

October 2018

Features of the formation compositions for shoe soles

Abdusattar Turgunovich Ibragimov

Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Uzbekistan, abdosattor.ibragimov1963@mail.ru

Umida Mirzarakhimovna Maksudova

Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Uzbekistan, umida_m_m@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

Recommended Citation

Ibragimov, Abdusattar Turgunovich and Maksudova, Umida Mirzarakhimovna (2018) "Features of the formation compositions for shoe soles," *Chemistry and Chemical Engineering*: Vol. 2018 : No. 2 , Article 9. Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2018/iss2/9>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Chemistry and Chemical Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact brownman91@mail.ru.

FEATURES OF THE FORMATION COMPOSITIONS FOR SHOE SOLES

*Abdusattar Turgunovich IBRAGIMOV (abdusattor.ibragimov1963@mail.ru),
 Umida Mirzaraximovna MAKSUDOVA (umida_m_m@mail.ru)
 Tashkent Institute of Textile and Light Industry, Uzbekistan*

The features of the technological aspects of the production of injection molded polymer materials for the bottom of footwear are investigated. The actions of composite components, especially polyolefins, as part of a mixture of a molding composition based on TIC for shoe sole, are justified taking into account reactivity and compatibility with the rest of the ingredients that are part of the composite shoe plant compound.

Keywords: injection molding, thermoplastic elastomers, polyvinyl chloride, butadiene-nitrile rubber, low-density polyethylene, solid polymer composition, shoe plantar material.

ОСОБЕННОСТИ ЛИТЬЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

*Абдусаттар Тургунович ИБРАГИМОВ (abdusattor.ibragimov1963@mail.ru),
 Умида Мирзарехимовна МАКСУДОВА (umida_m_m@mail.ru)
 Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, Узбекистан*

Исследованы особенности технологических аспектов получения литевых полимерных материалов для низа обуви. Обоснованы действия составных компонентов, особенно полиолефинов в составе смеси литевой композиции на основе ТЭП для обувной подошвы с учетом реакционной способности и совместимости с остальными ингредиентами, входящими в состав рецептуры обувных подошвенных материалов.

Ключевые слова: литые под давлением, термоэластопласты, поливинилхлорид пластикат, бутадиен-нитрильный каучук, полиэтилен низкой плотности, цельнолитая полимерная композиция, обувной подошвенный материал.

POYABZAL TAGLIGI UCHUN QUYULUVCHAN KOMPOZITSIYALARNING O'ZIGA XOS JIHATLARI

*Abdusattar Turgunovich IBRAGIMOV (abdusattor.ibragimov1963@mail.ru),
 Umida Mirzaraximovna MAKSUDOVA (umida_m_m@mail.ru)
 Toshkent To'qimachilik va engil sanoat instituti, O'zbekistan*

Poyabzal tagligi uchun sintetik polimer materiallari olinishining texnologik jihatlari tadqiq qilindi. TEP kompozitsiyalari asosidagi poyabzal taglik materiallari retsepturasi tarkibiga kiruvchi komponentlarning reaksiya qobiliyati va boshqa ingredientlar bilan o'zaro moyilligini hisobga olgan holda quyuluvchan reaksiya qorishma tarkibiy komponentlari, ayniqsa poliolefinlarning ta'siriy kuchi asoslandi.

Kalit so'zlar: qarshi kalplama, termoplastik elastomerlar, polivinilxloridli plastik birikma, nitril butadien kauchuk, past zichlikdagi polietilen, qattiq polimer tarkibi, oyoq kiyim tagligi.

Введение

Одно из самых прогрессивных направлений в разработке технологии изготовления синтетических материалов для низа обуви – это литые методы, которые концентрируют в себе последние достижения в полимерной химии с возможностями механизации и автоматизации оборудования и процессов [1]. Литые методы можно классифицировать по виду материала низа обуви: литые термопластов – пластикатов поливинилхлорида (ПВХ), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полипропилена (ПП) и подошвенных полимерных композитов и ТПР на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука марки СКН разной модификации, так называемых термоэластопласт (ТЭП) композитов [2].

Для литья низа обуви использованы пластикаты из ПВХ смол [3] и ТЭП композиты на основе СКН и ПЭНП. ТЭП композиты при повышенных температурах плавятся. При литье термопластов использовали ПВХ пластикаты и смеси полимеров на основе ТЭП. Термопласты отличаются красивым внешним видом, довольно высокой износоустойчивостью, могут несколько раз перерабатываться почти без изменения свойств, то есть получается практически безотходное производство. Наиболее перспективным является применение полимерпластикат композитов для изготовления низа обуви методом литья, так как термопластичные полимерные добавки, например гранулы ПЭНП и ПВХ

недефицитны. Они имеют регулярное линейное строение, структурные формулы, которых можно изображать следующим образом: $(-CH_2-CH_2-)_n$ и $(-CH_2-CHCl-)_n$. Эти термопластичные полимеры белого цвета, плотностью 1,37 г/см³, со степенью полимеризации 100÷2500. Степень кристалличности ПВХ может достигать 10%. Для полимеров, полученных при низких (ниже -10°C) температурах этот показатель составляет 10÷23%, а для синтезированных по методу радикальной полимеризации в альдегидах (при 20÷50°C) суспензионных ПВХ степень кристалличности достигает 33÷35% [4].

Литевые смеси пластифицированных ПВХ и ПЭНП с другими ингредиентами получили название пластикатов. В их состав кроме ПВХ и ПЭ смол и пластификаторов входят также стабилизаторы, наполнители, смазки, красящие вещества, порообразователи. Полимер смолы представляют собой продукты синтеза винилхлорида суспензионного или эмульсионного метода полимеризации. Получаемые смолы соответственно называют суспензионными (С) или эмульсионными (Е). В марке смолы указывают ту или иную букву. Различают также смолы пастообразующие и не пастообразующие; первые при замешивании с пластификаторами образуют сметанообразные пасты, вторые – набухшую крошку (вроде творога). Из набухшей крошки на горячих валках каландров (или вальцах) получили пленки, которых затем

гранулировали для последующей переработки на литьевых машинах. Переработка не пастообразующих (вязких) смол сложнее, чем пастообразующих, но изделия из вязкотекучих смол получаются более прочными и износостойкими [5].

Для облегчения процесса переработки полимер-пластиков методом литья под давлением весьма важным составляющим ингредиентом в их рецептуре являются пластификаторы, так называемые смазки, вводимые в количестве 1÷3 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ+ПЭ. Возможным механизмом действия смазок является ориентация этих маловязких по сравнению с ПВХ добавок по направлению сдвига, так что деформирование ПВХ+ПЭ пластиков в целом осуществляется проскальзыванием полимера по маловязкому их слою [6]. В качестве смазок можно использовать стеарин, стеариновую кислоту, стеараты кальция, кадмия, бария, свинца. Особенностью ПВХ и ПЭНП является их регулярное и линейное строение с большим количеством полярных радикалов (СI), что обуславливает высокую взаимную ориентацию макромолекул, их жесткость. Введение наполнителя нарушает регулярность расположения макромолекул и, как правило, приводит к понижению механических свойств и ухудшению текучести и перерабатываемости пластиков. Обычно содержание наполнителей не должно превышать 20 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ+ПЭНП. В качестве наполнителей могут применяться каолин, мел, аэросил, асбест, а также дисперсные отходы резины [7]. В пластиках для прямого литья низа обуви наполнители не применяют, чтобы не снижать эластичности подошв [8].

Для окрашивания полимер-пластиков в их состав вводят органические и минеральные пигменты в количестве от 0,1 до 3 масс. ч. на 100 масс. ч. смеси полимеров. Для получения яркой окраски минерального пигмента требуется больше, чем органического. Полимер-пластики на основе ПВХ+ПЭНП хорошо окрашиваются в яркие цвета в отличие от резин, в этом одно из их преимуществ. Минеральные пигменты более атмосферостойкие, но органические имеют более широкую гамму цветов. Минеральные пигменты окрашивают изделия в простые цвета: черный – сажа, белый – двуокись титана. Наиболее распространенные органические пигменты – зеленый и голубоватый фталоцианиновые, оранжевый, бордо и синий антрахиноновые.

Объекты и методы исследования

Исследовали ТЭП композиции, полученные методом литья под давлением на основе ПЭНП и винилацетатом, с применением в составе смеси ПВХ пластика, а также введением в рецептуру обувного подошвенного материала

других вспомогательных компонентов и ингредиентов (разные типы наполнители, порообразователи, смягчители).

Для получения пористого низа обуви в состав полимерпластиков вводили порошкообразные порообразователи – спорифоры марки ЧХЗ-21 и 50 органического происхождения. Получение пористых подошв обуви очень важно, так как непористые подошвы очень тяжелые, с плотностью порядка 1,4÷1,6 г/см³. За счет порообразователей можно получить низ обуви с плотностью 0,7÷0,75 г/см³ [9]. Такие подошвы значительно легче. Разработка полимерпластиков для литья низа обуви проводили путем оптимального сочетания смолистых ПВХ+ПЭНП пластикатов композитов, типа и количества пластификаторов [10], ингредиентов стабилизирующей группы [11].

Требования хорошей текучести расплава полимерпластика и высокой эластичности изделия обусловили применение высокопластифицированных систем, а высокая температура переработки при литье (160÷190°C) – выбор в качестве основы пластика суспензионных смол, которые обладали высокой термостабильностью и обеспечивали получение прочных и износостойких подошвенных материалов [12].

Результаты и обсуждение

Цикл подготовки литья полимерпластика для изготовления обувных подошв состоял из трех этапов: смешения, пластикация и гранулирования [13]. При смешении полимерная смола набухла в пластификаторе, происходило разрушение порошкообразных агломератов, и их равномерное распределение во всем объеме смеси. Смешение осуществлялось в червячных смесителях. При температуре 80÷90°C термопластичный композит на основе ТЭП начинал интенсивно насыщаться пластификатором. Затем температуру подняли, до 110÷130°C и в конце смешения вводили остальные ингредиенты. Весь цикл продолжительности смешения длился около 30÷60 мин. Пластикация смеси происходила на вальцах, где она приобретала гомогенную структуру. В охлажденную смесь вводили порообразователи. Полученный литьевой пластикатов композита гранулировали. Готовые гранулы в виде цилиндров и кубиков имели размер в поперечнике около 4 мм. На литьевые агрегаты полимерный пластикатов композит подавался в гранулированном виде.

Особое место среди литьевых материалов занимают ТЭП [14]. В результате переработки в условиях высоких температур они способны течь как термопласты, а при эксплуатации они подобны эластомерам. ТЭП сочетают в себе эластические свойства каучуков (способность к высокоэластическим деформациям и высокую морозостойкость) и термопластичные свойства термо-

пластов (высокая текучесть в расплавленном состоянии и способность перерабатываться литьевым способом). Уникальные физико-механические свойства ТЭП обусловлены их строением. ТЭП представляют собой блок-сополимеры дивинилакрилатные (ДВА) или бутадиен-нитрильные (СКН) и дивинилстирольные (бутадиен-стирольные марки СКС) [15].

Важным преимуществом ТЭП является отсутствие усадки при литье, так как формирование пористой структуры происходит при температуре, превышающей температуру текучести полимера. По сопротивлению истиранию ТЭП значительно превосходят многие подошвенные материалы. Это качество, а также их исключительная морозостойкость, легкость переработки сделали их основными материалами для подошв зимней обуви. Однако, термостойкость ТЭП (даже при относительно небольшом повышении температуры) требует особо тщательного подхода к выбору состава литьевых композиций. В состав литьевых смесей на основе ТЭП входят следующие ингредиенты: термоэластопласт, вторичный термоэластопласт, полимерные добавки, наполнители, смягчители (пластификаторы), пигменты (красящие вещества), стабилизаторы и порообразователи [16].

При изготовлении обуви в настоящее время используют два литьевых метода: прямое литье низа обуви и литье цельнополимерной обуви. Причем прямое литье низа обуви позволяет изготавливать обувь с помощью двух методов крепления: литьевого (с затяжной заготовкой) и строчечного литьевого (с беззатяжной заготовкой). Перед гранулированием ТЭП обрабатывают на вальцах при температуре $70\div 130^{\circ}\text{C}$, так как при более низкой температуре блок-сополимер не собирается в шкурку, крошится, а при более высокой налипает на валках вальцов. Оптимальная температура вальцевания 110°C в течение $7\div 10$ мин.

Процесс пластикации композиции на основе термопластов в литьевых машинах со шнековым инжекционным узлом осуществляется в результате как теплопередачи от внешних источников тепла, так и выделения тепла трения перерабатываемого материала в витке винта за счет сдвиговых усилий. Интенсивное перемешивание реакционной смеси полимерного материала, подготовленного для впрыска в объеме пресс-формы и рабочей зоны литьевого агрегата, позволило в значительной степени регулировать и варьировать температурные режимы переработки, выравнивать для достижения фиксации с размером приданной формы. Температурный режим обработки в пластикационном цилиндре выбирается таким образом, чтобы перерабатываемый материал при подходе к зоне впрыска имел по возможности меньшую вязкость при условии отсутствия термодеструкции. В пластикационном

цилиндре термопласты нагреваются до температуры $170\div 190^{\circ}\text{C}$: (особо термостабильные даже выше); затем в пресс-форме после ее заполнения охлаждаются до температуры $40\div 50^{\circ}\text{C}$ для фиксации приданной формы.

Литьевые композиции перерабатываются при более низких температурах. Для формования образцов термопластов сконструирована и собрана пилотная литьевая установка, состоящая из рабочего цилиндра с электрическим обогревом, шнека и пресс-формы. Пресс-форму литьевого агрегата заполняли подошвенным термопластичным полимерным композитом, после термообработки и охлаждения массы, готовый материал, в виде полотен размером 125×140 мм с толщиной $9\div 10$ мм для обуви, вынимали из пресс-формы. Время продолжительности нагревания пресс-форм составило от 6 до 10 мин.

Свойства полимерных материалов определяются вероятностью расположения отдельно взятых звеньев компонентов в начале или в конце макромолекулярной цепи. Наличие более эластичных блоков с обеих сторон макромолекулы обеспечивает необходимую эластичность всему композиту.

В составе смеси ТЭП композита на основе сополимера ПЭВА, ПЭНП с винилацетатом (ВА) с повышением содержания винилового мономера, каким является ВА, уменьшались твердость, теплостойкость, кристалличность композита, в то время как плотность, эластичность, прозрачность и адгезия материала увеличивались [17, 18]. Эластичность полимерного композита в зависимости от содержания ВА приведена на рис. 1.

Между содержанием ВА и значением степени относительного удлинения сополимера наблюдается ожидаемое возрастание эластичности с уве-

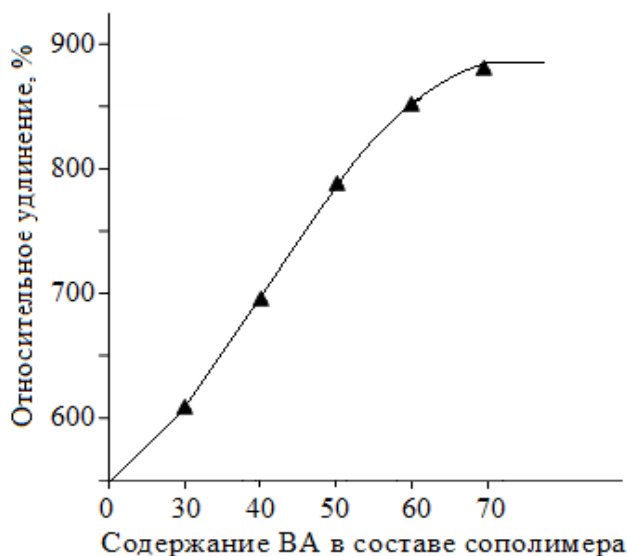


Рис. 1. Зависимость относительной эластичности от состава сополимера ПЭНП-ВА.

личением содержания звеньев ВА. Но, повышение содержания звеньев ВА свыше 70% не приводит к существенному увеличению эластичности.

Разработанная технология внедрена в обувное производство на ряде предприятий отрасли. Подошва с использованием синтезированного материала на основе полимерного пластиката композита имеет хороший товарный вид и комфортна в эксплуатации.

Выводы

По результатам исследования определено, что наиболее востребованным сырьем для производства синтетических материалов низа обуви наряду с натуральной кожей являются ПЭНП, ПВХ пластикаты и ТЭП композиты на основе комбинации термопластов с разными типами каучуков, как натурального, так и синтетического происхождения.

REFERENCES

- Balashina E.A. *Tekhnologicheskiye protsessy proizvodstva obuvi* [Technological processes for the production of shoes]. Moscow, 2008. 116 p.
- Fomchenkova L.N., Nikitina L.L. *Sovremennyye polimernyye materialy dlya niza obuvi* [Modern polymeric materials for the bottom of shoes]. *Kozhevenno-obuvnaya promyshlennost'*, 2009, no. 4, pp. 25-30.
- Osval'd T., Tunga L.S.H., Gremam P.Dzh. *Lit'ye plastmass pod davleniyem* [Plastic Injection] Per. s angl. pod red. Kalincheva E.L. SPb, Professiya Publ., 2006. 712 p.
- Wang P., Yuan J., Yuan L., Shen X., Sun L., Pan M. Structure and properties of polyvinyl chloride materials modified with composite particles obtained by seed suspension polymerization. *Polym Mater. Sci. Technol. Eng.*, 2014, vol. 30, no. 4, pp. 55-58.
- Karabanov P.S., Zhikharev A.P., Belgorodskiy B.C. *Polimernyye materialy dlya niza obuvi* [Polymeric materials for the bottom of shoes]. Moscow, Akademiya Publ., 2006. 206 p.
- Dedov A.V., Nazarov V.G. Ispareniye plastifikatora iz napolnenogo polivinilkhlorida [Evaporation of a filled PVC plasticizer]. *Materialovedeniye*, 2013, no. 9, pp. 10-12.
- Karpenko Yu.V., Shapoval O.V., Sova N.V., Zakharenko V.O. Plastifikovaniye polivinilkhlorida. Vpliv dispersnykh vidkhodiv gummi na yoga vlastivosti [Plasticized polyvinyl chloride. Influence of disperse gum waste on yoga properties] *Khim. proest' Ukraine*, 2013, no. 4, pp. 63-66.
- Markov A.V., Simonov-Yemel'yanov I.D., Prokopov N.I., Ganiyev E.S.H., Yanshin V.S., Markov V.A. Issledovaniye zhestkikh PVKH kompozitsiy s razlichnymi napolnitelyami [Study of rigid PVC compositions with various fillers]. *Plasticheskiye massy*, 2012, no. 5, pp. 46-50.
- Stasiek Andrzej, Raszkowska-Kaczor Aneta, Bajer Krzysztof. *Wplyw obecności środka wspomagającego proces sieciowania oraz zawartości środka porującego na właściwości polietylenowych pianek chemicznie sieciowanych* [Influence of the presence of a crosslinking agent and the content of the blowing agent on the properties of polyethylene chemically crosslinked foams]. *Przem. Chem*, 2013, vol. 92, no. 6, pp. 1038-1041.
- Ryazanov K.S., Nafikova R.F., Akhmetkhanov R.M. *Nekotoryye svoystva polivinilkhlorida, plastifitsirovannogo dioktiltereftalatom* [Some properties of polyvinyl chloride plasticized by dioctyl terephthalate] *Sovremennyye problemy khimicheskoy nauki i farmatsevtiki: Sb. materialov Vseros. konf. s mezhdun. uchastiyem, posvyashch. 85-letiyu so dnya rozhdeniya V.A. Kukhtina* [Modern Problems of Chemical Science and Pharmaceuticals. Sat Vseros materials. conf. from int. participation dedicated. The 85th birthday of V.A. Kuhtina]. Chebo-ksary, 2014, p. 118.
- Stepanova L.B. *PVKH kompozitsii s zhidkimi kompleksnymi stabilizatorami na osnove kal'tsiy - tsinkovykh soley: Avtoref. diss. kand. tekhn. nauk.* [PVC compositions with liquid complex stabilizers based on calcium - zinc salts: Abstract PhD diss.]. Kazan', Kazanskiy Nats. issled. tekhnol. un-t Publ., 2013. 20 p.
- Grishin A.N., Kazanskaya L.I., Abdullin I.A., Vorob'yev G.V. Poisk i primeneniye stabilizatorov termodestruksii polivinilkhlorida i yego sopolimerov [Search and application of stabilizers for thermal degradation of polyvinyl chloride and its copolymers]. *Vest. Kazan. tekhnol., un-ta.*, 2013, vol. 16, no. 17, pp. 121-123.
- Bauer R. Nadezhnoye granulirovaniye vysokonapolnennykh kompaundov [Reliable granulation of highly filled compounds]. *Polimernyye materialy, izdeliya, oborudovaniye, tekhnologii*, 2013, no. 7, pp. 14-17.
- Ibragimov A.T., Maksudova U.M., Rafikov A.S. *Tekhnologiya polucheniya vulkaniziruyushchikhsya i lit'yevykh kompozitsiy dlya materiala niza obuvi* [The technology for the vulcanizing and molding compositions for the material of the bottom of the shoe]. *Doklady Akademii nauk RUs*, 2016, no. 4, pp. 40-43.
- Podkopayev S.V., Khromykh Ye.A. Obosnovaniye vybora tekhnologicheskogo rezhima sinteza divinilstirol'nykh termoelastoplastov [The rationale for the selection of the technological mode of synthesis of divinyl styrene thermoplastic elastomers]. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov*, 2014, № 2. – S. 28-30.
- Dulina O.A., Abramova A.D., Sitnikova D.V., Bukanov A.M., Kukushkin YU.V. Vliyaniye nekotorykh nepolimernykh komponentov na poverkhnostnyye svoystva elastomernykh kompozitov na osnove butadiyen-stirol'nykh kauchukov [The effect of some non-polymer components on the surface properties of elastomeric styrene-butadiene rubber composites]. *Rezinovaya promyshlennost'. Syr'ye. Materialy. Tekhnologii: 19 Mezhd. nauchno-prakt. konf.* [Rubber industry. Raw materials. Materials Technology: 19 Int. scientific and practical. conf]. Moskva, 2014, pp. 208-210.
- Karabanov P.S., Komkova Ye.V. i dr. *Sposob povysheniya adgezionnoy sposobnosti poverkhnosti formovannykh podoshv* [A method of increasing the adhesion ability of the surface of molded soles]. Patent RF, no. 2304420, 2007.
- Zaushitsyna Ye.V., Karabanov P.S., Kosykh V.P. Issledovaniye adgezionnogo kontakta v klevykh soyedineniyakh riflennoy poverkhnosti formovannykh podoshv [The study of adhesive contact in the cool joints of the corrugated surface of the molded soles]. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskkiye nauki*, 2011, no. 6, pp. 62-66.