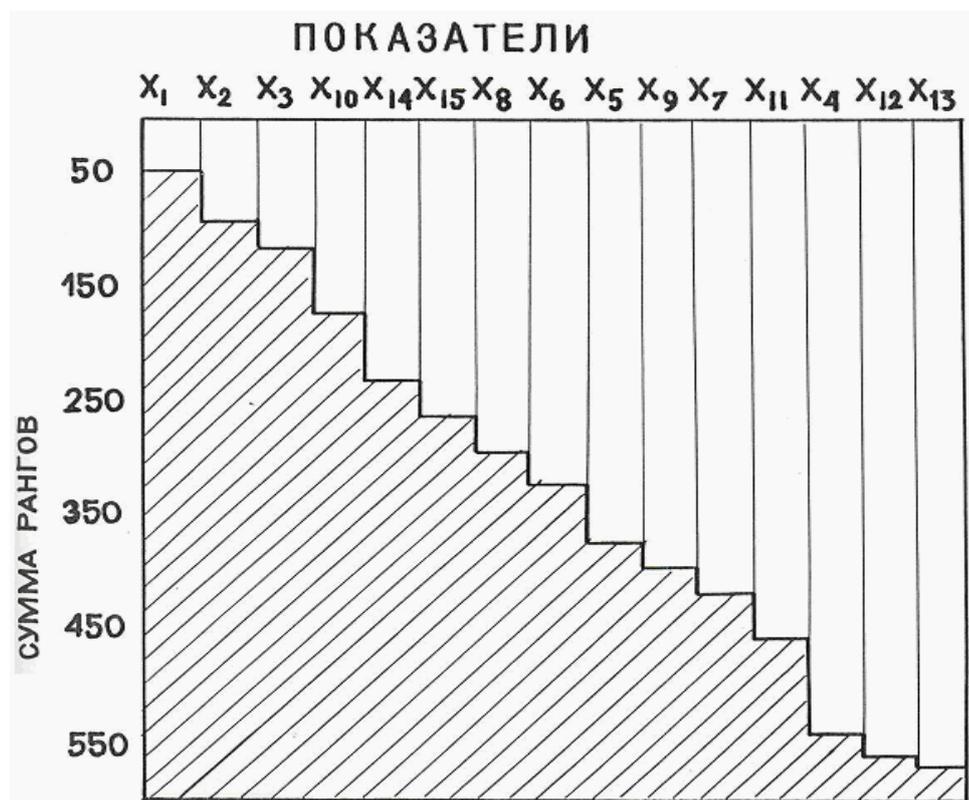


Рис. 2.1. Диаграмма распределения суммы рангов

- X<sub>1</sub> – предел прочности при разрыве;
- X<sub>2</sub> – относительное удлинение при разрыве;
- X<sub>3</sub> – остаточное удлинение при разрыве;
- X<sub>4</sub> – толщина подошвы;
- X<sub>5</sub> – твердость;
- X<sub>6</sub> – плотность;
- X<sub>7</sub> – сопротивление многократному изгибу;
- X<sub>8</sub> – коэффициент сопротивления к скольжению;
- X<sub>9</sub> – сопротивление истиранию;
- X<sub>10</sub> – теплостойкость;
- X<sub>11</sub> – вязкость расплава;
- X<sub>12</sub> – цена;
- X<sub>13</sub> – эластичность по отскоку;
- X<sub>14</sub> – прочность связи композиции с тканью;
- X<sub>15</sub> – теплопроводность

**Таблица 2.7**

Распределение факторов по степени значимости

№ № пп	Показатели качества полимерного низа обуви	Сумма рангов	Коэффициент значимости
-----------	---	-----------------	---------------------------

1	Предел прочности при разрыве	48,5	0,131
2	Относительное удлинение при разрыве	96,5	0,120
3	Остаточное удлинение при разрыве	110	0,117
4	Теплостойкость	178	0,101
5	Прочность связи композиции с кожей	233	0,087
6	Теплопроводность	257	0,082
7	Коэффициент сопротивления скольжению	295	0,073
8	Плотность	320	0,067
9	Твердость	370,5	0,055
10	Сопротивление истиранию	387,5	0,051
11	Сопротивление многократному изгибу	408,5	0,047
12	Вязкость расплава	451	0,035
13	Толщина подошвы	535,5	0,013
14	Цена	551,5	0,011
15	Эластичность по отскоку	557,5	0,010

**Таблица 2.8**

Численные значения показателей качества

№ № пп	Показатели качества, единицы измерения	Оценка количественных значений		
		удовлетвор.	хорошо	отлично
1	Предел прочности при разрыве, МПа	не менее 2	3,7	4,7
2	Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 250	350	450
3	Остаточное удлинение при разрыве, %	не более 40	30	20
4	Теплостойкость, °С	115	125	135
5	Прочность связи композиции с тканью, кН/м	не менее 2,7	3,0	4,0
6	Теплопроводность, Вт/м·К	0,3	0,2	0,1
7	Коэффициент сопротивления	0,6	0,7	0,9

	скольжению, усл.ед.			
8	Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,1	0,8	0,6
9	Твердость, усл.ед.	50	70	75
10	Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup>	не менее 5,0	6,5	8,0
11	Сопротивление многократному изгибу, тыс. циклов	более 15	60	90
12	Вязкость расплава, Па·с	5x10 <sup>4</sup>	3x10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>
13	Цена, руб/кг композиции	3,6	2,6	1,8

$$T_j = \frac{1}{12} \sum_{k=1}^l (t_k^3 - t_k) \quad (2.6)$$

$l$  – число случаев равенства рангов.

Наибольшим значением коэффициента конкордации обладает категория экспертов – «специалисты - производители». Значение коэффициента конкордации для всех анкетированных экспертов равно 0,86, что говорит о хорошей степени согласованности и о достоверности полученной информации.

Согласованность мнений экспертов при ранжировании признаков можно считать доказанной, если табличное значение критерия Пирсона меньше расчетного значения для случая с  $(n-1)$  степенями свободы. В рассматриваемом случае с вероятностью 0,95 можно утверждать, что согласованность экспертов при ранжировании признаков является не случайной, так как величины расчетного и табличного значения коэффициента Пирсона равны 485,6 и 23,68 соответственно.

Таким образом, с помощью экспертного опроса удалось получить номенклатуру показателей качества, значимость и численные значения единичных показателей качества для материалов низа обуви.

По итоговому анализу (рис. 2.1) и (табл. 2.7 и 2.8) полученную информацию предполагается использовать для разработки технических требований и для оптимизации рецептурно-технологических факторов изготовления деталей низа обуви, используемой в регионе с сухим жарким климатом.

## **2.3. Исследование возможности использования полиолефиновых эластомеров и термопластов для получения термопластичной полимерной композиции**

### **2.3.1. Выбор типа эластомера и вулканизирующей группы**

Решение многих проблем легкой промышленности стало возможным только благодаря созданию новых полимерных композиционных материалов с широким диапазоном значения эксплуатационных свойств.

Во всем мире наблюдается стремительный рост производства полимерных композиций и расширение их ассортимента. За последние годы достигнуты успехи в области полимерного рецепта построения. Благодаря развитию химии и технологии полимеров наблюдается тенденция к постепенному ограничению применения метода синтеза как основного в создании полимерных материалов. Одновременно расширяется использование других способов получения новых материалов, к частности, относится модифицирование полимеров с целью направленного изменения их свойств. При этом предусматривается не только химическое и структурное модифицирование [12], но и создание полимер-полимерных и наполненных полимерных композиций, а также комплексное модифицирование [13,44].

Наиболее перспективным направлением создания полимер-полимерных систем является получения полимерной композиции на основе эластомера-термопласта с одновременным сшиванием эластомера в матрице термопласта. При этом добавки, способствующие совместимости (структурирующие агенты) обеспечивают не только структурное, но и химическое модифицирование полимеров. При введении 0,01-10% добавок, способствующих совместимости полимеров, не зависимо от механизма их действия улучшаются технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства полимеров, а также повышается адгезия при клеевом методе скрепления [14].

В свете вышесказанного нами исследована возможность использования композиции на базе тройного этиленпропиленового эластомера и полиолефинов для получения термопластичной полимерной композиции в качестве основного связующего для производства обувных подошвенных материалов.

Тройные этиленпропиленовые эластомеры занимают ведущее место в резинотехнической промышленности, благодаря дешевизне исходных комплекса ценных свойств: исключительно высокой озона и светостойкости, теплостойкости до  $+150^{\circ}\text{C}$ , морозостойкости до  $-70^{\circ}\text{C}$ , стойкости к воздействию различных агрессивных жидкостей (спиртов, кетонов, гликолей, кислот, щелочей, горячей воды и пара и т.д.), высоким прочностным и превосходным динамическим свойствам. Низкая плотность ( $0,86 \text{ кг/м}^3 \times 10^3$ ) и способность к высокому наполнению позволяют экономить значительное количество полимера, а также существенно расширить значения эксплуатационных свойств готовых изделий (19). Смеси на их основе легко перерабатываются на прогрессивном оборудовании. Композиции обладают относительно низкой стоимостью.

Рост отечественных и зарубежных публикаций за последние 5-6 лет о ТЭПК "свидетельствуют" о возрастающем интересе к ним и позволяют предполагать, что в ближайшее время они существенно вытеснят известные полимеры общего назначения из традиционных областей их использования.

В настоящее время эти полимер, в основном, применяют как конструкционные материалы для изготовления каркасных деталей бытовой техники, электроприборов, облицовочных панелей, салонов наземного транспорта и для других изделий. Однако широкий спектр потребительских свойств и проведенные патентные исследования в этом направлении позволяют предположить возможность применения этиленпропиленовых эластомеров в качестве исходного сырья для получения обувных подошвенных материалов.

Отечественной промышленностью выпускается 6 марок тройного этиленпропиленового каучука с торговым названием "СКЭПТ" различают значениями вязкости, определяемой по методу Муни. Предусматривая в дальнейшем литьевой метод изготовления готовых изделий, проведем априорный отбор объектов исследования. Литьевой метод переработки эластомерных композиций предусматривает

возможность процесса литья при значении вязкостных характеристик смеси не выше 50ед. по методу Муни [15]. Поэтому для наших исследований выбраны следующие марки этиленпропиленовых каучуков: СКЭПТ-30, СКЭПТ-40 и СКЭПТ-50.

С целью выбора оптимальной марки каучука проведен анализ деформационно-прочностных свойств вулканизаторов.

Вулканизаторы на основе выбранных марок этиленпропиленовых каучуков получали по традиционной резиновой технологии. Полученные для исследования образцы представляли собой монолитные, гладкие пластины с сухой на ощупь поверхностью.

Исследование деформационно-прочностных свойств полученных вулканизаторов проводили по стандартной методике на разрывной машине Instron-1122. Полученные результаты исследований представлены на рис.2.2.

Как и следовало ожидать, деформационно-прочностные свойства вулканизаторов находятся в прямой зависимости от марки каучука. Чем выше молекулярная масса исходного каучука, тем выше показатели свойств полученных вулканизаторов.

Для проведения дальнейших исследований по оптимизации количество вулканизирующей группы выбран каучук марки СКЭПТ-40, обладающий удовлетворительными деформационно-прочностными свойствами и имеющий среднее значения вязкости из рассмотренных образно называть тройным этиленпропиленовым каучуком (ТЭПК-40).

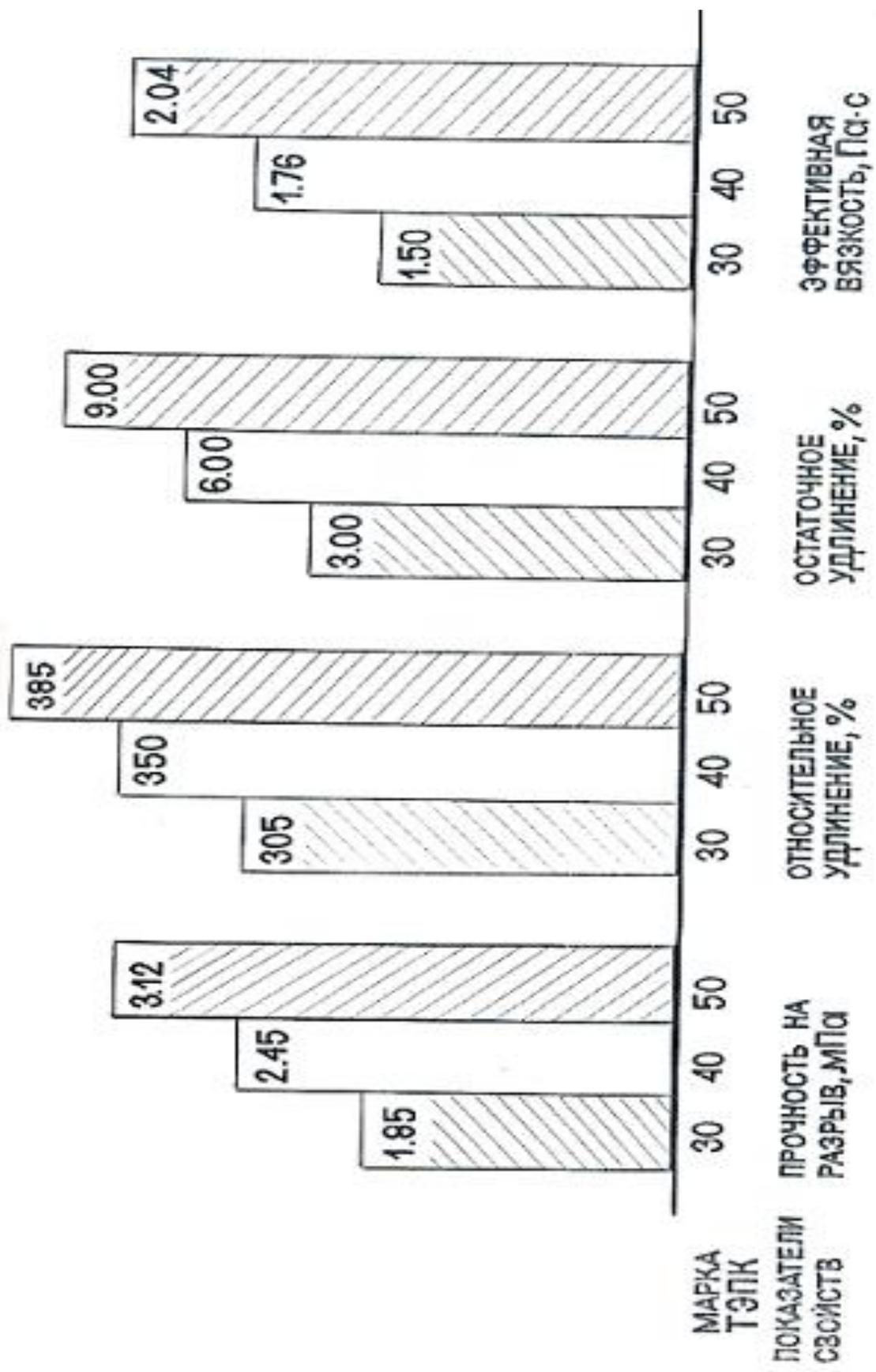


Рис. 2.2. Диаграмма значений деформационно-прочностных свойств вулканизатов и эффективной вязкости различных марок ТЭПК

Для проведения процесса вулканизации выбрана серосодержащая вулканизирующая группа. Тройные этиленпропиленовые каучуки, выпускаемые отечественной промышленностью, содержат в качестве диенового мономера – дициклопентадиен, который можно сшивать только этой вулканизирующей группой [17].

Для выбора оптимального содержания вулканизирующей группы использован состав композиции, представленный в табл. 2.9.

**Таблица 2.9.**

Предполагаемый состав резиновой смеси

№ № пп	Состав смеси	Содержание компонента в масс.ч. на 100 масс.ч. каучука
1	ТЭПК-40	100
2	Оксид цинка	5
3	Стеариновая кислота	1
4	Сера	X
5	Тиурам - ТМГД	X/2
6	Каптакс - МБТ	X/4

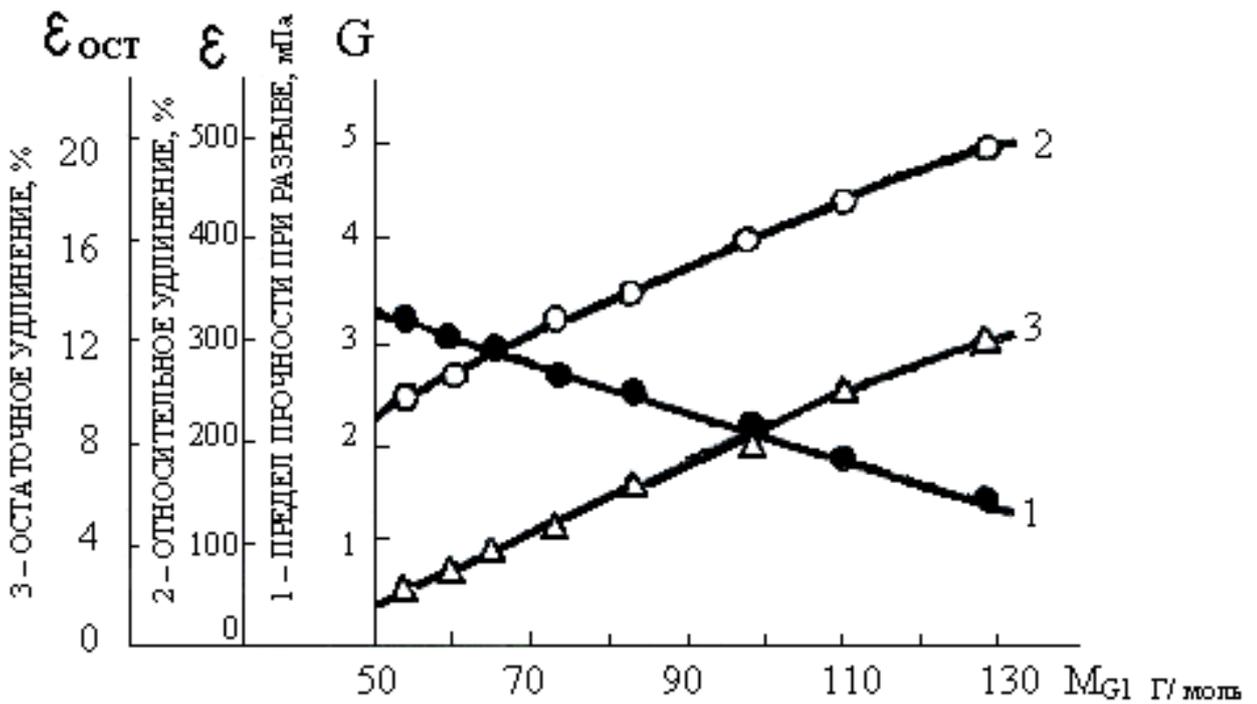
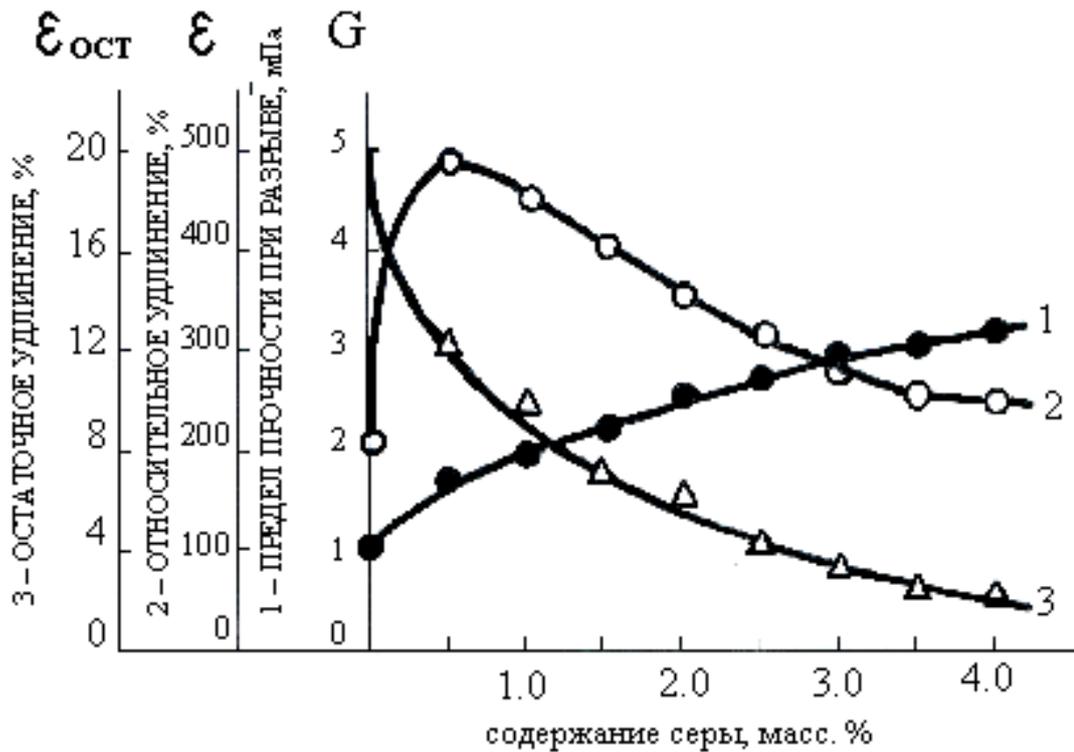
где X – количество серы, которое варьировали в интервале концентраций от

0,5 до 4 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука с шагом 0,5.

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 2.3

Как видно из графиков, с увеличением количества серы, т.е. с увеличением числа поперечных мостиков между макромолекулами каучука (рис.3.3), происходит рост прочностных свойств вулканизатов, деформационные свойства имеют экстремальный характер.

Максимальное значение относительного удлинения при разрыве наблюдается при содержании серы 0,5 масс. части на 100 масс. части каучука. При содержании серы в вулканизате более 2-х массовых частей появляется эффект «выцветания», следовательно, максимальное количество серы в композиции не должно превышать 2 массовых частей на 100 масс. частей каучука.



средняя молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки

Рис. 2.3. Зависимость изменения физико-механических свойств вулканизатов от содержания серы и от ср. молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки

Анализ результатов проведенных испытаний, рекомендуемых ГОСТом для обувных подошвенных материалов, свидетельствует о том, что вулканизаты тройных этиленпропиленовых каучуков отечественного производства обладают высокими значениями эксплуатационных свойств и их можно рекомендовать в качестве базового компонента для производства эластопластичных обувных подошвенных композиций.

### **2.2.2. Выбор типа и количества термопласта**

Анализ отечественной и мировой научно-технической литературы (4) показывает, что деформационно-прочностные свойства термопластичной полимерной композиции на основе производных полиолефинов зависят, в основном, от типа и количества исходных компонентов смеси: эластомера и термопласта. Поэтому для проведения дальнейших исследований по определению типа и количества термопласта нами выбраны полиэтилен и полипропилен различных марок, основные характеристики которых представлены в табл. 2.1. Для получения термопластичной смеси использовали эластомер марки ТПЭК-40 серосодержащую вулканизирующую группу с содержанием серы 2 масс. ч. на 100 масс. ч. эластомера.

В ходе предварительных исследований выявлена допустимая область содержания полиолефинов в полимерной композиции. Используя значения единичных показателей качества материалов низа обуви, полученные в результате экспертного опроса, описанные в главе 2.2, и сравнивая их с показателями потребительских свойств термопластичной полимерной композиции определено, что допустимое содержание полиолефинов в композиции не должно превышать 50 масс. %. При содержании полиолефинов смеси выше этого значения, полимерный материал обладает низкими значениями свойств и высокими показателями твердости, что делает невозможным использование таких полимерных материалов по указанному назначению. В настоящей работе исследована область концентраций эластомер-термопласт от 95:65 до 55:45. Составы исследованных композиций приведены в табл. 2.10.

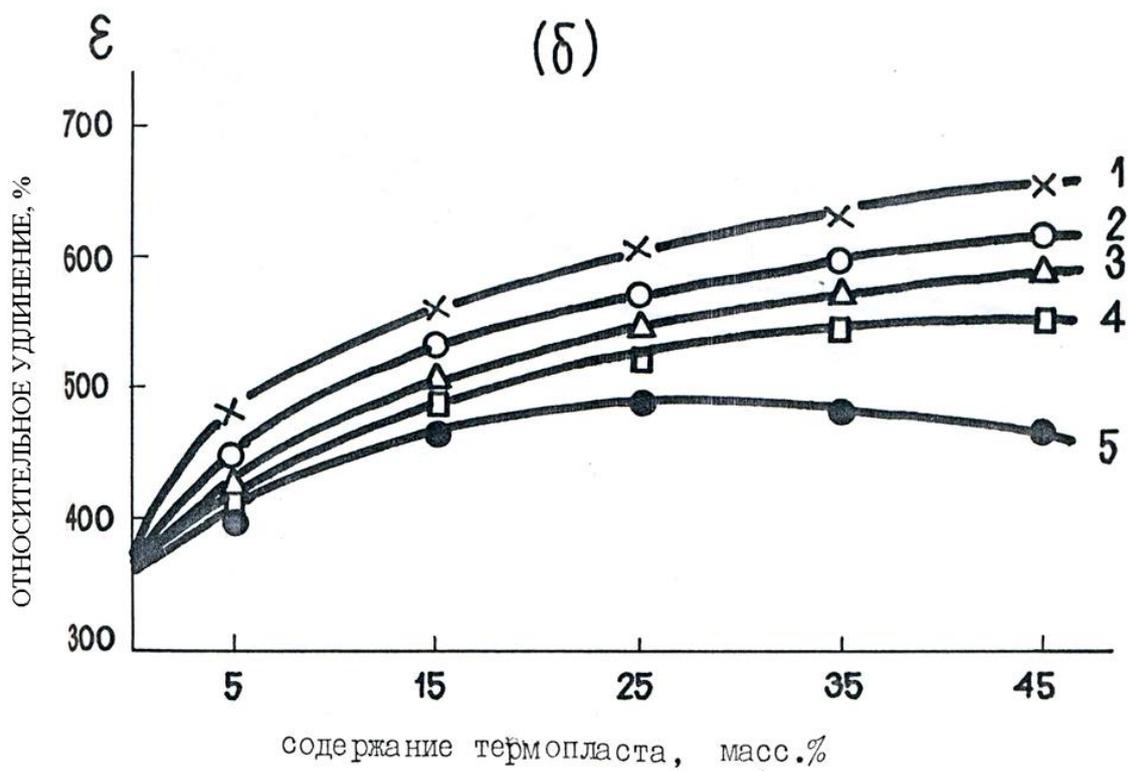
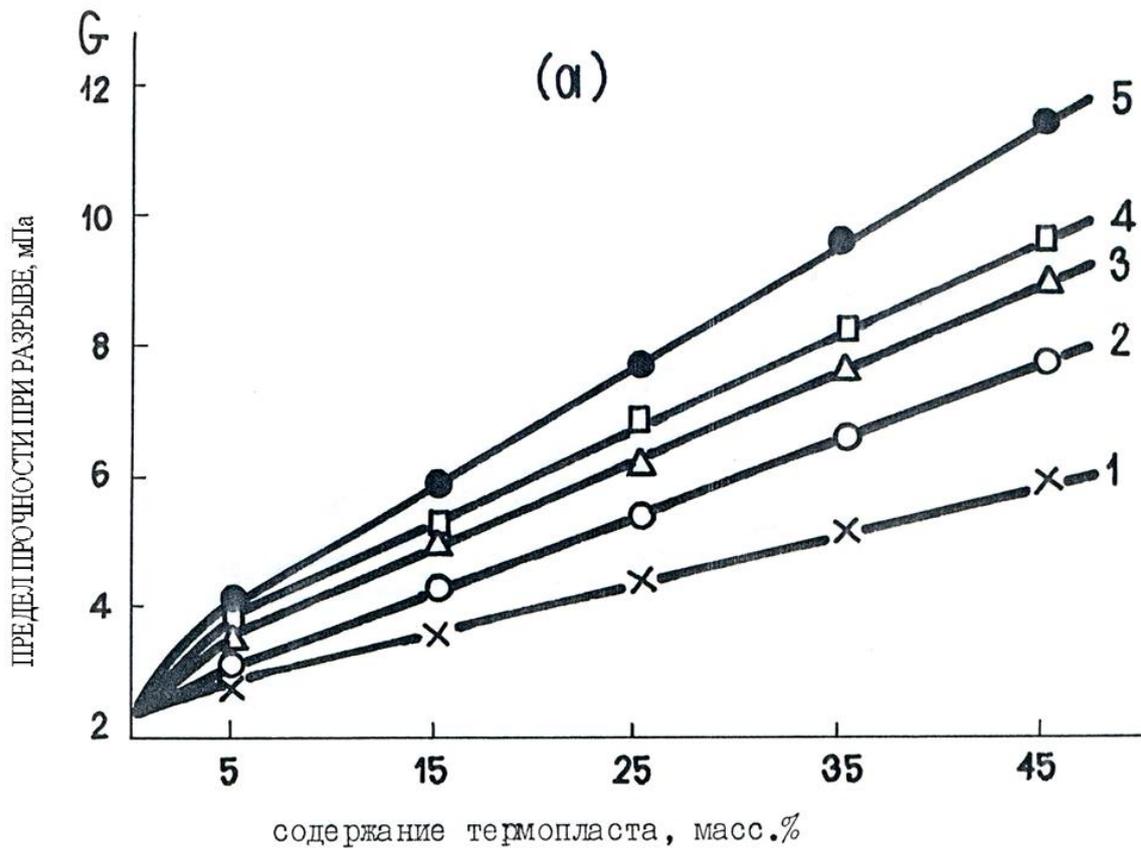
**Таблица 2.10**

Составы термопластичных полимерных  
композиций

№№ ПП	Состав смеси	Содержание, масс. %
1	ТЭПК-40	100
2	Полиолефин	X
3	Малеиновый ангидрид	2
4	Оксид цинка	5
5	Стеариновая кислота	1
6	Тиурам	1
7	Каптакс	0,5
8	Агидол -2246	0,5
9	Сера	2

где X – количество полиолефина

Результаты физико-механических и реологических исследований термопластичных полимерных композиций на основе ТЭПК-40 с различными полиолефинами представлены на рис. 2.4.



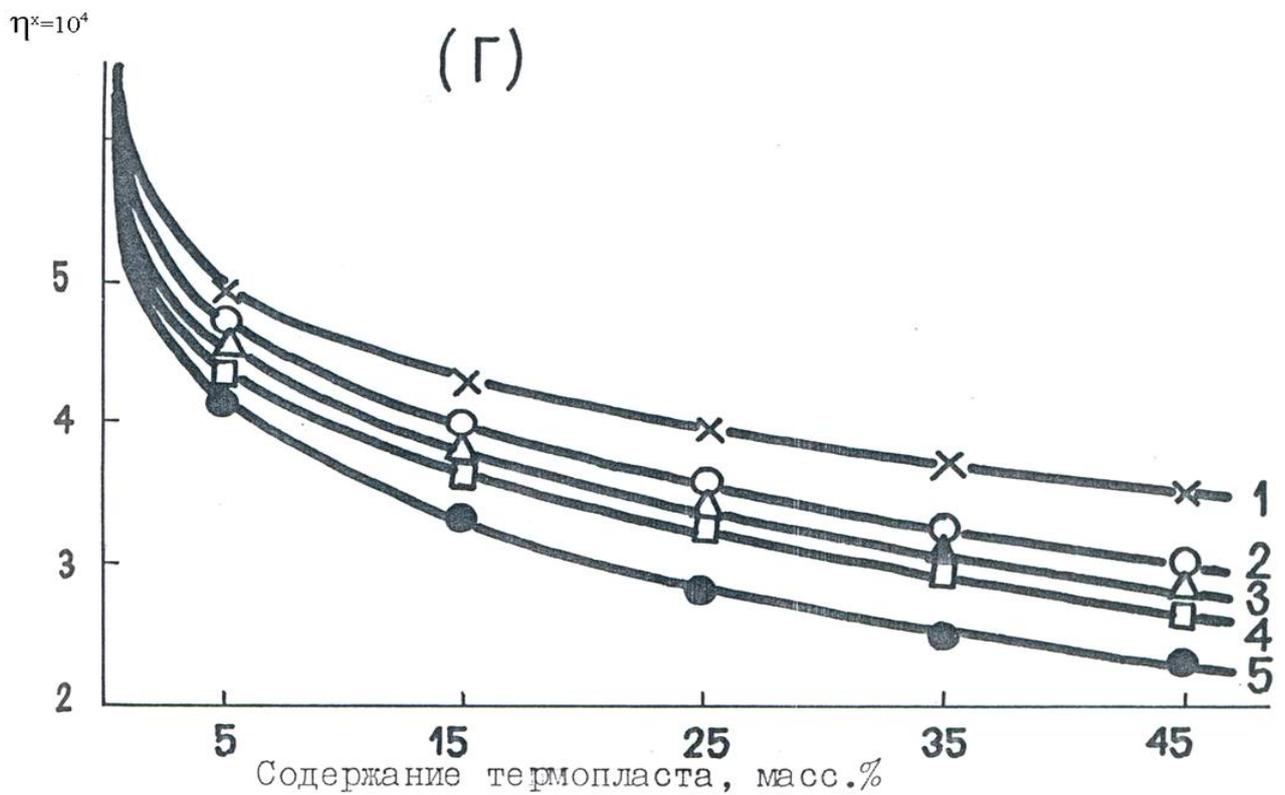
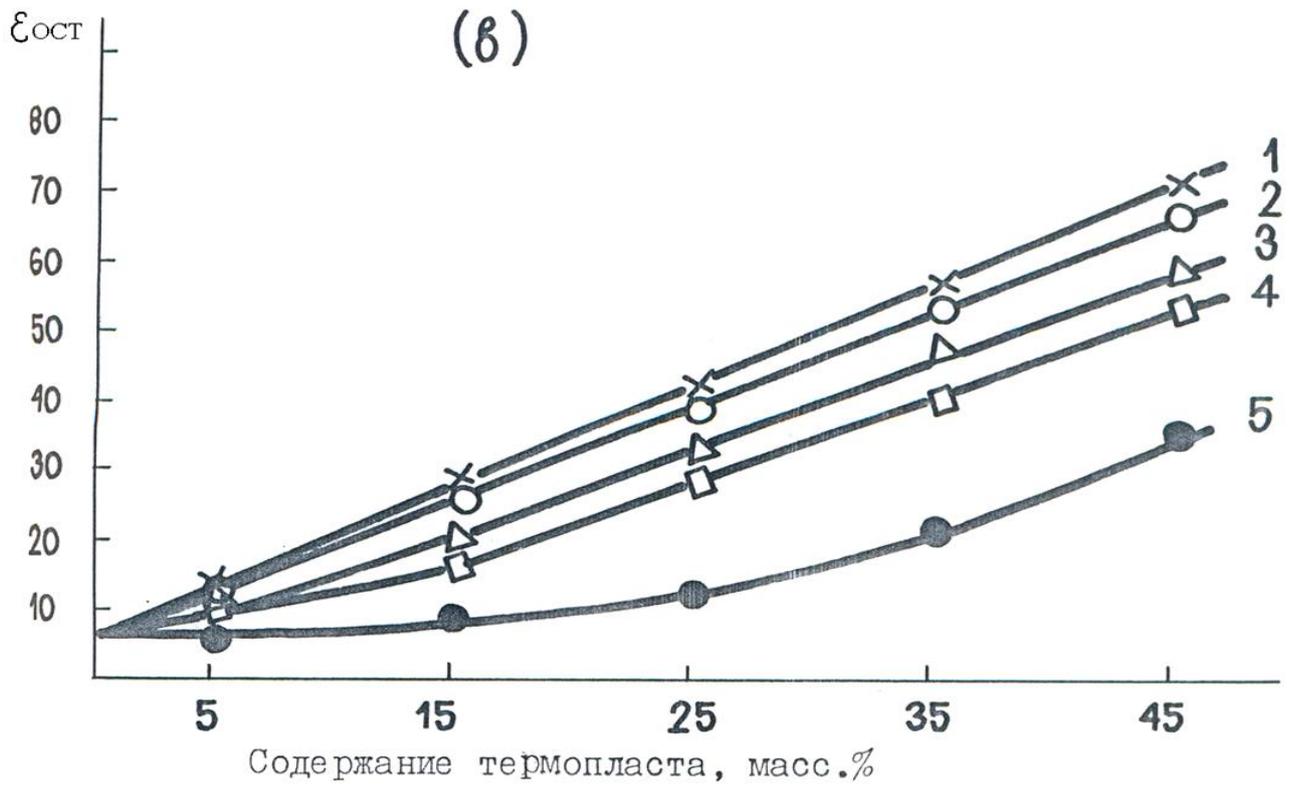


Рис. 2.4. Зависимость деформационно-прочностных (а, б, в) и реологических (г) свойств термопластичной полимерной композиции от содержания и типа термопласта

1-ПЭНЦ-15803; 2-ПЭВЦ-20906; 3-ПП-01010;  
4-ПП-21030; 5-ПП-21060

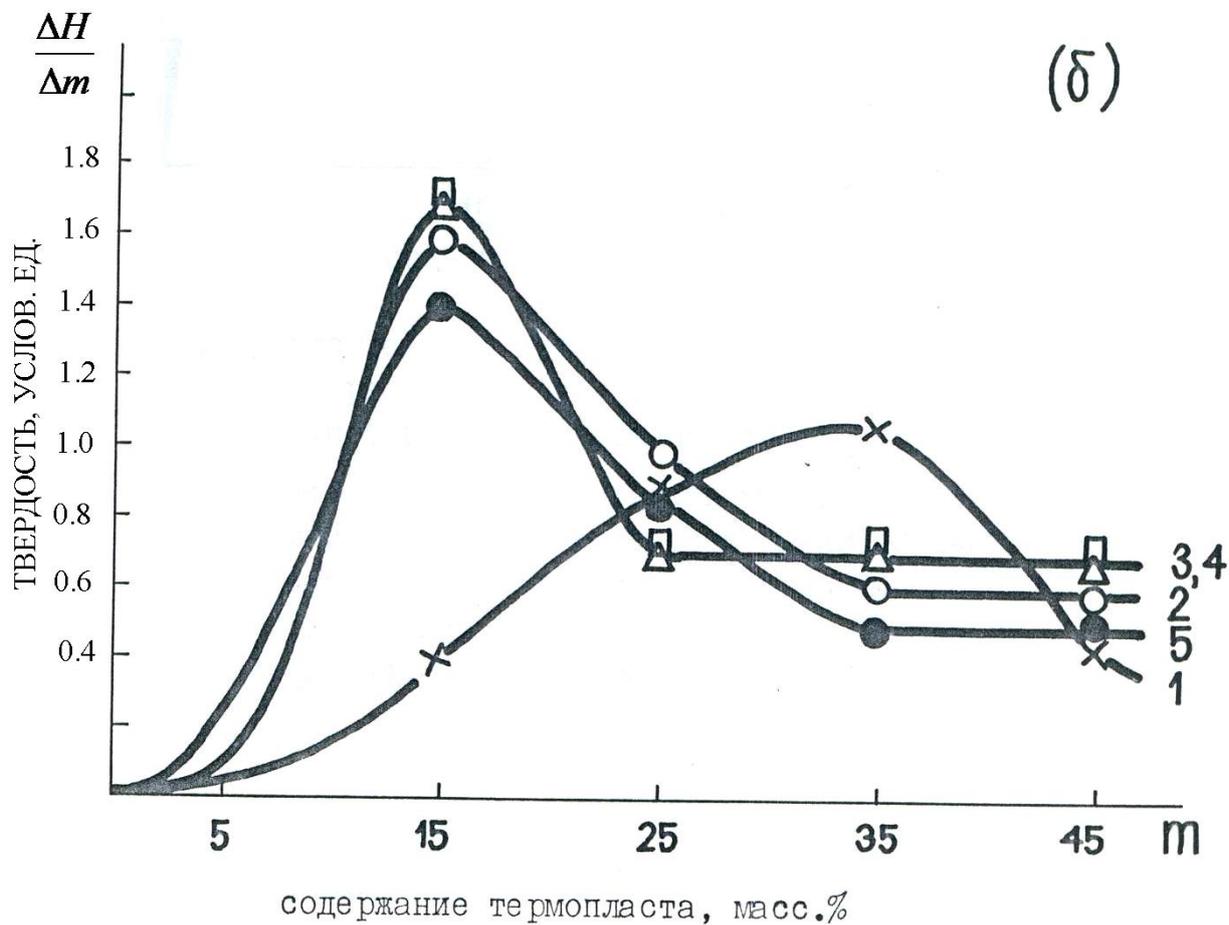
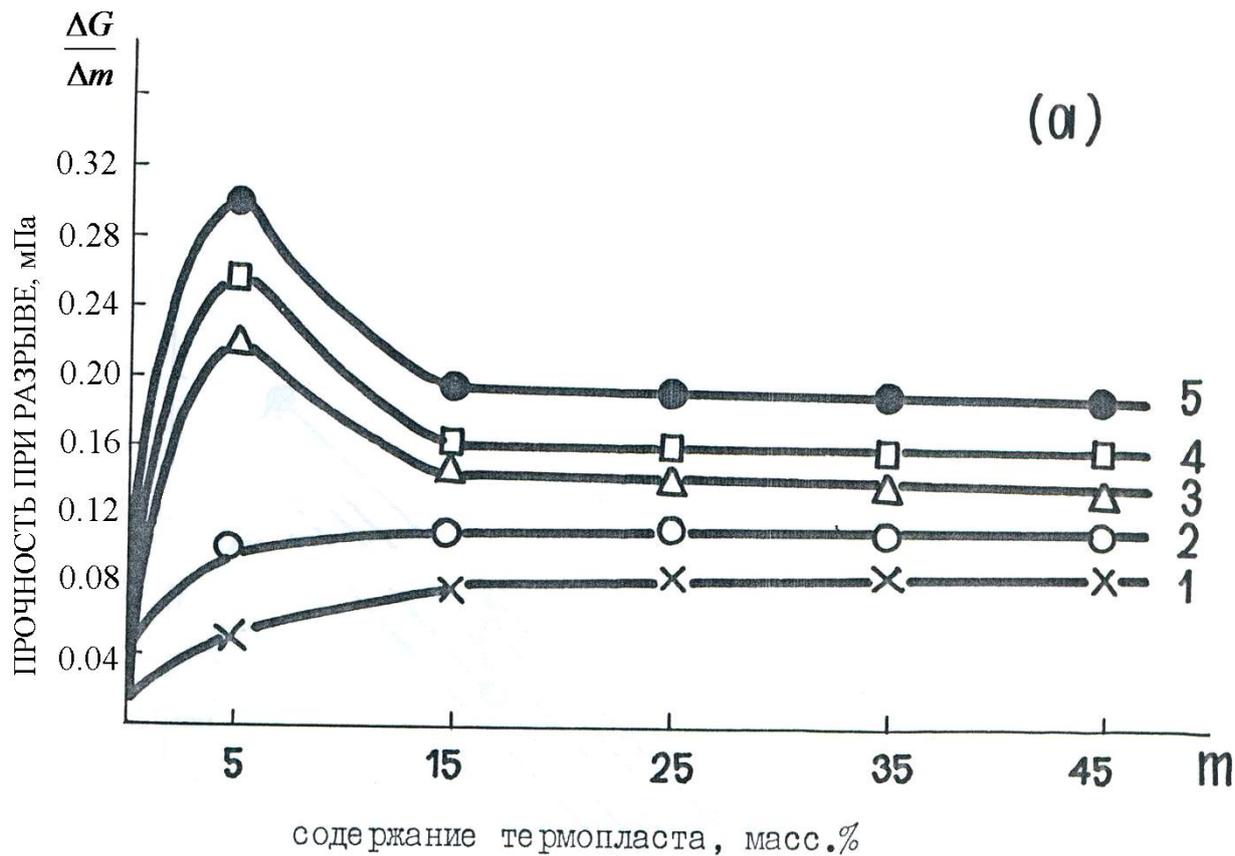
Анализ экспериментальных результатов выявил характер изменения физико-механических и реологических свойств полимерных смесей в зависимости от типа и количества термопласта. Влияние полипропилена на изменение значений показателей деформационно-прочностных свойств и вязкости является более значительным, чем полиэтилена различных марок при всех исследованных соотношениях эластомер-термопласт. Это объясняется более высокими исходными значениям показателей свойств у различных марок полипропилена.

Полиэтилен высокой плотности, обладая большими по абсолютной величине значениями показателей свойств чем полиэтилен низкой плотности, проявляет лучшие значения потребительских свойств ТПК.

Таким образом, на изменение показателей физико-механических и реологических свойств преобладающее влияние оказывает тип и количество термопласта, формирующий основную структуру полимерной смеси.

В области концентрации термопластов от 5 до 45 масс. % наблюдается равномерный характер изменения деформационно-прочностных и реологических свойств термопластичных полимерных композиции, что позволяет предположить отсутствие структурных изменений полимерной матрицы в исследуемом диапазоне соотношений компонентов. Однако интегральные кривые (рис. 2.5) для данных свойств показывают наличие экстремумов при определенных концентрация полиолефинов.

Наличие экстремумов изменения значения показателей свойств: прочности разрыве при 5. % полиолефинов, твердости при 15 и 35 масс. % полиолефинов и вязкости при 5масс.% полиолефинов указывают на структурные изменения полимерной матрицы. Кроме того, для большинства



полимерных композиций при построении графиков зависимостей "состав - свойства" обнаружены от аддитивности в сторону уменьшения по сравнению с прочностными характеристиками исходных полимеров (полиолефинов). Отклонения от аддитивности практически отсутствуют для композиции на основе ТЭПК/ПЭНП. При этом максимальное отклонение наблюдается у композиций на основе ТЭПК/ПЭНП и наименьшее у ТЭПК/ПП-21060, ТЭПК/ПП-21030 и ТЭПК/ПП-01010.

Это, по видимому, объясняется тем, что у компонентов ТЭПК и ПЭНП различие параметров растворимости равно нулю и ПЭНП имеет очень низкую степень кристалличности по сравнению с другими термопластами (см. табл. 2.1).

Отклонение от аддитивности в сторону уменьшения происходит в случае несовместимости компонентов смеси. Это характерно также для композиций, содержащих сшитый эластомер в термопластичной матрице, но не характерно для механических смесей того же состава.

Учитывая цель и задачи нашего исследования был проведен выбор области допустимых соотношений компонентов смеси. За критерий пригодности приняли средние значения количественных показателей качества полимерных композиций для низа обуви, предназначенной для эксплуатации в условиях сухого тропического климата, описанные в разделе 2.2

Предъявляя указанные требования к полимерным композициям, получена допустимая область варьирования составов смеси (масс. %):

$$\text{ТЭПК} : \text{ПП} - 21060 = 55:45 \div 95:5$$

$$\text{ТЭПК} : \text{ПП} - 21030 = 65:35 \div 95:5$$

$$\text{ТЭПК} : \text{ПП} - 01010 = 70:30 \div 95:5$$

$$\text{ТЭПК} : \text{ПЭВП} - 20906 = 75:25 \div 90:10$$

$$\text{ТЭПК} : \text{ПЭНП} - 15803 = 80:20 \div 90:10$$

К полимерным композициям, применяемым для получения обувных подошвенных материалов, предъявляется широкий круг требований.

Поэтому в табл. 2.11 приведены значения наиболее существенных показателей качества, определенные ходе экспериментов.

Таблица 2.11

Наиболее существенные показатели качества  
полимерных композиций на основе ТЭПК/ПО

Наименование показателя качества	Тип полиолефина (марка)	Состав полимерной композиции эластомер : полиолефин, масс. %				
		95:5	85:15	75:25	65:35	55:45
1	2	3	4	5	6	7
Твердость по Шору шкала А, усл.ед.	ПП-21060	50	66	78	85	93
	ПП-21030	48	68	78	88	98
	ПП-01010	48	68	78	88	98
	ПЭВП-20906	48	66	78	86	96
	ПЭНП-15803	48	54	65	78	84
Сопротивление истиранию, Д/мм <sup>3</sup>	ПП-21060	5,5	9,4	14,4	18,2	22,3
	ПП-21030	5,4	9,4	14,3	17,8	22,2
	ПП-01010	5,5	9,3	14,2	17,6	21,8
	ПЭВП-20906	5,2	7,8	11,5	14,4	17,2
	ПЭНП-15803	5,0	7,1	10,8	13,3	15,3
Теплопровод – ность, Вт/м·к	ПП-21060	0,180	0,160	0,131	0,122	0,113
	ПП-21030	0,180	0,162	0,132	0,120	0,113
	ПП-01010	0,180	0,160	0,132	0,123	0,114
	ПЭВП-20906	0,220	0,240	0,270	0,290	0,310
	ПЭНП-15803	0,240	0,261	0,283	0,302	0,312
Плотность, г/см <sup>3</sup>	ПП-21060	0,877	0,880	0,886	0,900	0,914
	ПП-21030	0,910	0,920	0,922	0,923	0,925
	ПП-01010	0,918	0,920	0,922	0,923	0,925
	ПЭВП-20906	0,885	0,892	0,925	0,930	0,940
	ПЭНП-15803	0,905	0,907	0,909	0,911	0,913
Теплостойкость, °С	ПП-21060	145	143	140	135	131
	ПП-21030	145	143	140	138	133
	ПП-01010	145	142	141	137	135
	ПЭВП-20906	140	134	128	121	117
	ПЭНП-15803	138	128	112	106	101

Сравнивая значения показателей потребительских и реологических свойств термопластичных полимерных композиций с соответствующими требованиями, полученных экспертным путем видно, что полимерные смеси на основе производных полиолефинов имеют высокие значения показателей. Причем, смеси обладают практически неограниченными возможностями с точки зрения варьирования состава и технологическими параметрами смешения, то есть имеется возможность получения в каждом конкретном случае материалов с необходимым комплексом потребительских и технологических свойств.

Тем не менее выбор оптимальной марки термопласта для продолжения дальнейших исследований по оптимизации технологических параметров получения термопластично полимерной композиции остается еще не решенной задачей.

Для научно-обоснованного выбора оптимальной марки полиолефина использован метод расчета обобщенного показателя качества по "Функции желательности".

Полученные результаты расчета обобщенного показателя качества по методу "Функции желательности" приведены в табл. 2.12.

Как видно из табл.2.12 наибольшим значением показателя качества

$d_{\max} = 0,912$ , соответствующим критерию

**Таблица 2.12**

Значения обобщенного показателя качества

Марка ПО Соотношение ПО : ТЭК	ПП- 21060	ПП- 21030	ПП- 01010	ПЭВП- 20906	ПЭНЦ- 15803
05:95	0,828	0,867	0,865	0,862	0,856
15:85	0,855	0,865	0,863	0,852	0,822
25:75	0,894	0,860	0,845	0,796	0,731
35:65	0,912	0,806	0,802	0,767	0,683
45:55	0,858	0,774	0,771	0,696	0,615
$d_{\max}$	0,912	0,867	0,865	0,862	0,856

"отличное качество", по комплексу исследованных единичных показателей качества, обладает полиолефин марки ПП-21060 в диапазоне составов композиции По : ТЭК = 25:75 ÷ 35:65. Исходя из

этого, для дальнейшего исследования по оптимизации технологических параметров получения ТПК выбрана эта марка полиолефина.

На рис. 2.6 изображена зависимость деформационно-прочностных свойств полимерной композиции на основе тройного этиленпропиленового каучука и выбранного полиолефина марка ПП-21060.

График изменения показателей деформационно-прочностных свойств композиции на основе ТЭПК-40 и ПП-21060 от состав композиции подтверждает выбор оптимальной области соотношения компонентов. При содержании ПП-21060 более 35 масс. ч. происходит но для обувных подошвенных материалов, резкое возрастание значений остаточного удлинения. Данный показатель является стандартизируемым и для ТЭП не должен превышать величины 35 %.

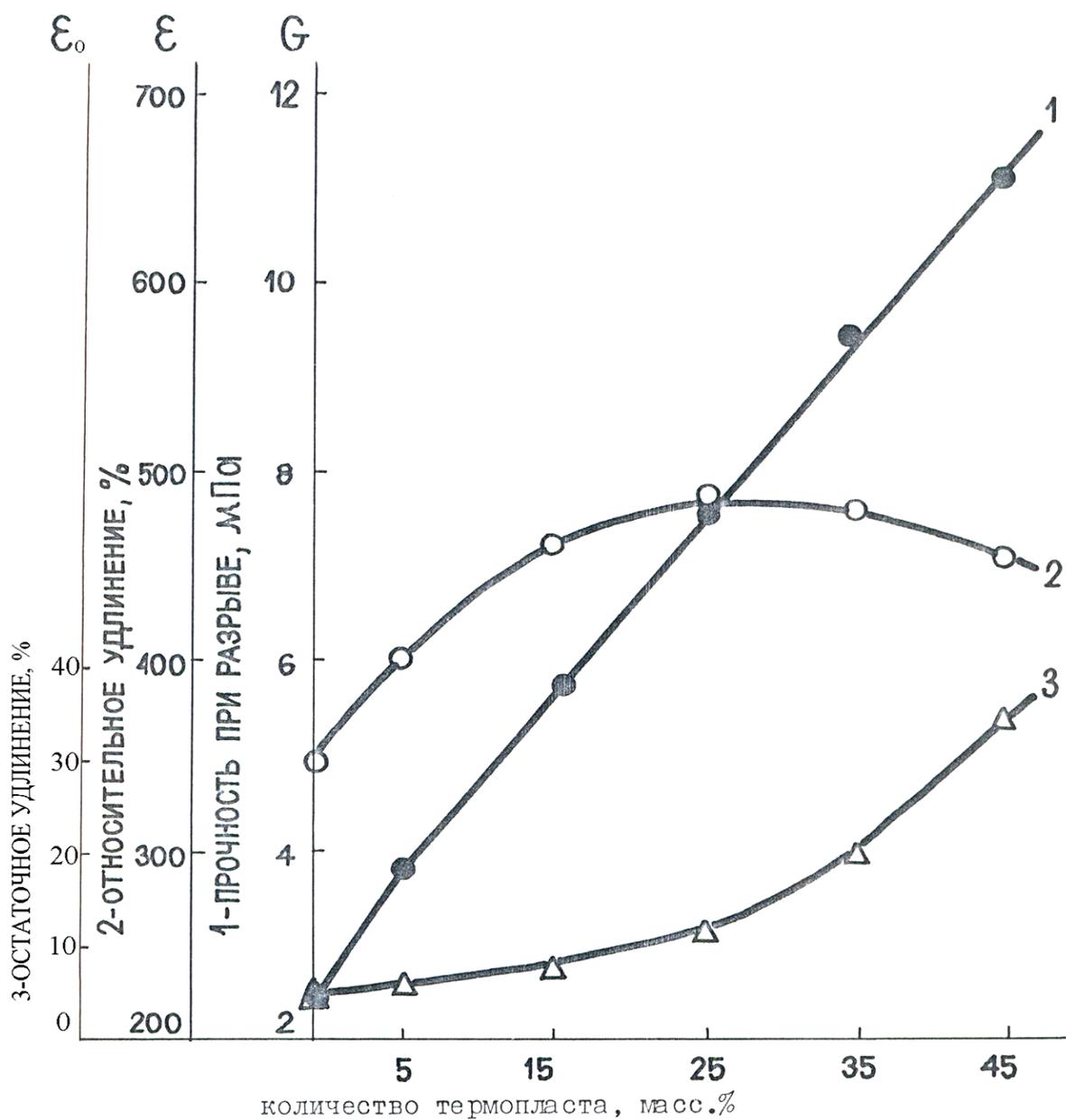


Рис. 2.6. Зависимость деформационно-прочностных свойств термопластичной полимерной композиции от количества полипропилена марки ПП-21060

Таким образом, экспериментально выявлена возможность использования полиолефиновых эластомеров и термопластов в качестве обувных подошвенных материалов.

Определен оптимальный тип полиолефинов и допустимая область варьирования соотношения эластомер-термопласт.

### **2.2.3. Оптимизация значения технологических параметров получения полимерной композиции**

Анализ научно-технической литературы показывает, что термопластичные полимерные композиции на эластомера и термопласта, получаемые методом "динамической" вулканизации, по своим показателям свойств занимают промежуточное положение между термопластичными и эластомерными полимерами. Они рассматриваются как двухфазные системы, в которых сшитые частички эластомера микронных размеров распределены по термопластичной матрице [27].

Такие термопластичные полимерные композиции, обладающие высоким комплексом свойств, перспективны для применения в обувной промышленности.

Известно, что свойств таких сложных гетерогенных полимерных материалов, как термопластичные полимерные композиции на основе ТЭПК/ПО, зависят как от соотношения исходных компонентов, так и от технологических параметров получения.

Однако, систематические исследования по оптимизации технологических параметров получения ТПК на основе ТЭПК И ПО с учетом соотношений основных компонентов не проводились. В литературе имеются лишь указания на то, что термопластичные полимерные композиции на основе эластомера-термопласта получают при высоких температурах и скоростях сдвига, а полученный материал характеризуется нестабильностью течения при переработке. Кроме того, разными авторами получены термопластичные полимерные композиции одного и того же состава, но резко отличающиеся друг от друга значениями физико-механических показателей [33], что указывает в конечном итоге на очень зависимость свойств как от состава, так и от технологических параметров получения.

Поэтому на данном этапе исследования является целесообразным выявление зависимости состав и технологических параметров получения на свойства термопластичной полимерной композиции, а также выбор оптимального состава смеси и отыскания оптимальных технологических параметров его получения.

В последнее время для решения оптимизационных задач химико-технологических процессов широкое распространение получили методы математического планирования эксперимента, опирающиеся на широкое использование ЭВМ.

В настоящей работе для описания свойства полимерных композиций на основе ТЭПК/ПП-21060 в зависимости от соотношения компонентов и технологических параметров получения выбран метод "Полный факторный эксперимент" типа  $N_0=2^k$ , позволяющий получить имодействий [9].

Для построения математической модели были выбраны факторы: содержание ПО в композиции, температура и скорость смешения. Значения факторов варьирования представлены в табл. 2.13.

Выходными характеристиками прочностных и эксплуатационно-технологических свойств полимерных композиций служили:

- $Y_1$  –предел прочности при разрыве, МПа;
- $Y_2$  – относительное удлинение при разрыве, %;

**Таблица 2.13**  
Значения факторов варьирования для  
математического метода

Факторы	Обозначение	Значение фактора при уровне переменных, усл. ед.	Шаг варьирования
---------	-------------	--	---------------------

		-1	+1	
Содержание ПП-21060 в полимерной композиции, масс. %	X1	25	50	5
Температура смешения, °С	X2	170	200	6
Скорость смешения, об/ мин	X3	75	150	15

У<sub>3</sub>-остаточное удлинение при разрыве, %;

У<sub>4</sub>- теплостойкость, °С;

У<sub>5</sub>- прочность связи композиции с тканью, кН/м;

У<sub>6</sub>- теплопроводность, Вт/м·к

У<sub>7</sub>- коэффициент сопротивления скольжению, усл. ед.;

У<sub>8</sub>- плотность, г/см<sup>3</sup>;

У<sub>9</sub>- твердость по Шору А, усл. ед.;

У<sub>10</sub>- сопротивление истиранию, Дж/мм<sup>3</sup>;

У<sub>11</sub>- сопротивление многократному изгибу, тыс. цикл;

У<sub>12</sub>- эффективная вязкость, Па·с.

уравнения регрессии, описывающие количественную связь между переменными, можно представить в виде полинома:

$$\hat{Y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (2.7)$$

где  $\hat{Y}$  - значения критерия;

$b_0$  - свободный член;

$b_1, b_2, b_3$  - линейный коэффициенты;

$b_{12}, b_{13}, b_{23}$  - коэффициенты двойного взаимодействия;

$b_{123}$  - коэффициент, определяющий тройное взаимодействие факторов.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в табл. 2.14

Полученные регрессионные уравнения для эксплуатационных и технологических свойств имеют вид:

для предела прочности при разрыве

$$Y_1=10,27+2,80x_1-0,58x_2-0,29x_3-0,40x_2 x_3-0,59x_1 x_2 x_3, \text{ (МПа);} \quad (2.8)$$

для относительного удлинения при разрыве

$$Y_2=372,88-41,63 x_1-79,88 x_2-6,63x_3-17,88 x_1 x_2+14,38 x_1 x_3+31,13 x_2x_3,(\%); \quad (2.9)$$

для остаточного удлинения

$$Y_3=24,75+19,00 x_1-9,00 x_2-1,25 x_3-6,25 x_1 x_2+4,00 x_2 x_3+3,75 x_1 x_2 x_3,(\%); \quad (2.10)$$

для теплостойкости

$$Y_4=134,13-2,88 x_1+1,38 x_2+2,88 x_3-0,63 x_1x_2-1,13 x_1 x_3-3,38 x_2 x_3,(^{\circ}\text{C}); \quad (2.11)$$

для адгезионной прочности

$$Y_5=1,39-0,44 x_1-0,12 x_2+0,088 x_1 x_2+0,14 x_1 x_2-0,088 x_2 x_3,(\text{K}^{\text{H}}/\text{M}); \quad (2.12)$$

Обувь эксплуатируется населением в различных климатических условиях, в том числе в сухом тропическом климата.

Считается [16], что подошвенный материал предназначен для эксплуатации в указанном климате, должен иметь минимальную теплопроводность, обеспечивающую предохранение стопы от перегрева.

Уравнение регрессии, описывающие теплопроводность материала, имеет вид:

$$Y_6=0,15-0,02X_1-0,002X_2-0,0008X_3+0,0008 X_1X_2+0,0008X_1X_3 -0,01X_1X_2X_3,(\text{Вт/м}\cdot\text{к}); \quad (2.13)$$

При разработке полимерных материалов для низа обуви необходимо уделить исключительное внимание вопросам фрикционного взаимодействия с опорной поверхностью.

Таблица 2.14

## Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыт а	Фактор планирования			Значение выходных параметров											
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>	Y <sub>7</sub>	Y <sub>8</sub>	Y <sub>9</sub>	Y <sub>10</sub>	Y <sub>11</sub>	Y <sub>12</sub> ×10 <sup>4</sup>
1	-1	-1	-1	8,37	530	10	128	1,7	0,165	0,75	0,905	76	15,2	142	4,80
2	+1	-1	-1	13,12	455	68	125	1,1	0,138	0,60	0,92	96	23,8	120	3,65
3	-1	+1	-1	7,10	345	4	138	1,9	0,160	0,87	0,88	78	13,8	134	4,38
4	+1	+1	-1	13,65	196	22	134	1,3	0,140	0,65	0,925	96	25,0	102	2,86
5	-1	-1	+1	7,45	427	7	142	2,1	0,162	0,95	0,89	76	14,2	137	1,80
6	+1	-1	+1	14,46	407	50	136	1,6	0,142	0,70	0,93	98	26,2	115	1,34
7	-1	+1	+1	6,97	364	2	140	1,8	0,157	0,80	0,87	80	13,0	130	1,76
8	+1	+1	+1	11,07	275	35	130	0,8	0,136	0,50	0,91	98	22,6	108	1,00

Согласно [101, 118] пригодность определенного подошвенного материала с точки зрения безопасности передвижения человека по той или иной конкретной поверхности можно охарактеризовать, сравнивая статические и динамические коэффициенты трения контакта системы низа – опорная поверхность. Согласно этому статические коэффициенты трения должны быть не меньше 0,7, а динамические – не меньше 0,8.

В данной работе для изучения коэффициента сопротивления скольжению принята стандартная поверхность (за стеклованная плита).

Уравнение регрессии, описывающие сопротивление скольжению, имеет вид:

$$Y_7=0,86-0,15X_1-0,12X_3-0,14X_1X_2-0,15X_1X_3+ \\ +0,06X_2X_3+0,13 X_1X_2X_3, (\text{усл. ед.}); \quad (2.14)$$

Важной характеристикой подошвенной композиции, с точки зрения легкости при носке, является его плотность.

Приближенная зависимость плотности от исследованных факторов описывается уравнением:

$$Y_8=0,91+0,02X_1-0,01X_2-0,004X_3-0,003X_2X_3-0,004 X_1X_2X_3, (\text{г/см}^3); \quad (2.15)$$

Твердость – одна из характеристик технологических и эксплуатационных свойств полимерных материалов, применяющихся для изготовления деталей низа обуви. Зависимость твердости от исследованных факторов имеет вид:

$$Y_9=77,25+9,75X_1+0,75X_2+0,75X_3-0,75X_1X_2, (\text{усл. ед.}); \quad (2.16)$$

При эксплуатации обуви контакт ее с опорной поверхностью и телом человека носит постоянный характер. В результате поверхность трущихся деталей разрушается, изнашивается [11].

В работе исследована устойчивость к истиранию образцов, полученных в результате оптимизации эксперимента. Полученное уравнение регрессии, описывающее зависимость сопротивления истиранию от исследованных факторов, имеет вид:

$$Y_{10}=19,23+5,18X_1-0,63X_2-0,23X_3+0,23X_1X_3 -0,58X_2X_3-0,63X_1X_2X_3, (\text{дж/мм}^3); \quad (2.17)$$

Известно, что обувь при ее эксплуатации подвергается многократному изгибу. Приближенная зависимость многократного изгиба от исследованных факторов описывается уравнением в виде:

$$Y_{11}=123,5-12,25X_1-5,00X_2-1,00X_3-1,25X_1X_2+1,25X_1X_3+1,50X_2X_3+1,25X_1X_2X_3, \text{ (тыс. цикл)}; \quad (2.18)$$

Анализ полученных математических моделей (2.8 – 2.18) представляет определенный интерес для выявления характера влияния рассмотренных факторов.

На рассмотренные единичные показатели анализируемые факторы оказывают не однозначное влияние: если на твердость увеличение значений факторов оказывает положительное влияние, т.е. с повышением значения факторов показатель прочности возрастает, то на выходные характеристики: относительное удлинение при разрыве, теплопроводность, сопротивление скольжению, многократный изгиб – влияние отрицательное.

Для других показателей влияние факторов не однозначно.

Сложность интерпретации полученных результатов исследования состоит в том, что в настоящее время не выяснен до конца механизм образования ТПК, а воссоздавать полную картину процесса по некоторым откликам является практически невозможно.

Однако, для некоторых показателей механизм процесса является очевидным, например, для уравнения (2.8) – предел прочности при разрыве. Фактор  $X_1$  – количество ПО в композиции имеет положительное значение и относительно большую величину, что логично можно объяснить с точки зрения аддитивности свойств смеси: замена количества компонента с низким значением прочности (для вулканизата  $G_p=2,45\text{мПа}$ ) на компонент с высоким значением прочности (для ПП-21060  $G_p=30,2\text{мПа}$ ) приводит к повышению значений прочности на разрыв для всей композиции. Влияния факторов: температура и скорость смешения на показатель прочности значительно ниже, чем для фактора содержания ПО (0,58; 0,29 и 2,80 соответственно).

Парные взаимодействия факторов:  $X_1X_2$  и  $X_2X_3$  оказались незначимы и отнесены к "шумовому" полю. Парные взаимодействия  $X_2X_3$  и тройное взаимодействие  $X_1X_2X_3$  носят отрицательный эффект: с повышением значений технологических свойств прочность полученной композиции уменьшается.

Для данной системы эластомер-термопласт в рассматриваемом диапазоне составов добиться существенного повышения прочности

маловероятно, так как все коэффициенты при линейных, парных и тройных членах уравнения (кроме коэффициента при факторе «содержание полипропилена») имеют отрицательное значение.

Один из важнейших показателей синтетических подошвенных материалов – способность к литью, то есть реологическое поведение материала под действием температуры и внешних условий.

В работе для исследования реологических свойств принята эффективная вязкость. Зависимость эффективной вязкости от исследованных факторов выражается уравнением:

$$Y_{12}=2,70-0,49X_1-0,20X_2-1,23X_3-0,09X_1X_2+0,19X_1X_3+0,11X_2X_3, \text{ (Па}\cdot\text{с)}; \quad (2.19)$$

Анализ уравнения показывает, что повышение объема кристаллической фазы, температуры, скорости смешения и парное взаимодействие  $X_1X_2$  снижает величину эффективной вязкости.

На основании полученного уравнения построена кривая изменения вязкости от температуры и от скорости сдвига. Из рисунка видно, что полимерные смеси на основе эластомера-термопласта (ТЭПК/ПП), отвержденные в динамических условиях, являются неньютоновскими жидкостями – их течение характеризуется аномалией вязкости.

Вязкость таких композиций в исследованной области изменений параметров в большой степени зависит от скорости сдвига, чем от температуры.

Наиболее ярко это появляется в следующих интервалах значений рассматриваемых факторов.

$$X_1=25-30, \quad X_2=180-185, X_3=125-140$$

Таким образом, рассматривая вышеописанные уравнения можно сказать, что научно-обоснованный выбор значений факторов  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , при которых параметр оптимизации  $Y_i$  достигает максимального значения, возможен только в случае использования специального математического аппарата.

Поэтому для выбора оптимального значения факторов ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ), с оптимальными эксплуатационно-технологическими параметрами использовали метод «функция желательности».

Оптимальные значения факторов  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ , при которых  $D=0,923$ , что соответствует отличному качеству, равняются:

$X_1=30$  масс. % ;       $X_2=182^{\circ}\text{C}$  ;       $X_3=135$  об/мин.

Результаты, полученные при этих условиях – предел прочности при разрыве равен 8,5 МПа, относительное удлинение – 450%, остаточное удлинение – 13%, эффективная вязкость –  $2,21 \times 10^4$  Па·с.

Таким образом, подбираю оптимальные значения технологических параметров получения ТПК можно получить подошвенный материал с высокими деформационно-прочностными и эксплуатационно-технологическими характеристиками.

Полученные математические зависимости уравнений (2.8.) - (2.19) следует использовать для создания САПР технологического процесса изготовления деталей низа обуви из полиолефиновых производных методом литья под давлением.

### **2.3. Модификация свойств подошвенной композиции различными целевыми ингредиентами.**

Анализ литературных данных и исследования, проведенные по выявлению возможности использования полиолефиновых эластомеров и термопластов для получения термопластичной полимерной композиции на основе эластомера и термопласта методом «динамического» отверждения и выявление закономерности изменения структуры и свойств в зависимости от количества полиолефина и от технологических параметров получения, позволило разработать базовый состав полимерной композиции на основе эластомера-термопласта.

Разработанная композиция содержит тройной этиленпропиленовый каучук марки СКЭПТ-40 и полипропилен марки ПП-21060 в соотношении 0,7:0,3, характеризуются высокими значениями деформационно-прочностных свойств ( $G_p=8,5$  МПа,  $E_{отн}=450\%$ ,  $E_{ост}=13\%$ ,  $N_{ш}=81$  усл.ед.) и являются вполне конкурентоспособными, используемым в настоящее время обувными подошвенным материалам – резинам ТЭП (ДСТ-30Р20ПС).

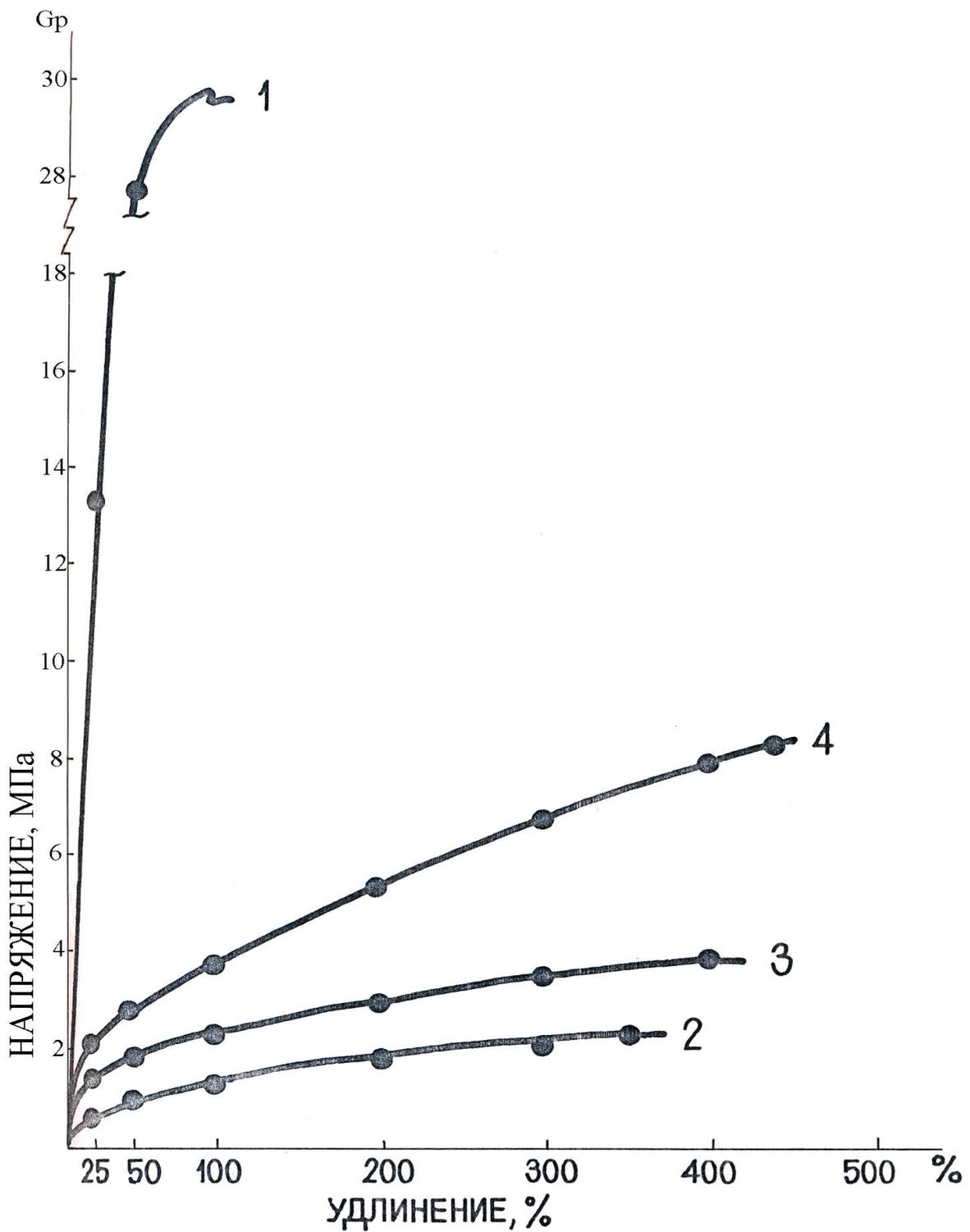


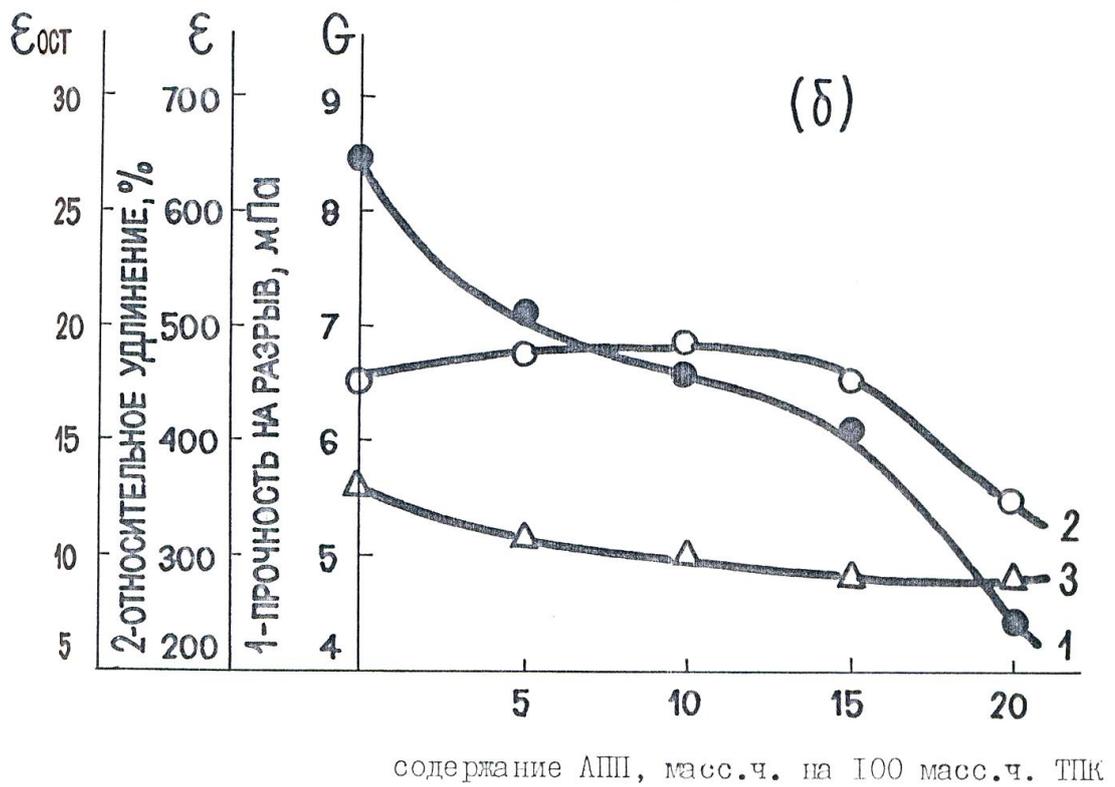
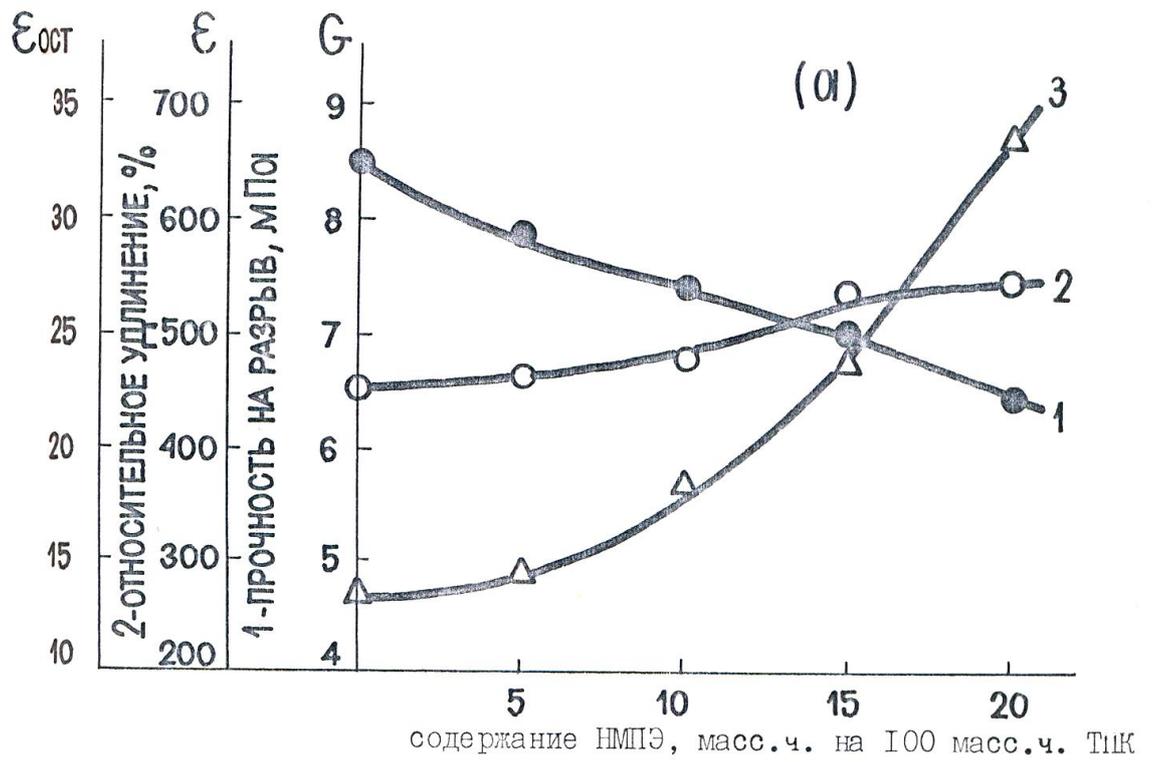
Рис. 2.7. Кривые напряжение – удлинение для ПП-1; ТЭПК-2; ТЭП, ДСТ-ЗОР

20 ПС-3; ТЭПК:ПП=70:30 – 4 на рис. 2.7 представлены экспериментальные результаты деформационно-прочностных свойств

обувных подошвенных материалов, подтверждающих возможность использования полученной композиции для изготовления деталей низа обуви.

С целью выявления возможности варьирования комплекса свойств готового материала для наиболее полного удовлетворения требований потребителей исследовалось влияние различных целевых ингредиентов (пластификаторов, наполнителей) на деформационно-прочностные свойства подошвенной композиции на основе ТЭПК/ПП. В качестве последних использовали широко освоенные промышленностью продукты: низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ), атактический полипропилен (АПП) и диоктилсебацинат (ДОС). Количественное содержание этих компонентов в полимерной композиции варьировали от 5 до 20 масс.ч. на 100 масс.ч. суммарного полимера.

Выбор вышеуказанных пластифицирующих добавок (НМПЭ, АПП, ДОС) обусловлен тем, что полимерные композиции на основе ТЭПК/ПП перерабатываются при высоких температурах (см. раздел 3.2 и 4.3) и требуют использования пластификаторов с высокой температурой кипения и вспышки. По уменьшению температуры вспышки используемые пластификаторы располагаются в ряд: АПП>НМПЭ>ДОС [8].



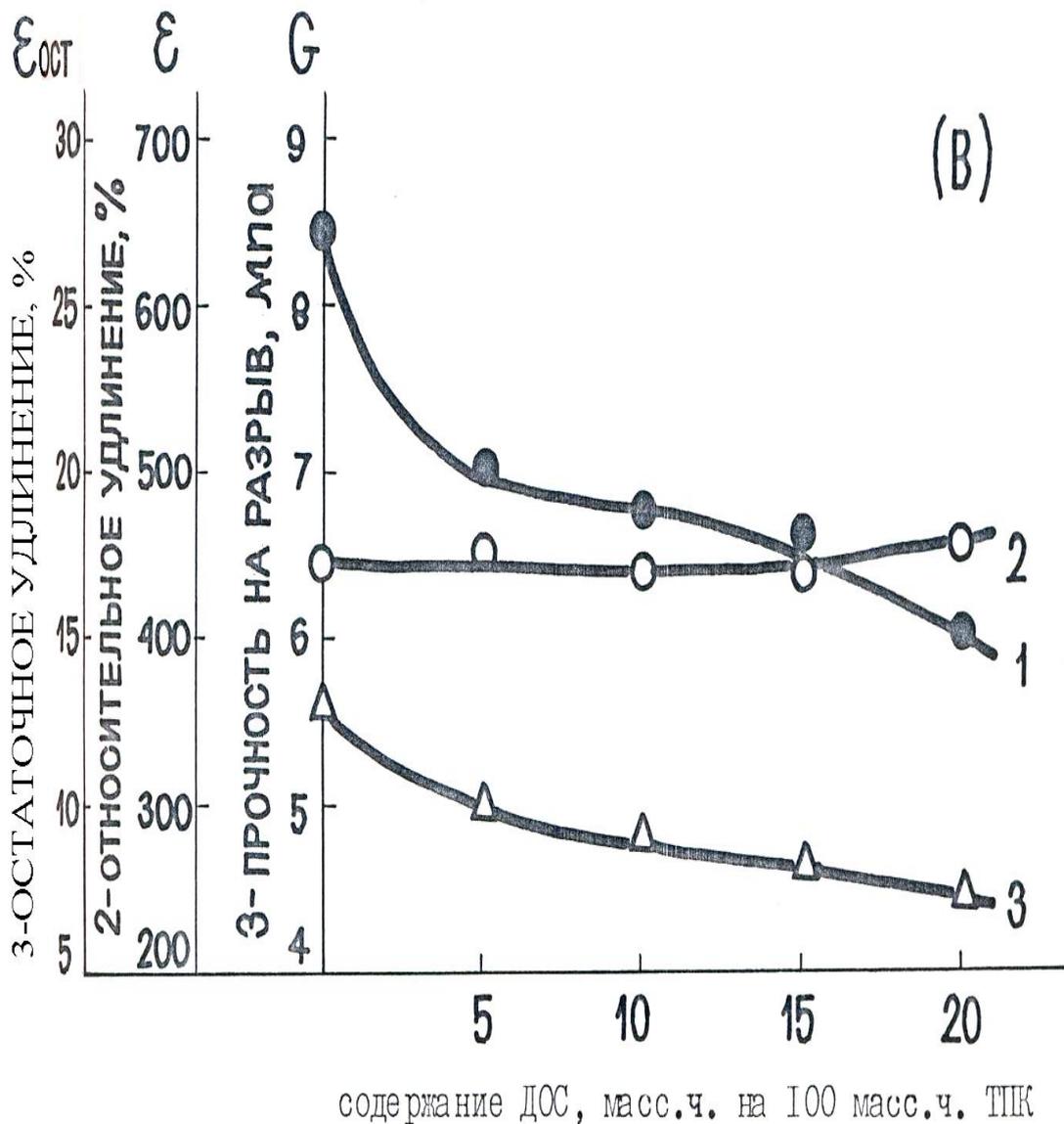


Рис. 2.8. Зависимость изменения показателей деформационно-прочностных свойств образцов подошвенных материалов от содержания пластификаторов НМПЭ – а; АПП – б; ДОС – в

На рис. 2.8 приведены кривые изменения предела прочности относительного и остаточного удлинения при разрыве образцов смеси полимеров ТЭПК/ПП в зависимости от содержания НМПЭ, АПП, ДОС.

Сложность рассмотрения влияния исследованных пластификаторов на свойств композиции обусловлена ее двухфазностью. Рассмотренные пластификаторы имеют различное сродство с фазами композиции: НМПЭ лучше совмещается с

эластомерной фазой, а АПП и ДОС – с полиолефиновой. Поэтому эффект влияния пластификаторов во многом различен.

Для НМПЭ характерно монотонное снижение прочности композиции от количества пластификатора (рис.2.8 а) и небольшое увеличение относительного удлинения (с 450 до 550%). Для показателя "остаточное удлинение при разрыве" характерно возрастание значений в 2,5 раза при содержании в смеси 20 масс .ч. НМПЭ.

Такое резкое различие в значениях показателя свойств можно эффектом структурной пластификации (123). Подтверждением этой гипотезы является факт полного восстановления первоначальных размеров образцов после их выдержки в термостате при температуре 70°C в течение 2 часов.

Влияние ДОС на свойств композиции ТПК аналогично влиянию НМПЭ за исключением показателя "остаточное удлинение при разрыве" (рис.2.8 в). Этот показатель с увеличением содержания пластификатора в композиции имеет тенденцию к уменьшению.

Наиболее сильное влияние на изменение показателей свойств оказывает АПП (рис.2.8 б). Показатель "прочность при разрыве" при увеличении содержания атактического полипропилена резко уменьшается и при добавлении 20 масс .ч. на 100 масс .ч. смеси составляет примерно 50% от первоначального значения. АПП лучше совмещается с ПП фазой, смеси, которая формирует непрерывную фазу смеси. Поэтому такой резкий эффект снижения значений прочности вполне объясним.

Зависимость относительного удлинения композиции от количества АПП имеет: экстремальный характер. Максимальное значения этого показателя находится в пределе концентрации 10-15 масс .ч. АПП на 100 масс .ч. смеси.

Анализируя эффект влияния пластификаторов на деформационно-прочностные свойств композиции, следует заметить, что максимальное количества пластификаторов не должно превышать 15 масс. ч на 100 масс .ч. полимеров.

Создание новых полимерных композиционных материалов для низа обуви с широким выбором эксплуатационных свойств предусматривает использование различных модифицирующих

добавок, в том числе таких как тонкодисперсионные порошкообразные наполнители.

В качестве последних в использовали широко распространенные продукты: мел каолин; белая сажа и древесная мука. Содержание этих наполнителей в ТПК варьировали от 5 до 20 масс. ч на 100 масс. ч суммарного полимера.

Выбор указанных наполнителей обусловлен тем, что они имеют низкую себестоимость, нетоксичны, безвредны и слабо окрашены, что позволяет легко регулировать окраску подошвенных материалов.

Кроме того, белая сажа и древесная мука (в количестве 5-20 масс. ч. на полимеров) являются модификаторами адгезии для полимерный систем.

Древесная мука имеет волокнистую структуру и состоит, в основном, из целлюлозы количеством лигнина и других соединений [14].

Следует отметить, что имеется возможность целенаправленно распределять наполнители и пластификаторы в двухфазной системе и тем самым регулировать показатели свойств полимерной композиции. Принципиальное отличие в поведении наполнителей в композиции состоит в том, что они не могут самопроизвольно диффундировать из одной фазы в другую, а распределение пластификаторов между фазами происходит в соответствии с их термодинамическим сродством к полимерным компонентам смеси[15].

В отличие от каучуков термопластичные полимерные композиции на основе эластомера-термопласта не нуждаются во введении наполнителей для их усиления, но они хорошо с ними совмещаются, что может был использовано для создания композиций с заранее заданными свойствами.

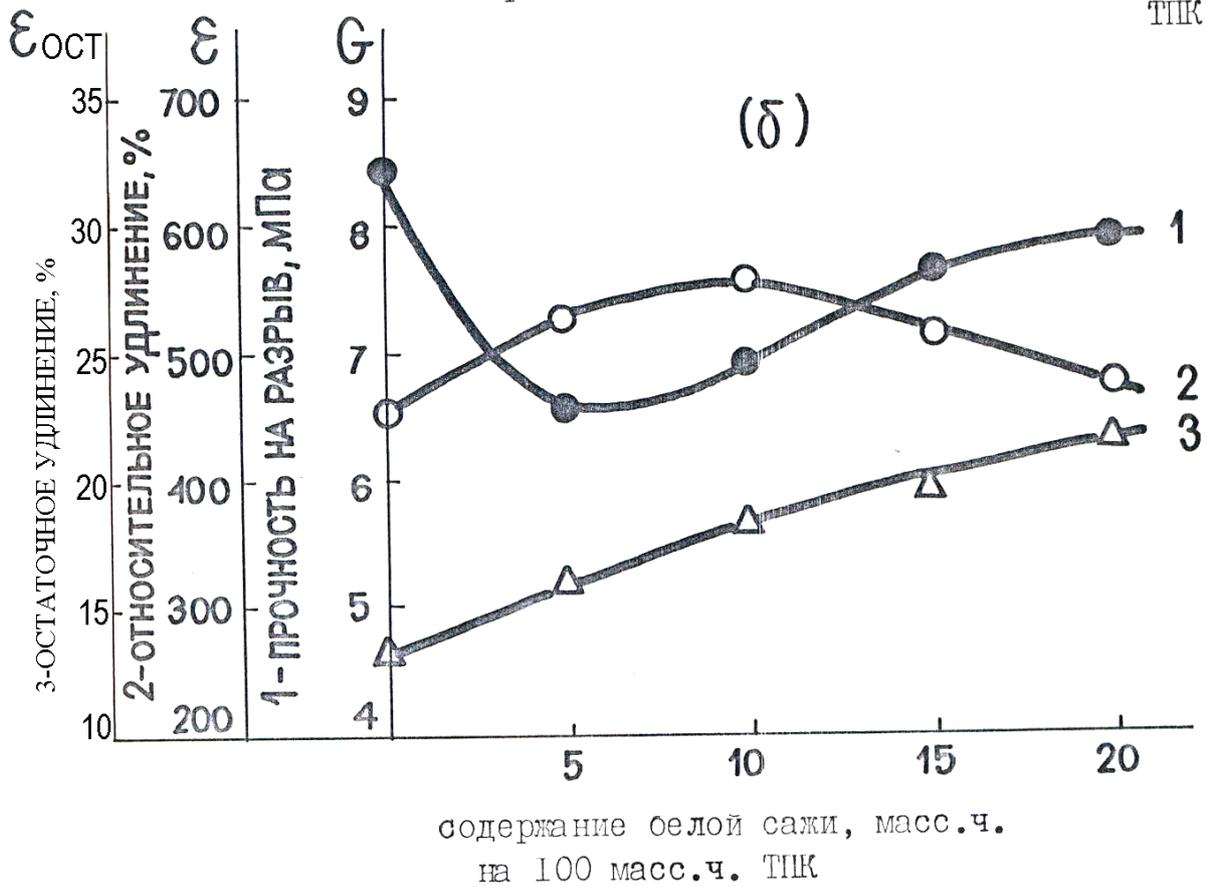
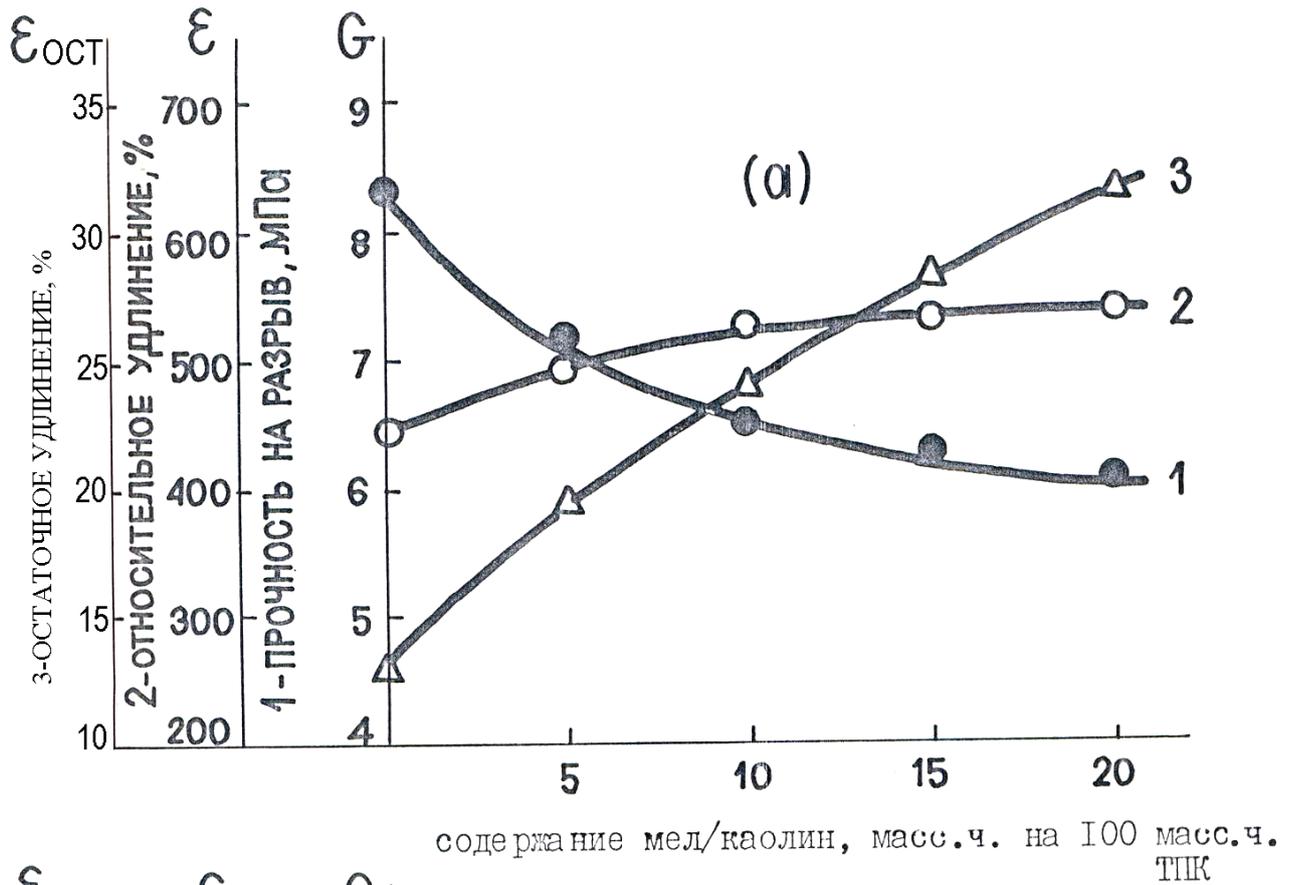
На рис. 2.9 а, б, в приведены кривые изменения предела прочности, относительного и остаточного удлинения при разрыве образцов смеси полимеров ТЭПК/ПП в от содержание в композиции порошкообразных наполнителей.

Анализ кривых показывает, что при введении наполнителей прочностные свойств полимерной композиции ухудшаются (рис. 2.9 а, в), что, вероятно, связано с отсутствием взаимодействия наполнителя с

полимерной композицией и действием их не как усилителей, а как разбавителей.

Причем прочностные свойств сильнее ухудшаются с уменьшением активности наполнителя ( $БС > ДМ > МК$ ), а относительное удлинение повышается тем больше, чем выше активность наполнителя.

Такое специфическое влияние наполнителей на физико-механические свойств полимерной композиции объясняется, повидимому, структурой этих полимеров и различным поведением каждой фазы при наполнении двухфазной системы из сшитого эластичного и кристаллического жесткого блока. Так повышение прочности при увеличении содержания белой сажи до 20 масс. ч., вероятно, связано с усилением эластичного блока. Более быстрое снижение прочности композиции при применение малоактивных и неактивных наполнителей можно объяснить отсутствием усиления эластичного блока. Очевидно, свойства полимерной смеси при введении любых ингредиентов будут изменяться в зависимости от их различного влияния на эластичную каучуковую и жесткую полипропиленовую части полимерной матрицы.



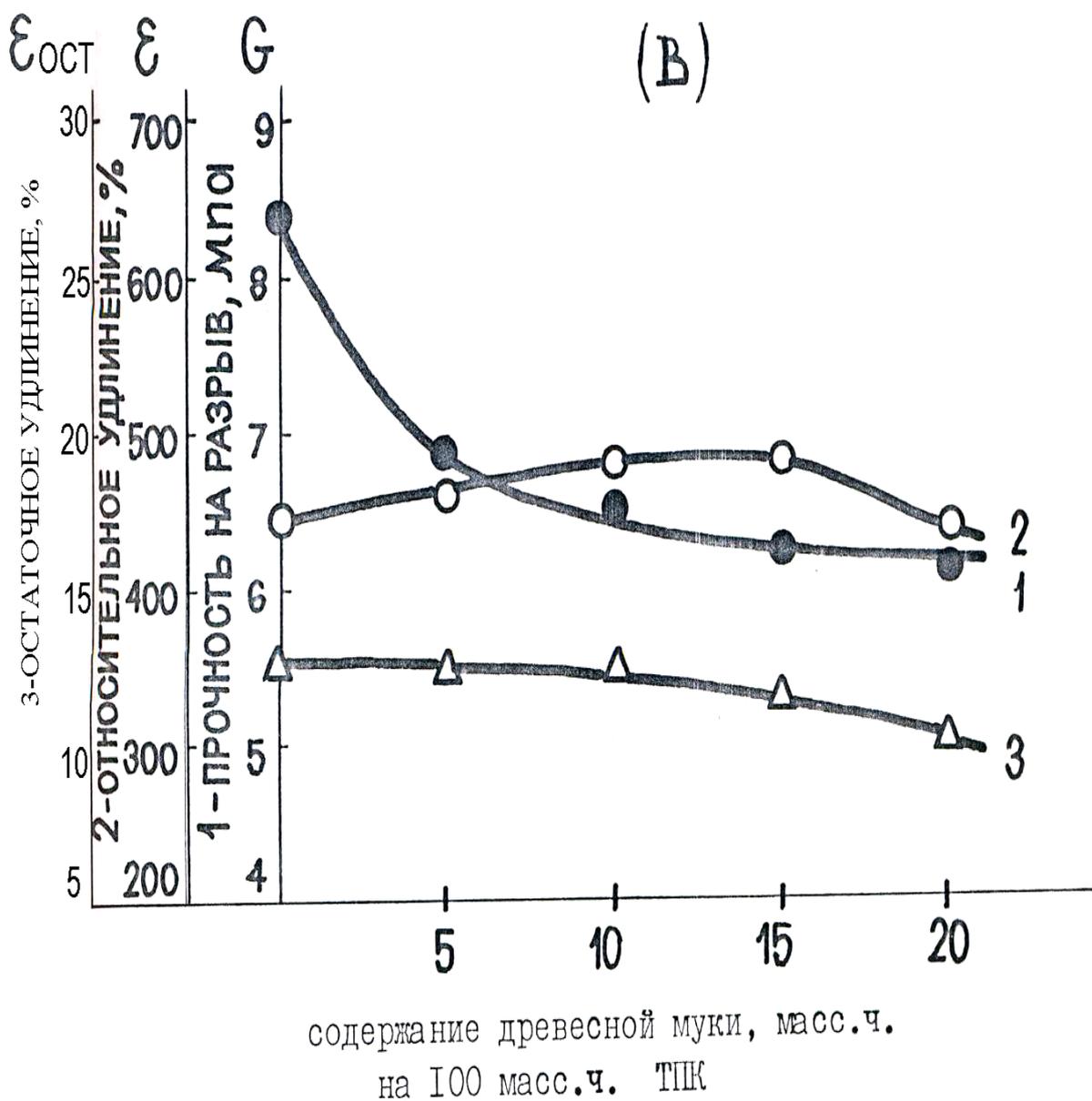


Рис. 2.9. Зависимость изменения, показателей деформационно-прочностных свойств образцов подошвенных материалов от содержания наполнителей.

мел/каолин-(а); белой сажи-(б); древесной муки-(в)

Конкретно по выбранным для исследования наполнителям можно сделать вывод, что они являются физическими модифицирующими добавками и могут быть использованы для наполнения полимерных смесей на основе ТЭПК/ПП при степени наполнения 15-20 масс. ч. для белой сажи, 5-10 масс. ч. для смеси –мел +каолин.

Таким образом, учитывая влияние различных (активных и неактивных наполнителей пластификаторов) и используя различные рецептурные приемы, можно создавать материалы с различными показателями свойств.

Однако особый интерес имеет одновременное введение наполнителя и пластификатора с целью направленного изменения значений свойств новой подошвенной композиции на основе ТЭПК/ПП. Это и определило следующий этап данной работы.

#### **2.4. Оптимизация состава подошвенных композиций на основе тройного этиленпропиленового каучука и полипропилена**

Решение многих проблем легкой промышленности стало возможным только благодаря созданию новых полимерных композиционных материалов с широким набором эксплуатационных свойств.

Во всем мире наблюдается стремительный рост производства и расширение ассортимента полимерных композиций. За последние годы достигнуты большие успехи в области полимерного рецептуростроения.

Однако, до настоящего времени еще не решен большой круг теоретических вопросов, скромны успехи в установлении количественных закономерностей, необходимых для научных прогнозов явления модификации.

В последнее время интенсивно проводятся эмпирические исследования по изучению совместного влияния наполнителей и пластификаторов на изменение показателей эксплуатационных и технологических свойств полимерной композиции. Данные зависимости сложны, поэтому для их описания целесообразно использовать математические модели, позволяющие успешно интерпретировать полученные результаты, оптимизировать рецептуру и регулировать величины показателей единичных свойств в зависимости от требований потребителей.

Поэтому целью данного этапа работы выявление границ изменения показателей эксплуатационных и потребительских свойств полимерной композиции на основе ТПК и оптимизация рецептуры композиции с учетом всего комплекса требований, предъявляемых потребителями обуви для региона с сухим жарким климатов.

Предварительно были определены промышленные марки основных компонентов и их соотношения, типы и допустимы области содержания пластификаторов и наполнителей. Для выполнения поставленной в разделе цели предложено использовать математический метод планирования эксперимента "Латинский куб второго порядка" (9) в сочетании с методом "Обобщенный показатель качества по функции желательности".

Метод математического моделирования - "Латинский куб второго порядка" позволяет оценить влияние всех исследуемых факторов на полимерную матрицу в 27 точках факторного пространства.

Рассмотрим трехкомпонентную систему: (ТПК) – (наполнитель)- (пластифицирующая добавка).

Исследовано влияние трех типов пластификаторов и девяти составов наполнителей, которые варьировали на трех уровнях, на изменение значений показателей свойств полимерной композиции.

Значения факторов и уровней их варьирования приведены в табл. 2.15 комплексный показатель качества разрабатываемого материала оценивали по 12 важнейшим единичным показателям качества, выявленных в результате экспертного опроса специалистов.

**Таблица 2.15**

**Значение факторов и уровней варьирования**

Наименование фактора	Обозначен фактор а	Уровень варьирования						
		1	4	5	6	7	8	9

		2	
		3	
Тип пластификатора	X <sub>1</sub>		
Количество пластификатора в (объемные доли на 100 объем. долей полимеров)	НМПЭ АПП ДОС		
	X <sub>2</sub>		
Количество наполнителей (объемные доли на 100 объем. долей полимеров)	5      10 15		
	X <sub>3</sub>		
	10      15 20		
Состав наполнителя	X <sub>4</sub> М:К    ДМ БС 1:1		М/К: ДМ=1:1 М/К: ДМ=1:0,5 М/К: ДМ=0,5:1 ДМ:БС=1:1 ДМ:БС=1:0,5 ДМ:БС=0,5:1

Примечание: НМПЭ- низкомолекулярный полиэтилен, АПП- атактический полипропилен, ДОС –диоктилсебацат, М- мел, К- каолин, ДМ- древесная мука, БС- белая сажа

Исходя из специфических требований, предъявляемых к полимерному низу обуви, эксплуатируемой в условиях сухого жаркого климата, были выбраны значения единичных показателей, соответствующие двум базовым отметкам на шкале желательности ( табл. 2.15).

**Таблица 2.15**

Преобразование значений свойств композиций в

частную функцию желательности

Свойства композиций	$Y_1$ , МПа	$Y_2$ , %	$Y_3$ , %	$Y_4$ , °С
Значение свойств в натуральных величинах	5,0 0,5	350 20	25 60	130 60
Числовые отметки по шкале желательности, d	0,8 0,2	0,8 0,2	0,8 0,2	0,8 0,2

Продолжение

$Y_5$ , кН/м	$Y_6$ , Вт/м·к	$Y_7$ , усл. ед	$Y_8$ , г/см <sup>3</sup>
2,7 0,8	0,2 0,5	0,7 0,2	0,9 1,3
0,8 0,2	0,8 0,2	0,8 0,2	0,8 0,2

Продолжение

$Y_9$ , усл. ед	$Y_{10}$ , Дж/мм <sup>3</sup>	$Y_{11}$ , тыс. Ц.	$Y_{12}$ , Па. с
70 40	12 5	100 150	2,0 5,0
0,8 0,2	0,8 0,2	0,8 0,2	0,8 0,2

Показатели, приведенные в табл. 2.15, использованы при построении графика функции желательности и шкалы оценок показателей качества.

Для решения оптимизационной задачи по научно-обоснованному выбору состава подошвенной композиции для изготовления низа обуви составлена программа расчета на ЭВМ показателей обобщенного критерия качества.

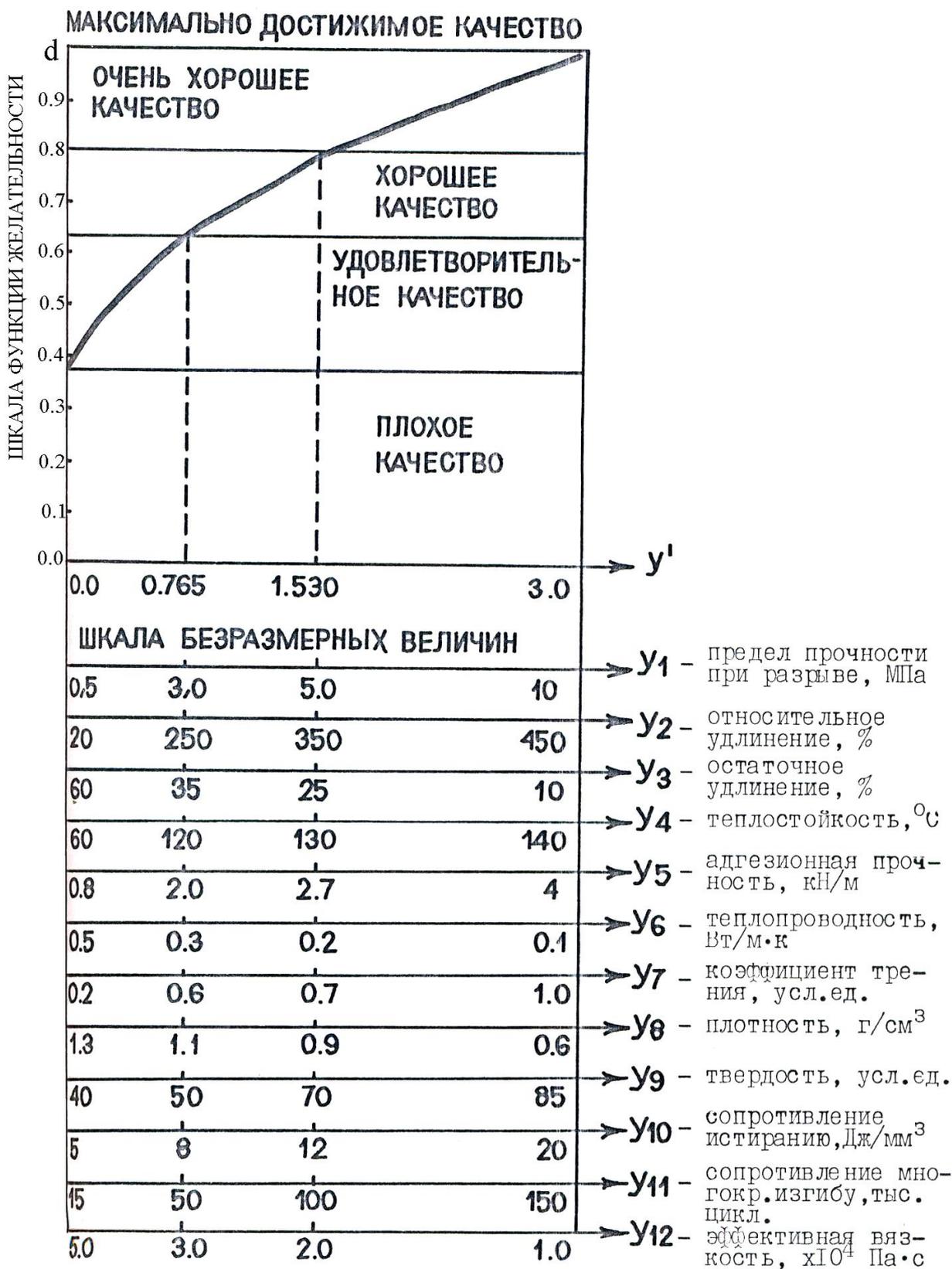


Рис. 2.10. Функция желательности и шкала оценок показателей качества полимерной композиции для низа обуви.

Полученная математическая модель обобщенного показателя качества ( $D$ ), для исследуемой области наполнения, имеет вид:

$$D = \left[ \exp \left( -\frac{1}{12} (0,131 \exp(1,90 - 0,27 Y_1) + 0,21 \exp(5,50 - 0,016 Y_2) + 0,11 \exp(-4,06 + 0,21 Y_3) + 0,100 \exp(21,45 - 0,16 Y_4) + 0,086 \exp(3,70 - 1,0 Y_5) + 0,067 \exp(-2,76 + 4,40 Y_8) + 0,063 \exp(11,17 - 0,14 Y_9) + 0,06 \exp(3,80 - 0,21 Y_{10}) + 0,055 \exp(6,65 - 0,062 Y_{11}) + 0,053 \exp(-1,31 + 1,34 Y_{12})) \right) \right];$$

где  $Y_1 \dots Y_{12}$  - натуральные значения показателя качества.

Результаты проведенных экспериментов (в натуральных значениях) и обобщенный показатель функции желательности представлены в табл. 2.16.

Полученные результаты исследований позволили определить границу изменения показателей качества. На рис.2.11 приведен диапазон изменения показателей некоторых свойств в результате модифицирования полимерной матрицы.

Как видно из результатов расчета, потребительские и технологические свойства подошвенной композиции изменяются в широком диапазоне в зависимости от наполнения. Интересно отметить, что модифицированные композиции в исследуемой области наполнения во всех случаях удовлетворяют требованиям потребителей, то есть значения обобщенной функции желательности находятся в пределах:  $0,55 < D < 1,0$ , что соответствует хорошему качеству полученной продукции.

Для выделения факторов, существенно влияющих на показатели качества подошвенных композиций, проведен дисперсионный анализ полученных результатов в предположении линейной математической модели:

Значение единичных показателей и обобщенного показателя качества  
по модели латинского куба второго порядка

X1	X2	X3	X4	Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	Y9	Y10	Y11	Y12	D
1	1	1	1	4,62	480	20	137	2,00	0,120	0,80	0,92	82	16,8	135	21300	0,810
1	2	1	5	5,92	500	22	133	2,47	0,117	0,90	0,90	82	17,0	150	19000	0,850
1	3	1	9	3,15	260	20	128	1,02	0,109	0,60	0,84	70	10,8	80	14900	0,670
2	1	1	2	5,51	448	11	136	1,53	0,111	0,80	0,85	72	18,6	142	20400	0,820
2	2	1	6	4,90	456	15	132	1,44	0,113	0,80	0,87	74	13,7	130	18700	0,800
2	3	1	7	3,76	327	16	127	1,27	0,114	0,60	0,87	68	16,7	85	15600	0,700
3	1	1	3	4,63	396	14	135	1,35	0,118	0,80	0,91	76	16,5	110	17400	0,780
3	2	1	4	6,38	487	11	130	1,89	0,111	1,10	0,86	78	18,8	145	16100	0,870
3	3	1	8	4,74	445	19	125	1,45	0,109	0,90	0,84	74	18,0	125	12600	0,820
1	1	2	4	6,38	464	23	138	1,58	0,117	1,00	0,91	84	19,3	146	17900	0,830
1	2	2	8	3,91	336	25	134	1,62	0,097	0,50	0,75	70	9,4	100	13700	0,700
1	3	2	3	2,35	168	28	129	1,16	0,101	0,50	0,78	64	8,3	60	10600	0,550
2	1	2	5	5,90	480	16	135	2,63	0,112	1,00	0,82	78	19,5	132	15200	0,910
2	2	2	9	4,27	372	13	134	2,47	0,107	0,80	0,84	80	14,8	120	14900	0,830
2	3	2	1	5,69	467	19	129	1,17	0,125	0,90	0,95	82	17,6	135	15200	0,820
3	1	2	6	5,86	489	15	135	2,46	0,104	0,90	0,80	70	18,3	148	13700	0,900
3	2	2	7	6,14	521	21	132	1,91	0,108	1,00	0,84	80	17,5	140	14700	0,860
3	3	2	2	4,65	414	15	126	1,26	0,107	0,80	0,83	72	13,3	130	13100	0,790
1	1	3	7	4,24	332	24	138	2,25	0,119	0,70	0,91	82	15,9	125	16300	0,780
1	2	3	2	3,22	225	20	137	1,97	0,121	0,60	0,91	84	9,4	70	13200	0,680

1	3	3	6	4,60	380	28	135	2,58	0,117	0,80	0,90	86	14,0	85	13900	0,810
2	1	3	6	3,46	292	18	138	3,12	0,092	0,60	0,73	64	7,8	55	13300	0,710
2	2	3	3	3,28	269	21	136	2,20	0,096	0,40	0,77	76	7,4	50	14600	0,660
2	3	3	4	3,39	320	22	134	1,56	0,099	0,70	0,79	62	8,0	58	13500	0,720
3	1	3	9	5,53	460	19	140	2,55	0,110	0,90	0,82	74	18,0	137	15700	0,890
3	2	3	1	6,50	525	28	135	1,05	0,130	1,10	0,98	78	19,7	151	16200	0,810
3	3	3	5	5,65	468	18	131	1,24	0,121	1,00	0,92	76	19,2	143	14800	0,830

$$Y_{ijql} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_q + \delta_l + \xi_{ijql}$$

где  $\mu$  - общее среднее;

$\alpha_i$  - эффект фактора  $X_1$  на  $i$  - м уровне,  $i=1,2,3,\dots$

$\beta_j$  - эффект фактора  $X_2$  на  $j$  - м уровне,  $j=1,2,3,\dots$

$\gamma_q$  - эффект фактора  $X_3$  на  $q$  - м уровне,  $q=1,2,3,\dots$

$n - 1$ ;

$\delta_e$  - эффект фактора  $X_4$  на  $l$  - м уровне;

$\xi_{ijql}$  - случайная ошибка эксперимента.

В соответствии с методикой проведения дисперсионного анализа для всех показателей качества  $Y_1, Y_2, Y_3 \dots Y_{12}$  подсчитывали влияние исследуемого фактора на всех уровнях. Результаты расчета приведены в приложении 8.

Значимость влияния факторов  $X_1, X_2, X_3, X_4$  проверяли по критерию Фишера. Табличные значения критерия Фишера для уровня значимости  $P=0,05$  и чисел степеней свободы сравниваемых дисперсий при  $f_1=2$  и  $f_2=12$  соответствует  $F_{\text{табл}}=3,9$ . Для выбора оптимальных рецептур композиции эффекты факторов на разных уровнях были сопоставлены при помощи множественного рангового критерия Дункана [9].

Оптимальные составы композиций выбраны на основании факторного анализа обобщенной функции желательности  $D$ . Для доказательства достоверности полученных результатов определена нормированная ошибка среднего значения  $D$ .

На основании дисперсионного и факторного анализов определен характер влияния факторов на качественные показатели, разрабатываемых полимерных материалов для низа обуви.

Определено, что фактор  $X_1, X_3$  и  $X_4$  имеют различное влияние на показатели качества, а фактор  $X_2$  (количества пластификатора) незначим для всех показателей качества.

По степени влияния фактора  $x_1$  (тип пластификатора) на показатели свойств можно расположить в следующем порядке:

$$\text{ДОС} > \text{АПП} > \text{НМПЭ}.$$

Для фактора  $X_3$  (количество наполнителя) по степени влияния на качество полимерной композиции расположены в таком порядке:

15 масс. ч. > 10 масс. ч. > 20 масс. ч.

Показатели качества подошвенных композиции в широком диапазоне меняются благодаря типу наполнителей, вводимых в состав композиций. По степени влияния фактора  $X_4$  (тип наполнителя) можно расположить в следующий ряд:

(мел/каолин=1/0,5) > (мел/каолин=0,5/1,0) > (древесная мука/белая сажа=0,5/1,0) > (мел/каолин/древесная мука=1/1) > (мел/каолин) > (древесная мука/белая сажа=1/1) > (древесная мука) > (древесная мука/белая сажа=1/0,5) > (белая сажа).

Таким образом, влияние факторов в указанной области исследования можно расположить в таком порядке:

$X_1 > X_3 > X_4 > X_2$ .

На основании дисперсионного и факторного анализа нами были выбраны следующие композиции, имеющие наивысшим значением  $D$ : № 13  $D=0,91$ ; № 16  $D=0,90$ ; №25  $D=0,89$ , что по комплексу двенадцати исследованных показателей качества соответствует критерию "отличное качество".

Рецептура оптимальных композиций представлена в табл. 2.17.

**Таблица 2.17**

Рекомендуемые рецептуры полимерных композиций  
для низа обуви

№ ПП	Наименование ингредиентов	Рецептура, масс. ч.		
		№1 $D=0,9$ 1	№2 $D=0,90$	№3 $D=0,89$
1.	ТЭПК (СКЭПТ-40)	70	70	70
2.	ПП-21060	30	30	30
3.	Малеиновый ангидрид	2	2	2
4.	Мел	5	2,5	-
5.	Каолин	5	2.5	-
6.	Древесная мука	5	10	7

7.Белая сажа	-	-	13
8. Атактический полипропилен	5	-	-
9. Диоктилсебасинат	-	5	5
10.Оксид цинка	3,5	3,5	3,5
11.Стеарин технический	0,70	0,70	0,70
12.Каптакс	0,35	0,35	0,35
13. Тиурам	0,70	0,70	0,70
14. Стабилизатор (НГ-2246)	0,35	0,35	0,35
15. Сера	1,40	1,40	1,40

Таким образом, экспериментально выявлена область регулирования эксплуатационных и технологических свойств полимерной матрицы на основе производных полиолефинов методом наполнения, установлена количественная закономерность изменения единичных показателей качества и определены оптимальные составы наполненной композиции.

Полученные математические модели зависимости свойств наполненных композиций от состав наполнитель/пластификатор и процедур оптимизации рецептуры композиции можно использовать для автоматизированной системы управления качеством полимерных композиционных материалов.

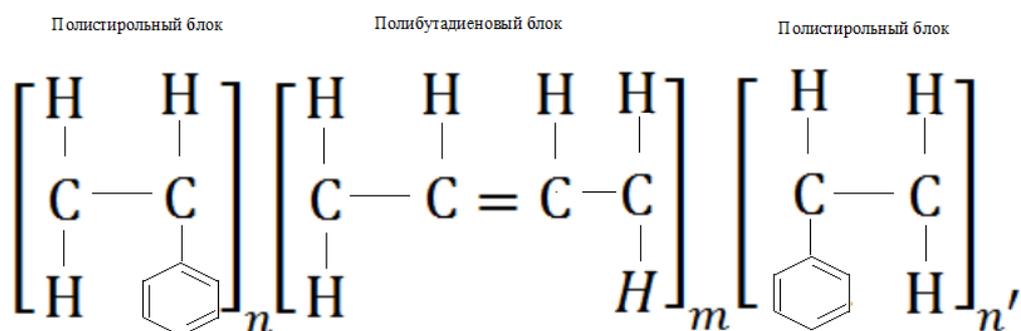
### 3. ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТЫ

Композиции на основе термоэластопластов - сравнительно новые материалы для низа обуви, которые с начала 70-х годов XX века постепенно вытесняют резины во многих видах повседневной обуви. Это объясняется рядом их уникальных свойств, сочетающих эластичность, износостойкость и морозостойкость резин со способностью перерабатываться как термопласты. Такое сочетание свойств композиций на основе термоэластопластов обусловлено строением основного полимера композиции - термоэластопласта.

Термоэластопласты (или термопластичные эластомеры) - полимерные материалы, которые в условиях эксплуатации способны, подобно эластомерам, к большим обратимым деформациям, а при

повышенных температурах - к течению. Термоэластопласты представляют собой блок-сополимеры типа А—В—А или (А—В)<sub>n</sub>, где А - жесткие термопластичные блоки (полистирольные, полиэтиленовые, полипропиленовые и др.), В - гибкие эластомерные блоки (полибутадиеновые, полиизопреновые и др.) [26-35].

Для изготовления подошвенных композиций используют термоэластопласты типа А—В—А, в которых в качестве термопластичных блоков наиболее часто применяют полистирол и поли-α-метилстирол, а эластомерных блоков - полибутадиен и полиизопрен. Структурная формула бутадиенстирольного (дивинил-стирольного) термоэластопласта имеет вид:



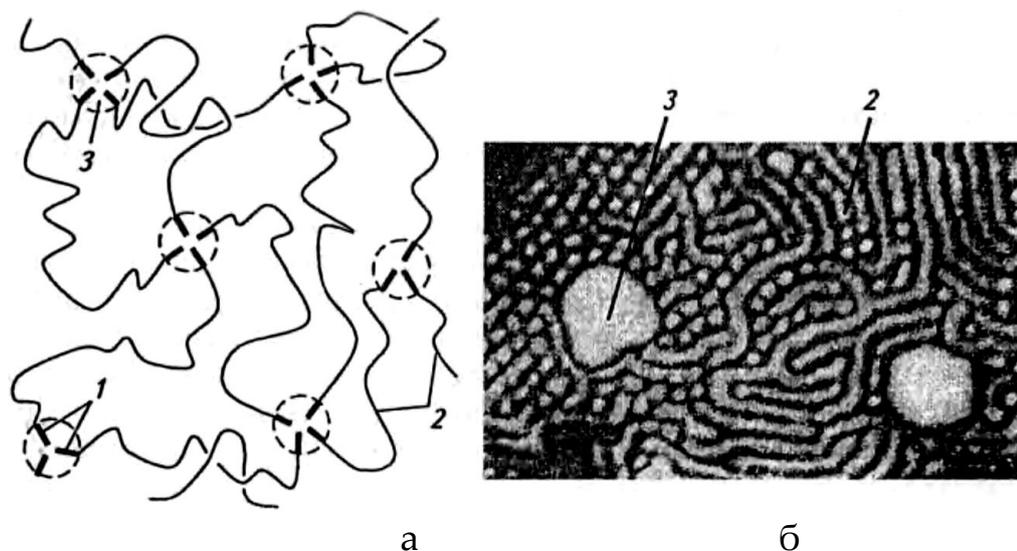
Благодаря расположению на концах макромолекул блоксополимера полистирольных блоков образуется специфическая структура термоэластопластов, при формировании которой полистирольные блоки вследствие их химического сродства агрегируются в надмолекулярные образования (домены), играющие роль узлов трехмерной структуры. Схематическая структура бутадиенстирольного термоэластопласта и его электронная микрофотография представлены на рис. 3.1.

Такая структура термоэластопластов объясняет сочетание их эластических свойств со способностью перерабатываться подобно термопластам. При обычных температурах прочность термоэластопластов обеспечивается физическими (ван-дер-ваальсовыми) связями термопластичных блоков в доменах, а эластичность — гибкостью эластичных блоков.

Поэтому блоксополимеры обладают способностью к большим обратимым деформациям. При повышенных температурах физические связи термопластичных блоков в доменах обратимо разрушаются, освобождая макромолекулы блоксополимера, который приобретает способность к течению. Однако при этом химические связи между

термопластичными и эластичными блоками сохраняются. Обратимость разрушения доменов означает возможность их восстановления при снижении температуры, в результате чего блоксополимер возвращает свои исходные свойства.

Представленная на рис. 4.1 морфологическая структура формируется при следующих условиях. Во-первых, термопластичные блоки должны располагаться на обоих концах макромолекул блоксополимера.



**Рис. 3.1. Схематическое изображение структуры термоэластопласта (а) и ее микрофотография (б):**

*1 - полистирольные блоки; 2- бутадиеновые блоки; 3 - полистирольные домены*

Во-вторых, длина термопластичного и эластичного блоков должна быть достаточно большой. При небольшой длине одного из блоков структура и свойства блоксополимера не отличаются от структуры и свойств статистического сополимера.

Характерной особенностью структуры термоэластопластов является разделение фаз термопластичного и эластичного блоков. Такая структура формируется только при достаточной длине блоков и благодаря термодинамической несовместимости гомополимеров, составляющих блоки.

В бутадиен-стирольных термоэластопластах при содержании связанного стирола от 15 до 50 % структура представляет собой непрерывную полибутадиеновую фазу, в которой диспергированы полистирольные домены (см. рис. 3.1). При высоком содержании

связанного стирола непрерывную фазу образуют полистирольные блоки, а дискретную - полибутадиеновые.

Важной характеристикой термоэластопластов является молекулярная масса гомополимеров, составляющих блоки, и их молекулярно-массовое распределение (ММР). Формирование двухфазной структуры бутадиен-стирольных блоксополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов, возможно лишь при массе полистирольных блоков не ниже 5000-10 000 при молекулярной массе полибутадиеновых блоков не менее 50 000.

Термоэластопласты имеют узкое ММР (полидисперсность лежит в интервале 1,1-1,3), вследствие чего при формировании их структуры происходит четкое разделение термопластичных и эластичных блоков на фазы. Вследствие двухфазной структуры термоэластопласты обладают высокими показателями прочности, удлинения при разрыве, истираемости и другими важными свойствами. Расширение ММР блоков приводит к увеличению их совместимости, изменению характера надмолекулярных образований и, как следствие, к ухудшению физико-механических свойств блоксополимеров.

Физико-механические и технологические свойства термоэластопластов определяются молекулярной массой и степенью разветвленности макромолекул. У линейных бутадиен-стирольных блоксополимеров усилие и удлинение при разрыве повышаются с возрастанием их молекулярной массы. При молекулярной массе  $(7-8) \cdot 10^4$  прочность и удлинение при разрыве максимальны. При этом показатель текучести расплава значительно снижается, а при молекулярной массе свыше  $10^5$  происходит потеря текучести блоксополимера. Прочность при растяжении разветвленных (радиальных) бутадиенстирольных термоэластопластов повышается с увеличением молекулярной массы с  $10^5$  до  $3 \cdot 10^5$ . Однако в целом физико-механические свойства термоэластопластов линейного и разветвленного строения близки [15,19].

Увеличение молекулярной массы полистирольных блоков при постоянной общей молекулярной массе блоксополимера сопровождается возрастанием прочности при растяжении, твердости, температуростойкости термоэластопластов и снижением их эластичности. Напротив, увеличение содержания полибутадиеновых блоков приводит к уменьшению прочности и росту удлинения при разрыве. В

табл. 3.1 показано влияние содержания связанного стирола на свойства бутадиен-стирольных термоэластопластов.

Из данных табл. 3.1 следует, что даже при высоком содержании связанного стирола, когда полистирольные блоки образуют непрерывную фазу, а полибутадиеновые - дискретную, блоксополимер сохраняет эластические свойства. Это обусловлено тем, что при растяжении термоэластопласта происходит обращение фаз: полистирольная фаза переходит в дискретную, а полибутадиеновая в непрерывную. Этим и объясняются эластические свойства блоксополимера, содержащего 52 % связанного стирола. Если же содержание связанного стирола велико (более 52 %), то обращение фаз при растяжении невозможно, и тогда блоксополимер теряет свои эластические свойства.

**Таблица 3.1.**

**Изменение показателей бутадиен-стирольных термоэластопластов в зависимости от содержания в них полистирола**

Показатель	Содержание полистирола, %				
	26	29	42	52	84
Предел прочности при одностороннем растяжении, МПа	11,2	30,2	30,5	30,8	26,1
Относительное удлинение при разрыве, %	975	890	785	605	10
Остаточное удлинение, %	22	18	19	10	2
Твердость по ТМ-2, усл. ед.	64	72	76	98	100

Следует отметить, что добавление полистирола в бутадиенстирольный термоэластопласт приводит к возрастанию его прочности. Это объясняется тем, что вводимый полистирол не образует отдельную фазу, а совмещается с полистирольными блоками доменов, обеспечивая тем самым упрочнение доменов как узлов пространственной структуры.

Двухфазная структура термоэластопластов обуславливает наличие двух температур их стеклования, близких по значению к температурам стеклования гомополимеров, составляющих блоки. Очевидно, что температура стеклования эластичных блоков (лежащая в области

отрицательных температур) определяет морозостойкость термоэластопластов, а термопластичных блоков - теплостойкость блоксополимеров и температурный интервал их переработки. При этом следует отметить, что температуры стеклования гомополимеров существенно зависят от их молекулярной массы.

Морозостойкость термоэластопластов определяется не только температурой стеклования эластичного блока, но и содержанием связанного стирола. С увеличением содержания связанного стирола морозостойкость блоксополимера снижается. Тем не менее термоэластопласты обладают достаточно высокой морозостойкостью: работоспособность бутадиен-стирольных и бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных термоэластопластов сохраняется до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , изопренстирольных - до  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для изготовления подошвенных композиций используют бутадиен-стирольные (ДСТ), изопрен-стирольные (ИСТ), бутадиена- $\alpha$ -метилстирольные линейные (ДМСТ) и разветвленные (ДМСТ-Р) термоэластопласты. При обозначении типа термоэластопласта с блоком его гомополимеров обычно указывают содержание связанного термопласта. Например, ДСТ-30 обозначает бутадиен-стирольный термоэластопласт с содержанием связанного стирола, равным 30 %. Показатели физико-механических свойств термоэластопластов приведены в табл. 3.2.

**Таблица 3.2.**

**Показатели физико-механических свойств термоэластопластов**

Показатель	Термоэластопласт			
	ДСТ-30	ДМСТ	ДМСТ-Р	ИСТ-30
Предел прочности при одноосном растяжении, МПа:				
при 20 °С	25,5	28,0	26,5-27,5	32,0
при 50 °С	5,5	—	18,0	—
при 70 °С	—	4,6-9,7	9,7-11,2	2,4
Относительное удлинение при разрыве, %:				
при 20 °С	830	960	1063	1000
при 50 °С	830	—	1098	—
при 70 °С	—	1100	1030	970

Остаточное удлинение, %	11	30	30	25
Твердость по Шору, уел. ед.	70	56	54	60
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению:				
при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,64	-	0,6	-
при $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$	0,54	0,4	0,48	0,4
Сопротивление раздиру, кН/м	20	—	37	—
Усталостная выносливость при	981250	1440000	1425000	—
многократном растяжении ( $\varepsilon$ -50%), циклы		(не разрушались)	-	-

К данным табл. 3.2 следует добавить, что наилучшими резиноподобными свойствами обладают термоэластопласты, содержащие 25-30 % связанного стирола или 35-40 % связанного  $\alpha$ -метил стирола.

Эти композиции характеризуются высокими показателями предела прочности при растяжении (25,5-32,0 МПа), относительного удлинения при разрыве (830-1063 %) при сравнительно небольшом остаточном удлинении (11-30%) и обладают твердостью в достаточно широком диапазоне (54-70 уел. ед.).

Предельная температура эксплуатации для бутадиен- и изопрен-стирольных термоэластопластов составляет 45-50  $^{\circ}\text{C}$ , а для бутадиен- $\alpha$ -метилстирольных - до 70-80  $^{\circ}\text{C}$ . По сопротивлению истиранию термоэластопласты превосходят наполненные вулканизаты натурального и некоторых видов синтетических каучуков.

Таким образом, физико-механические и технологические свойства термоэластопластов определяются природой гомополиеров, составляющих блоки; морфологической структурой; молекулярной массой и ММР блоков и блоксополимеров; содержанием термопластичного блока в термоэластопласте. Кроме того, свойства термоэластопластов зависят от способа их получения, аппаратурного оформления и точности технологического режима процесса.

### 3.1. Производство деталей низа обуви из композиций на основе термоэластопластов

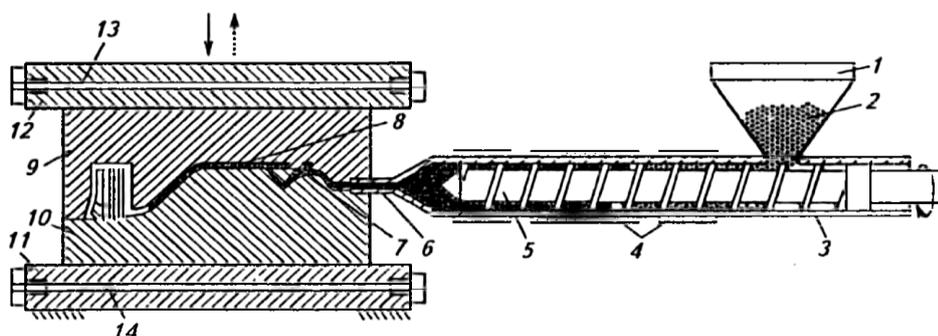
Из композиций на основе термоэластопластов изготавливают моноподшвы разнообразных конструкций и тонкостенные подшвы без каблука. Последние являются альтернативой подшвам из кожеподобных резин, производство которых более трудоемко. Детали низа из подошвенных термоэластопластов формуется литьем под давлением.

Формование подошв производится как литьевым, так и интрузионным способами. Современные композиции на основе термоэластопластов имеют достаточно высокую текучесть и поэтому могут эффективно перерабатываться интрузионным способом. Отличие этого способа от литьевого заключается в том, что заполнение полости формы расплавом композиции и ее уплотнение производится только за счет вращательного движения шнека. Схема литья под давлением подошв интрузионным способом представлена на рис. 3.1.

Гранулы 2 композиции, загруженные в бункер 1 литевой машины, захватываются вращающимся шнеком 5 и транспортируются в цилиндре 3, который обогревается нагревателями 4. По мере перемещения гранулы расплавляются, расплав перемешивается и гомогенизируется. Гомогенный расплав выдавливается в полость охлаждаемой литевой формы через впрыскивающее сопло 6 и литниковый канал 7.

Блок литевой формы состоит из неподвижной 12 и подвижной 11 плит, на которых монтируются полуформы 9 и 10. Охлаждение полуформы производится за счет подачи в каналы 13 и 14 плит охлаждающей жидкости. При установке литевой формы впрыскивающее сопло вводится в ложе полуформы 10 и остается неподвижным в течение всего периода работы литьевого агрегата.

После заполнения полости формы расплав уплотняется и вращение червяка прекращается. Отключение вращения шнека производится с помощью подпружиненного цилиндрического пальца, выступающего над оформляющей поверхностью полости формы и расположенного в наиболее удаленной от выпускного канала части подошвы (каблучной).



**Рис. 3.1. Схема литья подошв из термопластичных подошвенных композиций:**

*1-загрузочный бункер; 2-гранулы подошвенной композиции; 3-нагревательный цилиндр; 4-электронагреватели; 5-шнек; 6 -впрыскивающее сопло; 7-литниковый канал; 8-формуемая подошва; 9,10- сомкнутые полуформы; 11,12- неподвижная и подвижная плиты; 13,14-каналы системы охлаждения*

После заполнения полости формы палец давлением расплава отжимается и через конечный выключатель отключает вращение червяка. Отключение может производиться и с помощью реле времени. В этом случае время на заполнение формы и уплотнение расплава подбирается экспериментально для каждой литейной формы.

Отключение вращения шнека при заполнении формы с помощью реле времени применяется при литейном формовании подошв пористой структуры, так как в полость формы впрыскивается неполный объем полимера, который затем увеличивается при порообразовании.

Для дополнительного уплотнения полимерного материала в полости формы вращение шнека возобновляется на короткий промежуток времени (0,5-1,0 с), после чего материал в форме охлаждается в течение 60-180 с (в зависимости от толщины подошв). По окончании охлаждения изделия верхняя плита 12 с полуформой 9 поднимаются и отформованная подошва извлекается.

Для предотвращения усадочных вмятин в толстостенной каблучной части подошвы в период охлаждения изделия внутрь каблучной полости подается сжатый воздух, который прижимает охлаждающийся материал к оформляющей поверхности литейной формы.

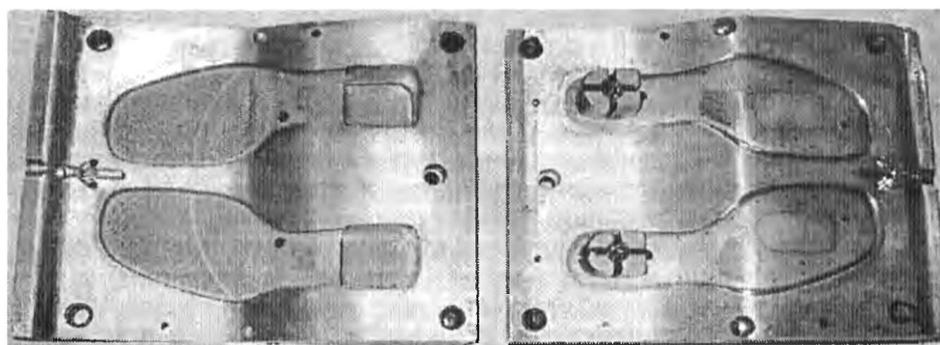
С целью облегчения удаления воздуха из полости формы при ее заполнении на оформляющей поверхности имеются цилиндрические вкладыши из воздухопроницаемого металлокерамического материала.

Это не только облегчает заполнение формы расплавом, но и предотвращает поверхностные дефекты на отливаемых изделиях, появляющиеся при затруднительном удалении воздуха.

Литьевые формы для подошв изготавливаются двухгнездными - для левой и правой полупар. Общий вид литевой формы типовой конструкции представлен на рис. 3.2.

Литьевые формы изготавливаются методом точного литья алюминиевых сплавов с последующей механической обработкой отдельных элементов формы. Это позволяет получать оформляющую поверхность с различными видами рифлений, рисунков и других видов декоративной отделки.

Моноподошвы с высоким каблучком могут иметь жесткие каблучные вкладыши из термопластичных материалов (полиэтилена, полистирола), что обеспечивает необходимую устойчивость подошвы при эксплуатации обуви. При производстве таких подошв в каблучные части литевых форм на установочные стержни запрессовываются пустотелые вкладыши. Отформованные таким образом подошвы имеют жесткий каблук с наружной оболочкой из эластичной подошвенной композиции.



**Рис. 3.2. Литьевая форма для формования моноподошв из термопластичных композиций**

Литьевые агрегаты для формования подошв по компоновке подразделяются на статические и карусельные.

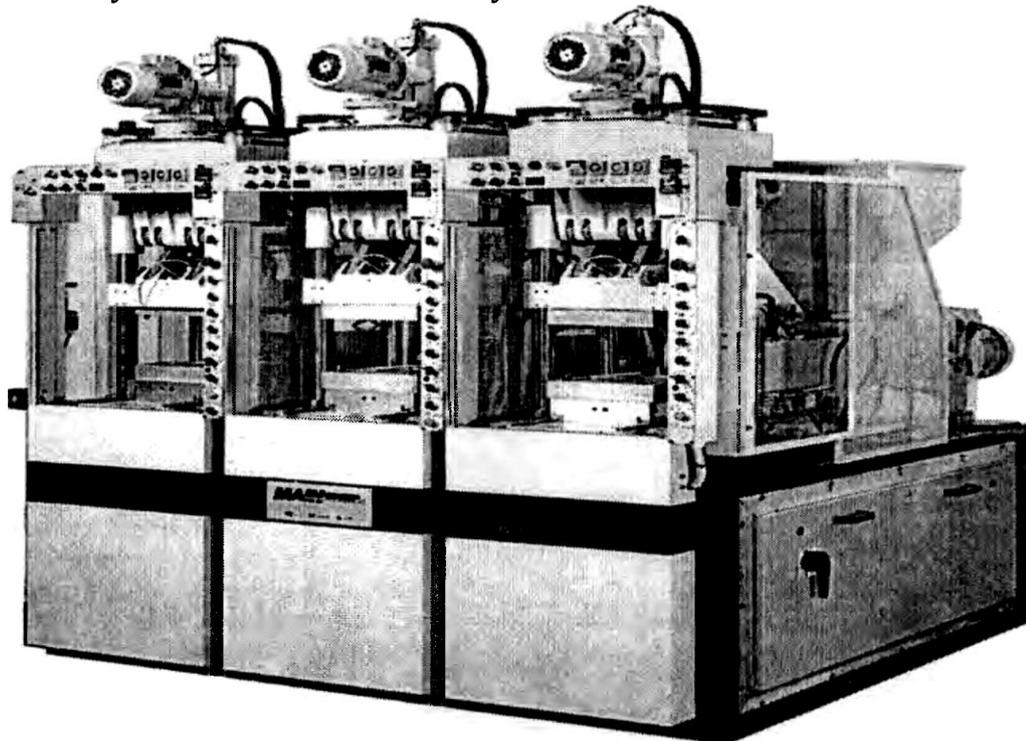
Особенность статических агрегатов состоит в том, что каждый блок литевых форм имеет связанный с ним инжекционный узел. В процессе работы агрегата литевая форма и инжекционный узел неподвижны относительно друг друга, перемещается только верхняя полуформа при

замыкании и размыкании формы. Поэтому агрегаты этого типа называются статическими.

Статические агрегаты выпускаются одно-, двух- и трехпозиционными. Они просты в управлении, имеют устройства для быстрой замены литевых форм и регулирования технологических режимов формования. Статические агрегаты особенно эффективны при мелкосерийном производстве и при изготовлении подошв разнообразного ассортимента. Вместе с тем объем производства может наращиваться путем установки дополнительных агрегатов, которые обычно выстраивают в линию. При этом один оператор может обслуживать до 6-8 секций линейно установленных агрегатов. Общий вид статического трехпозиционного агрегата представлен на рис. 3.3.

При производстве на статических агрегатах двух- и трехцветных подошв на каждой секции формируется часть подошвы определенного цвета. При этом в конструкции агрегата предусматривается устройство для механизированного или автоматического перемещения литевой формы с одной позиции на другую.

Карусельные агрегаты имеют от 4 до 18 секций литевых форм, установленных на поворотной карусели, и один инжекционный узел. При изготовлении двух- или трехцветных подошв количество инжекционных узлов соответственно увеличивается.



### **Рис. 3.3. Трехпозиционный статический литьевой агрегат SP 345-3 фирмы Main Group**

В карусельных агрегатах инжекционный узел является подвижным. Впрыскивающее сопло подходит к каждой секции литьевых форм после поворота карусели для впрыска дозы расплава. Общий вид шестипозиционного литьевого агрегата карусельной компоновки с тремя инжекционными узлами представлен на рис. 3.4.

Литьевой агрегат имеет три инжектора и две позиции впрыска, на одной из которых расположены один под другим два инжектора. Блок литьевых форм состоит из двух этажей, на каждом из которых формуются отдельные элементы пары трехцветных подошв. На позиции впрыска блоки литьевых форм дополнительно запираются прессовыми механизмами.

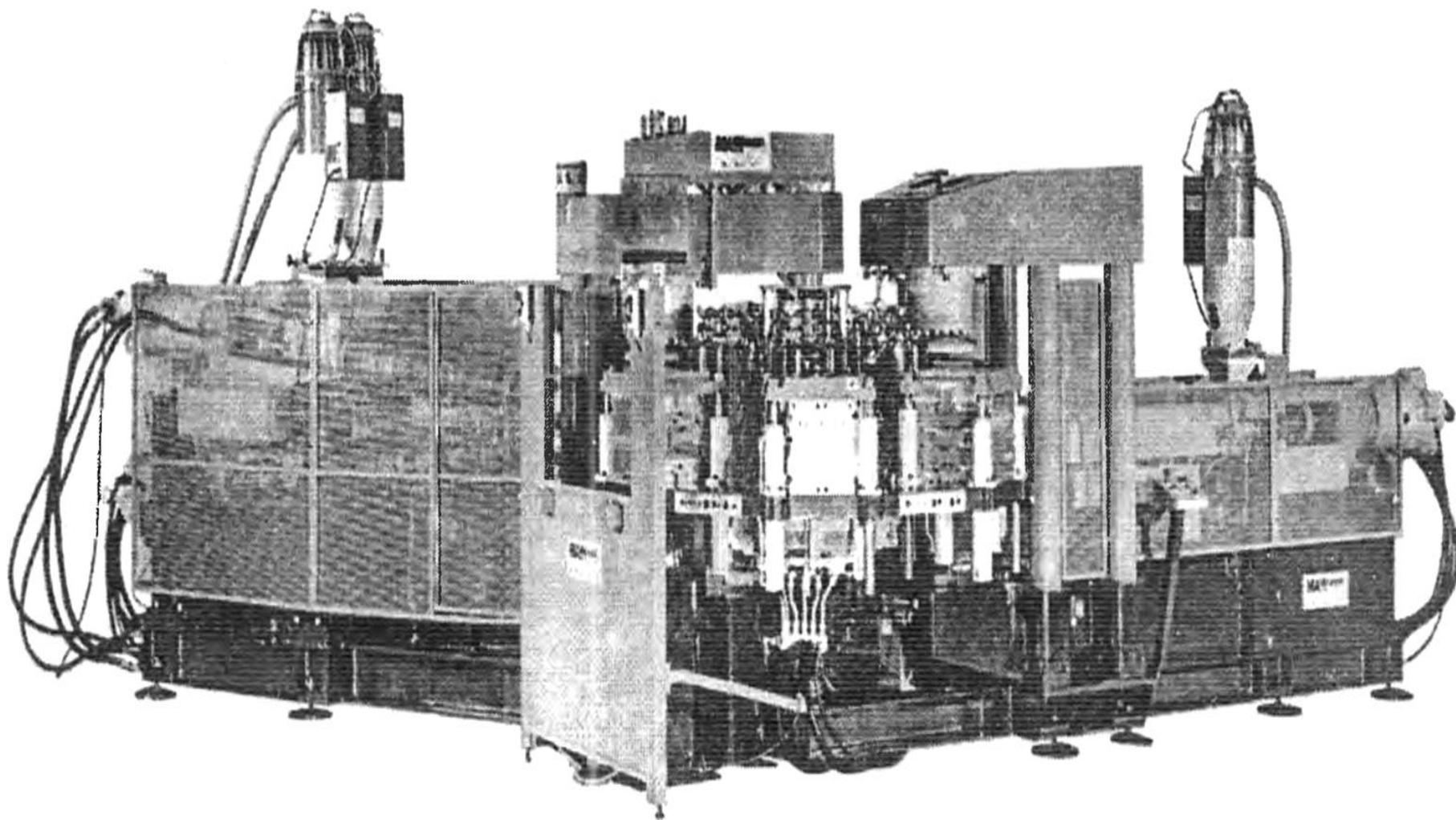
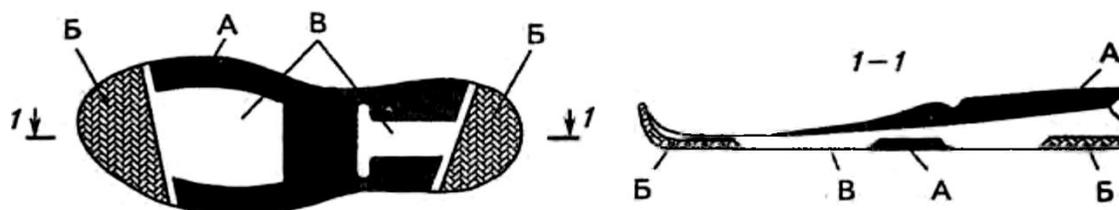


Рис. 3.4. Шестипозиционный литейной агрегат карусельного типа S 391-DP фирмы Main Group



На агрегате можно формировать подошвы разного сочетания цветов и дизайнерского оформления. На рис. 3.5. представлена конструкция трехцветной подошвы обуви для активного отдыха. Процесс литьевого формования этих подошв поясняется рис. 4.8.



**Рис. 3.5. Трехцветная подошва, формуемая из композиции цветов А, Б и В**

На позиции впрыска I из композиции цвета А одновременно формируются часть ходового слоя подошвы и ее верхняя часть (см. рис. 4.8, а). При этом часть ходового слоя подошвы отливается в верхнем этаже блока литьевых форм, а верхняя часть подошвы - в нижнем.

Впрыск композиции цвета А осуществляется одним из сдвоенных инжекторов. Затем на этой же позиции вторым из сдвоенных инжекторов производится формование частей ходового слоя из композиции цвета Б.

После этого блок литьевых форм с отформованными элементами подошв, поворачиваясь на карусели, подходит к третьему инжектору (позиция впрыска II). На этой позиции элементы блока литьевых форм размыкаются, а средняя часть блока, состоящая из полуформ 2 и 3, поворачивается вокруг оси 0-0 на 180°. После поворота полуформа 2 смыкается с полуформой 4. В результате отлитые на разных этажах блока форм части подошв совмещаются и происходит формование слоя подошвы из композиции цвета В, которая соединяет ранее отформованные элементы.

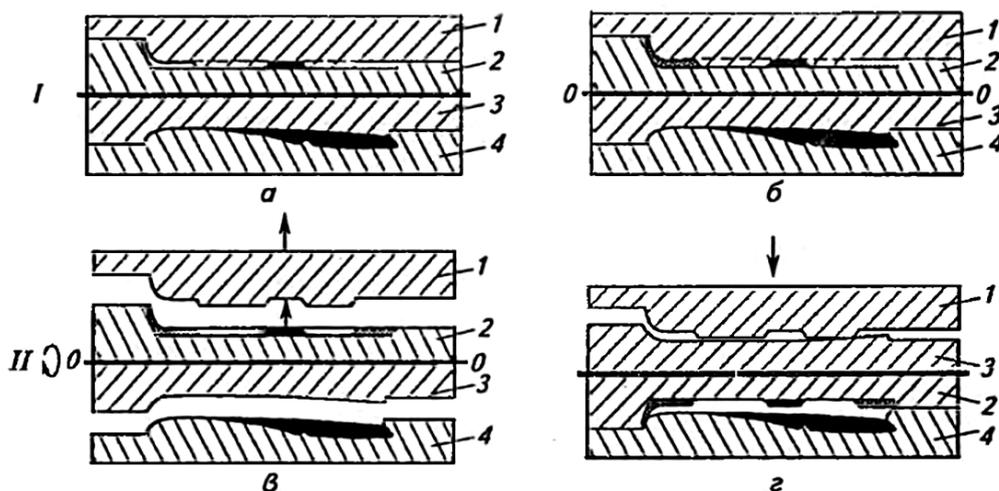
По окончании охлаждения трехцветная подошва извлекается из литьевой формы.

Таким образом, при изготовлении многоцветных подошв отдельно формируются их элементы, которые скрепляются при отливании соединительного слоя.

Агрегаты карусельной компоновки ориентированы на крупно-серийное производство подошв и являются менее мобильными в плане

быстрой смены ассортимента изделий. Карусельные агрегаты могут быть полностью автоматизированы. В этом случае извлечение отформованных изделий и удаление литников выполняется роботами.

Температурные режимы литья под давлением подошв зависят от текучести расплавов композиций, геометрических размеров формованных подошв и конструкции литевых форм.



**Рис. 3.6. Схема литьевого формования трехцветных подошв:**

- а, б - формование элементов подошв цветов А и Б на позиции впрыска I,
- в - размыкание блока литевых форм и поворот полуформ 2 и 3;
- г - замыкание блока литевых форм и формование соединительного слоя **цвета В** на позиции впрыска II

Большинство марок композиций на основе термоэластопластов перерабатываются при температуре расплава  $T_p = 130-170\text{ }^\circ\text{C}$  и температуре литевой формы  $T_\phi = 5-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что на первых этапах освоения литьевого формования термоэластопластов их перерабатывали при  $T_p = 170-190^\circ\text{C}$  и  $T_\phi = 20-40^\circ\text{C}$ . Это было обусловлено невысокой текучестью расплавов композиций. Однако в настоящее время вследствие применения эффективных пластификаторов и смазочных веществ удалось значительно снизить температуры переработки и литевой формы. Это не только существенно повысило производительность процесса формования, но и уменьшило опасность термоокислительного воздействия на основной полимер композиции.

#### 4. ПОДОШВЕННЫЕ КОМПОЗИЦИИ И ФОРМУЕМЫЕ ИЗ НИХ ИЗДЕЛИЯ

Подошвенные композиции на основе термоэластопластов выпускаются следующих разновидностей:

стандартные (универсальные) и для формования изделий высшей категории качества;

монолитной, полувспененной, вспененной и супервспененной структур;

для отдельного производства подошв и для прямого литья низа на заготовку верха обуви;

для изготовления подошв повседневной, производственной и спортивной обуви;

для формования подошв с высоким, средним и низким каблуками и подошв без каблука;

легкоформуемые (для формования изделий с мелким рисунком);  
черные, цветные, прозрачные;

для формования изделий с глянцевой, матовой, креповой (шероховатой) поверхностью и их комбинаций.

В зависимости от вида подошвенные композиции имеют различные технологические, физико-механические и эстетические характеристики. Композиции для низа обуви выпускаются под торговыми названиями Sofprene (фирма Softer, Италия), Elastofran, Gumifran, Adifran (Franceschetti, Италия), Solplast (Uteksol, Словения), Тэпогран (ОАО «Полигран», Россия) и др. Вид подошвенной композиции обозначается цифровым или буквенно-цифровым кодом [32-38].

В табл. 4.5 представлены показатели свойств подошвенных композиций на основе бутадиенстирольных термоэластопластов и формованных изделий из них.

Из данных табл. 4.1 следует, что основные показатели физико-механических свойств композиций разных производителей близки между собой. Во многом это обусловлено тем, что при изготовлении композиций используются идентичные термоэластопласты и другие ингредиенты композиций. Прочностные показатели свойств композиций значительно ниже, чем базового термоэластопласта. Это связано с ослабляющим влиянием ингредиентов (в первую очередь

пластификаторов), которые придают композициям высокие технологические, эксплуатационные и эстетические показатели свойств. Однако показатели механических свойств композиций не уступают большинству видов резин.

Для формования подошв различных конструкций, разнообразного декоративно-эстетического оформления и разного функционального назначения выпускается широкий ассортимент подошвенных композиций. Ниже приведена краткая характеристика композиций и рекомендуемая область их применения.

Композиции Sofprene 101 - 109, 47Q и 47A имеют полувспененную структуру и применяются для формования подошв с несложным рельефом поверхности, имитирующей натуральный каучук.

**Таблица. 4.1**

**Показатели свойств подошвенных композиций на основе термоэластопластов и изделий из них**

Марка	Структура	Поверхность изделия	ПТ Р, г/10	$\rho, 10^3$ кг/м <sup>3</sup>	Н, усл. ед.	$\sigma$ , Мпа	$\varepsilon$ , %	$\Delta V$ , мм <sup>3</sup>
<i>Композиции Sofprene фирмы Softer (Италия)</i>								
101-109, 47Q, 47A	Полувспененная	Креповая (шероховатая)	20	0,90-0,95	55-65	5,0-5,5	700	170
120-122	»	Матовая	30	0,95-1,0	55-65	5,0-5,5	650	200

320-329, 47С, 48L	Монолитна я	Полуглянцевая	25-35	1,0	60-85	5,0-5,5	500- 600	220
240-249	»	Глянцевая Полуглянцевая	20-30	0,97-1,0	60-85	5,5-6,0	500- 650	160
199, 48E	»	Резиноподобная	50	1,0	60-80	5,5-6,0	500	200
350-359, 360- 369, 47Н, 47L, 48S	»	Резино- и креповодобная	35-50	0,97-1,0	60-80	5,0-5,5	550- 750	190- 200
380-389	»	То же	35-40	0,94-0,97	65-75	5,0-5,5 650- 800	180- 190	
42D, 47Y	»	»	40	0,95	60-70	5,5	750	200
220Т, 47R	»	Глянцево- прозрачная	15	0,93	60-65	5,5	900	150
28	»	Полуглянцевая	40	1,0	80-90	6,0	550	200
18NM Microfor	Супервспененная микрочастистая	Креповая	50-100	0,6-0,9	50-60	5,0	650	250- 450
<i>Композиции фирмы Franceschetti Elastomeri (Италия)</i>								
Elastofran 3000PA	Монолитная	Глянцевая	80	0,96	40-85	5,0	700	200
Gumifran GX	»	Матовая	30	0,99	50-80	5,0	650	220
Gumifran 2000Y	»	»	50	0,99	45-85	5,0	600	220
Gumifran FE	Вспененная	»	70-80	0,7-,8	55-65	4,5-5,0	750	200
Gumifran FMD	Супервспененная	»	70	0,5-0,6	52-65	4,5	650	250
Adifran S50	Монолитная	Зеркально глянцевая	—	0,98	88	12,0	600	90
Adifran GU75	»	Матовая резино подобная	—	0,95	75	12,0	730	135

Композиции Solplast фирмы Uteksol (Словения)								
2902	Монолитная	Глянцевая	25 ± 5	0,98 ± 0,02	50—70	4,7 ± 0,3	540 ± 30	205 ± 15
2920	»	Полуматовая	45 ± 5	0,98 ± 0,02	50-70	4,7 ± 0,3	540 ± 30	205 ± 15
2921	»	Матово-глянцевая	35 ± 5	0,99 ± 0,02	50-70	4,3 ± 0,3	470 ± 30	230 ± 15
3912	»	Матовая	32 ± 5	0,97 ± 0,02	50-70	4,9 ± 0,3	570 ± 30	200 ± 15
3906	Полувспененная	Глянцевая	28 ± 5	0,93 ± 0,01	50-70	6,0 ± 0,3	750 ± 30	160 ± 15
3001	»	Прозрачная	33 ± 5	0,91 ± 0,02	50-65	5,5 ± 0,3	Более 800	120 ± 15
4902	»	Матовая	38 ± 5	0,94 ± 0,02	50-80	5,7 ± 0,3	620 ± 30	210 ± 15
5903	»	Матово-глянцевая	40 ± 5	0,93 ± 0,02	55-70	5,3 ± 0,3	670 ± 30	245 ± 15
5904	Монолитная	Матово-блестящая	30 ± 5	0,97 ± 0,02	55-70	4,5 ± 0,3	570 ± 30	250 ± 15
Композиции Тэпогран ОАО «Полигран» (Россия) ТУ 8741-072-0030-0191—95								
A1	Монолитная	—	20—60	1,0 ± 0,1	50—75	4,5	450	180
A2	»	—	20-60	1,0 ± 0,1	50-75	3,5	350	200
A3	»	—	20-60	1,0 ± 0,1	50-75	2,5	250	230
B	»	—	Не менее 40	1,0 ± 0,1	50-75	2,5	250	230

Условные обозначения: ПТР - показатель текучести расплава при температуре 190 °С и нагрузке 49 Н; ρ - плотность; Н - твердость по Шору; σ - предел прочности при одноосном растяжении; ε - относительное удлинение при разрыве; ΔV- истираемость.

Используя эти композиции, можно изготавливать подошвы с шероховатой (типа «кожура персика») или матовой однородной по-

верхностью. Отформованные подошвы из этих композиций обычно не подвергаются отделке.

Полувспененные композиции 120-122 являются универсальными и рекомендуются для формования различных типов подошв. Эти композиции наиболее эффективно перерабатываются в изделия на многопозиционных литевых агрегатах. Отформованные подошвы могут окрашиваться и полироваться.

Монолитные композиции 320-329, 47С и 48L также являются универсальными, а каждый вид имеет разные физико-механические свойства в зависимости от конструкции формируемых подошв и назначения обуви.

Рекомендуются для изготовления подошв сложной конфигурации, а также тонкостенных подошв. Изделия из этих композиций имеют полуглянцевую поверхность и могут подвергаться всем видам отделки.

Монолитные композиции 240-249 имеют высокие показатели физико-механических свойств, особенно они отличаются хорошим сопротивлением истиранию. Расплавы этих композиций обладают высокой текучестью. Поверхность формируемых из них изделий более глянцевая, чем изготовленных из композиций 320-329. Она может легко полироваться и окрашиваться.

Монолитные композиции видов 199 и 48Е имеют хорошую текучесть и предназначены для формования изделий со сложным декоративным рисунком поверхности. Эти композиции рекомендуются для изготовления моноподошв с высоким и средним каблуками. Формованные подошвы из этих композиций легко окрашиваются при отделке.

Формованные изделия из композиций 350-369, 47Н, 47L, 48S, 380-389 имеют резиноподобный вид и матовую или глянцевую поверхность в зависимости от обработки оформляющей полости литевых форм. Эти композиции рекомендуются для производства любых видов подошв, в том числе при изготовлении обуви для активного отдыха и тренировочной. Наилучшей формующей способностью обладают композиции 380-389, которые отнесены к материалам повышенного качества и используются для производства подошв сложной конструкции. Композиции 360-369 являются недорогими материалами и рекомендуются для формования подошв несложного дизайна. Композиции 47 и 48 предназначены для прямого литья низа на обувь,

производства подошв с высоким бортиком и формования подошв для лыжных ботинок.

Монолитные композиции 42D и 47T относятся к материалам повышенного качества. Они имеют небольшую для монолитных композиций плотность и высокие показатели механических свойств. Вследствие хорошей текучести они способны при формовании изделий воспроизводить мельчайший рисунок или рельеф поверхности литьевых форм. Эти композиции рекомендуются для формования подошв с глубоким рифлением (протектором) ходовой поверхности. Подошвы из них получаются прозрачными, обладают высокой эластичностью, хорошо полируются при отделке.

Изделия из монолитных композиций 220T и 47R прозрачны и обладают повышенными показателями механических свойств. Эти материалы наиболее эффективны для производства двух- или трехцветных подошв и рекомендуются для использования в сочетании с супервспененной композицией 18NM.

Композиция 28 обладает улучшенными прочностными свойствами и твердостью, имеет высокую текучесть. Рекомендуется для формования высококаблучных моноподошв. Композиция выпускается бесцветной и легко окрашивается в любой цвет концентрированным красителем при переработке или после получения отформованных подошв.

Композиция 18NM Microfor - микроячеистый супервспененный материал, обеспечивающий плотность формованных изделий в интервале 600-800 кг/м<sup>3</sup>. Рекомендуется для изготовления двухцветных подошв, но особенно эффективна при формовании массивного низа обуви.

Материалы 410-419 и 48F относятся к недорогим монолитным композициям, обладают хорошей формуемостью и предназначены для производства подошв средней категории качества.

Композиции Adifran видов S и GU обладают самыми высокими показателями механических свойств и износостойкостью из всех подошвенных материалов на основе термоэластопластов (см. табл. 4.1). Эти композиции предназначены для изготовления износостойких подошв спортивной и туристской обуви, а также для формования набоек. Благодаря высоким показателям механических свойств композиции Adifran способны заменять более дорогостоящие материалы на основе термопластичных полиуретанов.

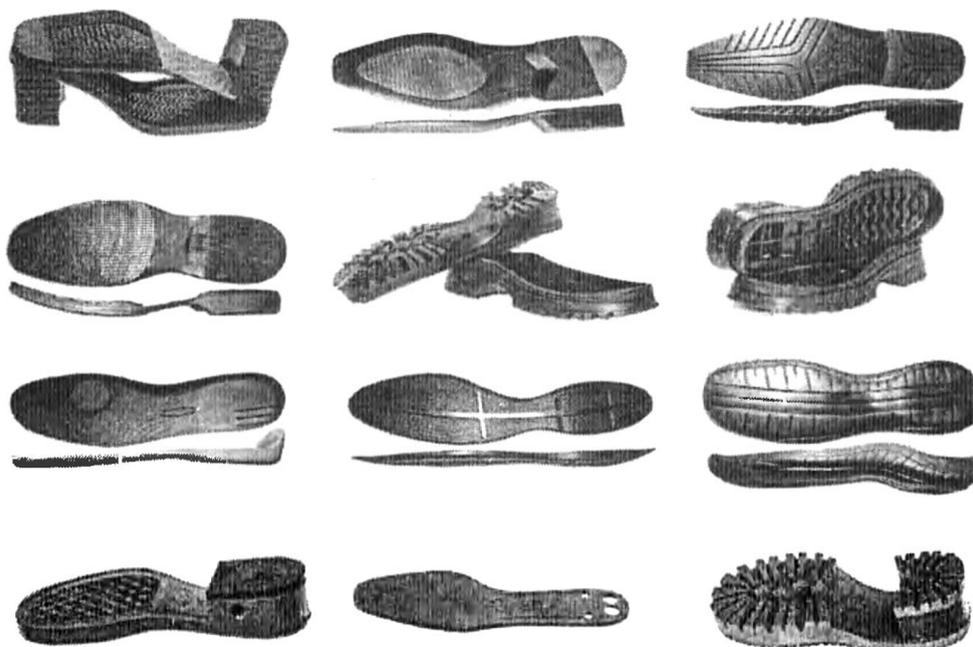
Стандартные композиции на основе термоэластопластов также обладают достаточно высокими показателями сопротивления многократному изгибу  $N_{и}$  и усталостной выносливости при многократном растяжении  $N_{р}$ . Так, при испытании образцов литевых изделий из композиции Sofprene 199 получены следующие результаты:  $N_{и} = (920 \pm 30)$  килоциклов (по ГОСТ 422 –75, метод Б);  $N_{р}=(4,75+0,15)$  килоциклов (по ГОСТ 261–79, метод I при динамическом растяжении 50 %). Следует отметить, что эти показатели свойств композиций на основе термоэластопластов вследствие их высокой эластичности значительно превышают соответствующие показатели для большинства видов подошвенных резин.

Производители некоторых видов подошвенных композиций (Solplast, Тэпогран) указывают показатель прочности их склеивания с тканью не менее чем 3,0 кН/м. Однако следует заметить, что этот показатель сильно зависит от способа и режимов химической модификации поверхности склеивания, которые подбираются индивидуально для разных видов подошвенных композиций. При правильном выборе режимов химической модификации прочность склеивания композиции на основе термоэластопластов с кирзой достигает 6-10 кН/м. Кроме того, негативное влияние на адгезионную способность композиций оказывает повышенное содержание в них пластификаторов и смазочных веществ, которые вводятся в материалы для улучшения их формуемости.

Формованные подошвы из композиций на основе термоэластопластов крепятся к верху обуви клеевым или клеепрошивным методом. Прямое литье композиций применяется значительно реже. Это объясняется, во-первых, невысокой прочностью литевого крепления (химическая модификация поверхности крепления невозможна) и, во-вторых, высокой эффективностью применения для прямого литья конкурирующих материалов ПВХ-пластикатов и литевых полиуретановых композиций.

Для повышения адгезионных характеристик композиций на основе термоэластопластов, предназначенных для прямого литья, в них вводят термопластичные полимеры, обладающие хорошими адгезионными свойствами (ПВХ, сополимеры этилена с винилацетатом). Для литевого крепления подошв выпускаются композиции Sofprene видов 47, 48, Solplast 5903, Тэпогран вида В.

Ассортимент формованных деталей низа из композиций на основе термоэластопластов чрезвычайно широк и включает разнообразные конструкции подошв для детской, повседневной и модной женской и мужской обуви, а также спортивной и производственной обуви.



**Рис. 4.1. Моноподошвы и подошвы без каблука из композиций на основе термоэластопластов**

Наиболее распространенные конструкции и виды формованных подошв представлены на рис. 4.1.

Таким образом, детали низа из композиций на основе термоэластопластов обладают высокими эластичностью, износостойкостью, могут окрашиваться в любые цвета, иметь разную текстуру поверхности. При эксплуатации низ обуви имеет хорошее сцепление с грунтом, которое может быть дополнительно повышено за счет рифлений на ходовой поверхности. Подошвы могут эксплуатироваться в интервале температур от - 45 до + 50 °С.

Благодаря этим свойствам композиции на основе термоэластопластов являются основным материалом для зимней обуви, широко применяются для производства подошв осенне-весенней и даже летней обуви.

## ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования по созданию полимерных композиционных материалов, обладающих термоэластопластическими свойствами, путем смешения полимеров в "динамических" условиях; разработаны рецептурно-технологические параметры получения композиций с значениями теплостойкости.
2. Выявлена номенклатура требований и разработан комплексный показатель качества подошвенных материалов, позволяющий оценить пригодность полимерных композиций для конкретных условий эксплуатации в сухом жарком климате.
3. Обосновано использование смесей полимеров на основе производных полиолефинов в качестве базовой композиции для обувных подошвенных материалов. Получены математические модели прогнозирования деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств полимерной смеси на основе эластомера-термопласта. В качестве базовой признана полимерная композиция с соотношением основных компонентов ТЭПК:ПП=70:30.
4. Экспериментально доказана целесообразность проведения модификации полимерной матрицы, позволяющей значительно расширить области применения полимерной композиции. Установлено, что введение в базовый состав 5 масс. % пластификаторов и 15-20 масс. % наполнителей из числа исследованных позволяет получить композицию с оптимальным набором показателей потребительских и технологических свойств.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Development of Rubber Technology -3/Ad. A. Wuelan and K. E. Lec. – London. New-York, 1982. -239 p.
2. Канаузова А. А. и др. Получение термопластичных резин методом "динамической вулканизации" и их свойств// Обзор. сер. "Производство РТИ и АТИ". – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985.- 64 с.
3. Kautchuk and Gummi Kunststoffe. -1983. v/ 36, N3.-P. 181
4. Краснов Б.Я., Берштейн М.М., Гвоздев Ю.М. Комплексная оценка качества обувных материалов. –М.: Легкая индустрия, 1979.-80с.
5. Кресге Э. смеси полимеров со свойствами термоэластопластов// Полимерные смеси. Т.2/ Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена.Пер.с англ. / Под ред. Ю.К. Годовского.- М.: Мир, 1981. – с. 312-338
6. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров, -М.: Химия, 1980.- 304 с.
7. Махлис Ф.А., Федюкин Д.П. Терминологический справочник по резине. – М.: Химия, 1989.- С. 210-213, 296-306.
8. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси композиты. Пе. с англ. /Под ред. Ю.К. Годовского.- М.: Химия, 1979.-440 с.
9. O'Connor T.E., Lonis St. Thermoplastic Elastomers of Threath// Koutst. Gummi. Kunstst. -1986. v.39, n8.-P. 695-697.
10. Патент № 3037954 (США), 1982.
11. Патент № 4271049 (США), 1979
12. Патент № 1492864 (Англия), 1977.
13. Патент № 2011430 (Италия), 1979.
14. Патент № 4607074 (США), 1986.
15. Патент № 4031163 (США), 1987
16. Патент № 2531084 (Франция), 1983.
17. Перспективные искусственные материалы для низа обуви.- ОИ "Промышленность искусственных кож и пленочных материалов".-М.: ЦНИИТЭ легпром, 1988, вып.2.-84 с.
18. Полимерные смеси/ Под ред. А. Пола и С. Ньюмена. Пер. с англ./ Под ред. Ю. К. Годовского. – М.: Мир, 1981. Т.2. с. 39-38.
19. Новикова Ю.А. Термоэластопласты (обзор)// Химическая промышленность за рубежом.-1976.-№9(165).-С1-23.
20. Rubber World/ 1988/ v/ 178, NI. –P/ 8; N2/ -P. 55.
21. Термоэластопласты/ Под ред. Моисеева В. В. – М.: Химия, 1985.-184 с.

- 22.Филатов И.С.Климатическая устойчивость полимерных материалов.- М.: Наука, 1983.-216 с.
- 23.Фукин В.А., Технология изделий из кожи. - М.: Легпромбытиздат, 1988.-271 с.ч.1.
- 24.Шварц А.И. Интенсификация производства резинотехнических изделий. – М.: Химия, 1989. – С. 45-64.
- 25.Мусаев С.С Муродова З.О Турсункулова М.С «Особенности формирования структуры и свойства термопластичных резин, полученных методом динамической вулканизация» Москва «КОП» 2013 г, Журнал «Коженно-обувная промышленность»
- 26.Бобович Б. Б. Свойства, модификация и применение термоэластопластов. – М.: ЦНИИТЭИ легпром, 1975. -59 с.
- 27.Бортников В. Г. Основы технологии переработки пластических масс. - Л.: Химия, 1983. - 304 с.
- 28.Гвоздев Ю. М. Химическая технология изделий из кожи.- М.:Академия,- 256 с.
- 29.Гуль В. Е., Акутин М. С. Основы переработки пластмасс. - М.: Химия, 1985. - 400 с.
- 30.Гуменный Н. А., Рыбальченко В. В. Материалы для обуви и кожгалантерейных изделий: Справочник. - Киев: Техника, 1982. - 168 с.
- 31.Карабанов П. С. Свойства полимеров в процессах переработки при производстве изделий из кожи. - Новосибирск: НТИ МГАЛП, 1997. - 103 с.
- 32.Мусоев С.С. Разработка рецептурно-технологических параметров изготовления деталей низа обуви на основе производных полиолефинов. Дис... к.т.н. – М.: МТИЛП, 1992. – 214 с.
- 33.Юмашев М.А. Влияние рецептурно-технологических факторов на свойства и структуру термопластичных резин, полученных методом динамической вулканизации. Дис... к.т.н. - М.: МИТХТ, 1988. – 150 с.
- 34.Леденева И.Н. Разработка технологических основ получения и переработки подошвенных термопластичных бутадиеннитрильных эластомеров. Дис... к.т.н. – М.: МГАЛП, 1995. -277 с.
- 35.Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: Получение, переработка, свойства. – М.: Наука, 2004. -173 с.
- 36.Краузе С. Совместимость в системах полимер-полимер. – М.: Мир, 1990. Т.1. – С. 26-144.
- 37.Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. - М.: Мир, 1981. - Т.1. - С. 145-

210.

38. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Пер. с англ. / Под ред. В.Н. Кулезнева. – М.: Химия, 2003. – 440с.

39. [www.polimer.net](http://www.polimer.net)

40. [www.polymerbranch.com](http://www.polymerbranch.com)

41. [www.polimer.net](http://www.polimer.net)

42. [www.polimerbud.com](http://www.polimerbud.com)

43. М.С.Турсункулова, З.О.Муродова «Структура и свойства термопластичных эластомеров» Ученый XXI века. Международный научный журнал. № 5-2 (52), май 2019. Йошкар-Ола: С.3-5

44. М.С.Турсункулова, З.О.Муродова «Термопластичные эластомеры на основе бутадиен-нитрильного каучука» Ученый XXI века. Международный научный журнал. № 5-2 (52), май 2019. Йошкар-Ола: С.6-8

С.С.Мусаев, З.О.Муродова

ОПТИМИЗАЦИЯ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ПОЛУЧЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ НИЗА ОБУВИ  
НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРА  
И ТЕРМОПЛАСТА

МОНОГРАФИЯ

Редактор:	Г. Мурадов
Технический редактор:	Г. Самиева
Верстник:	А. Каландаров

*Разрешено к печати: 27.12.2021. Формат: 60/84<sup>1/16</sup>.*

*Усл.печ.лист: 8,25. Заказ № 199. Тираж 10.*

Цена договорная.



Издательство “ДУРДОНА”. г.Бухара, ул. М.Икбол, 11.



Отпечатано в типографии ООО “Шарк-Бухоро”.

г.Бухара, ул.Узбекистон Мустакиллиги, 70/2.

Тел. (0365) 222-46-46

МОНОГРАФИЯ