

**БУРКИН А.Н.
МАТВЕЕВ К.С.
СМЕЛКОВ В.К.
СОЛТОВЕЦ Г.Н.**

ОБУВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗ ОТХОДОВ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

ВИТЕБСК 2001

Буркин А.Н., Матвеев К.С., Смелков В.К., Солтовец Г.Н.

**ОБУВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ИЗ ОТХОДОВ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ**

Витебский государственный технологический университет

**Витебск
2001**

УДК 685.34.036
ББК 65.304.9
М 34

Авторы:

А.Н. Буркин – канд. техн. наук, доцент кафедры технологии и конструирования изделий из кожи УО «Витебский государственный технологический университет»;

К.С. Матвеев – научный сотрудник НИСа УО «Витебский государственный технологический университет»;

В.К. Смелков - канд. техн. наук, доцент кафедры технологии и конструирования изделий из кожи, декан конструкторско-технологического факультета УО «Витебский государственный технологический университет»;

Г.Н. Солтовец – канд. хим. наук, доцент кафедры химии УО «Витебский государственный технологический университет».

Рецензенты:

С.Г. Ковчур – доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой охраны труда и промэкологии Витебского государственного технологического университета.

В.Ф. Дардык – зам. директора по производству ОАО «Красный Октябрь».

Рекомендована:

кафедрой «Технология и конструирование изделий из кожи» Учреждения образования «Витебский государственный технологический университет»;

учебно-методическим Советом Учреждения образования «Витебский государственный технологический университет», научно-методическим Советом по технологиям легкой промышленности УМО вузов Республики Беларусь.

М 34

Обувные материалы из отходов пенополиуретанов.

Сост. А.Н. Буркин, К.С. Матвеев, В.К. Смелков, Г.Н. Солтовец. Витебск: УО "ВГТУ", 2001. - 173 с.

УДК 685.34.036
ББК 65.304.9

ISBN 985-6655-28-5

© Авт. Буркин А.Н., Матвеев К.С.,
Смелков В.К., Солтовец Г.Н., 2001

© УО «ВГТУ», 2001

СОДЕРЖАНИЕ

| | стр. |
|---|------|
| Введение..... | 4 |
| 1. Материалы для низа обуви из отходов пенополиуретанов..... | 12 |
| 1.1. Составы полиуретановых композиций..... | 14 |
| 1.2. Способы регенерации пенополиуретановых отходов..... | 21 |
| 1.3. Оборудование для переработки отходов пенополиуретанов..... | 53 |
| 1.4. Материалы из отходов пенополиуретанов, методы их исследования и свойства..... | 78 |
| 2. Использование отходов пенополиуретанов для изготовления покрывных аппретур..... | 110 |
| 2.1. Аппретуры, применяемые в обувном производстве..... | 111 |
| 2.2. Методы исследования покрывных аппретур..... | 123 |
| 2.3. Технология приготовления аппретур из отходов пенополиуретанов..... | 145 |
| 2.4. Физико-механические свойства аппретур из отходов пенополиуретанов..... | 151 |
| Заключение..... | 164 |
| Литература..... | 166 |

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных производственных задач требующей постоянного внимания, является обеспечение непрерывного технологического процесса необходимыми сырьевыми ресурсами. Особенно важно это для предприятий занимающихся производством обуви. Специфика данной отрасли промышленности заключается в больших объемах перерабатываемых материалов и полуфабрикатов с целью получения конечного товарного продукта обуви. Неизбежно при этом образование эквивалентно больших объемов отходов, утилизация которых тяжким грузом ложится на экологические службы, а предприятия несут значительные финансовые затраты связанные с обезвреживанием и вывозом этих отходов на полигоны твердых бытовых отходов (ТБО). Для массового потребителя все это связано с увеличением стоимости приобретаемой продукции и ухудшением экологической обстановки городов где расположены обувные предприятия.

Вообще ни в какой отрасли производства не достигается 100% преобразования используемых материальных ресурсов в необходимую продукцию. Дальнейшая «судьба» образующегося нетоварного выхода производственных процессов может развиваться в следующих направлениях: во-первых, регенерация полезных компонентов из отходов материалов; во-вторых, производство попутной продукции; в-третьих, выброс в окружающую среду – почву (воздух, воду) – в видоизмененном или исходном виде; в-четвертых, переработка с целью получения вторичного сырья, которое затем можно использовать в качестве сырья в производстве; в-пятых, вторичное использование отходов в исходном виде [1].

Ярким примером подобной утилизации может служить использование обрезков натурального и искусственного меха в качестве наполнителя в детские игрушки или спортивные маты. При этом правда, требуется некоторая дополнительная обработка отходов (например, резка крупномерных полотнищ на более мелкие куски). Кроме того, потребность в подобном наполнителе меньше чем образуется отходов.

Под регенерацией полезных компонентов понимается их восстановление и вторичное использование в рамках исходной отрасли производства. Во множестве, а может быть и в большинстве отраслей промышленности требования экономической целесообразности вызывают необходимость регенерации и повторного использования значительной части отходов материалов, образующихся в процессе производства какой-либо продукции. Однако если рассматривать регенерацию в применении к обувной отрасли промышленности, то следует признать, что применение ее весьма проблематично. Скорее регенерация может осуществляться на предприятиях производителей обувных материалов. Подобная переработка характерна, например, для предприятий выпускающих искусственную кожу, когда в полимерный пластикат добавляют отходы этого же пластиката, отделенного от волокна основы [2]. Подобный метод регенерации также носит название метода «химического рециклинга», связанный с тем, что для выделения регенерируемого компонента используют химические растворители и реакции, основанные на молекулярном взаимодействии компонентов. Данный метод будет далее изложен более подробно, поскольку только благодаря ему, возможно получение качественных и, главное, исходных продуктов.

Производство попутной продукции относится к нетоварному выходу материалов, если последние используются в качестве исходного сырья для другой отрасли производства или для другой продукции. Притом, что ранее метод использовался повсеместно и давал хорошие результаты, в настоящее время используется непродуктивно. Примером реализации может служить организация на обувном предприятии цеха товаров широкого потребления, занимающегося выпуском продукции из отходов межшаблонных и краевых отходов кожи, меха, картонов, резин и др. Ассортимент подобной продукции может быть достаточно широк: от выпуска кошельков, сумок до производства более дешевой обуви. Однако, наблюдающаяся тенденция разукрупнения обувных предприятий и отсутствие цивилизованного рынка «вторичных материалов» не способствуют созданию подобных цехов в сегодняшних усло-

виях. Кроме того, чрезмерно малая плата за захоронение отходов производства способствует широкому развитию следующего третьего направления рециклинга.

Выброс отходов в окружающую среду пояснений не требует. На данном этапе развития нашей промышленности такой выброс зачастую представляет собой наименее дорогостоящий вариант реализации отходов, при всем его пагубном воздействии на окружающую среду и общую экологическую обстановку. Здесь следует обратить внимание на нестыковку двух терминов: «отходы» и «вторичные материалы». Отсюда и проблемы с платой за захоронение. Если для производства материалы уже использовать нельзя, то их определяют как «отходы». Например, поломанные обувные колодки, катушки, ящики. Все это для обувного предприятия отходы. Однако, если рассматривать все это как термопластичный материал, который может быть подвергнут переработке с целью получения новой продукции, то следует, очевидно, говорить о «вторичных материалах» и соответственно плата за их захоронение под землей должна существенно возрасти. Вполне понятно, что предприятия не заинтересованы в подобном изменении терминов. И это положение будет сохраняться до тех пор, пока кто-либо не решит переработать эти отходы. Тогда они сразу переходят в категорию «вторичные материалы», и если ранее предприятие платило за их утилизацию, то теперь оно начинает само требовать за них плату с того предприятия, которое их перерабатывает.

Переработка с целью получения вторичного сырья – наиболее выгодный путь, однако экономические тенденции промышленного производства, развивающиеся в течение последнего десятилетия, вызвали обострение ситуации, связанной с рециклингом и утилизацией промышленных отходов. Объясняется это, прежде всего, разрывом устоявшихся экономических связей, общим складом промышленного производства и увеличением количества предприятий обувной отрасли, при снижении численности работающих и объемов основных и оборотных фондов. Если ранее переработкой отходов занимались, в основном, предприятия-производители продукции (химиче-

ский рециклинг), где применялись высокоэффективные методы рециклинга и имелись специально оборудованные цеха, то в настоящее время положение существенно изменилось. Быстроменяющийся ассортимент продукции, выпускаемой обувными предприятиями, в сочетании с ростом количества, видов применяемого сырья и материалов вызвало видоизменение и количественного состава образующихся отходов, при их общем неизменно большом объеме. Сопутствующее увеличение процента применения импортных высококачественных материалов, объясняющее необходимость повышения качества обуви, привели к тому, что вся тяжесть проблемы утилизации отходов легла на плечи обувных предприятий [3].

Проблема осложняется отсутствием технологий позволяющих перерабатывать малотоннажные партии отходов. Это связано с тем, что ранее не было потребности в изучении и развитии подобных процессов. Уже упоминавшиеся технологии переработки, функционирующие на предприятиях-производителях материалов, основаны на химических технологиях рециклинга путем прямого возврата отходов в производственный процесс. Эффективность достигается при переработке объемов отходов порядка 2-10 тонн в сутки [4]. Количество же отходов, образующихся на среднем обувном предприятии и подлежащих переработке, меньше на порядок и составляет несколько десятков тонн в год. Хотя в сумме всех отходов набирается в пределах 200-300 тонн, а это уже те объемы, которые оказывают существенную нагрузку на экологию той местности, где расположено предприятие [3].

Проведенные авторами исследования показали, что, в лучшем случае, переработка отходов на обувных предприятиях осуществляется в цехах по изготовлению товаров широкого потребления (если эти цеха имеются на предприятиях). При этом переработке подвергаются, в основном, отходы кожи, меха, картонов. Незначительные объемы отходов картонов без пропитки, тканых и нетканых материалов, жестких кож и резин забираются у предприятий организациями вторсырья, то есть реализуется вторая схема переработки, о которой говорилось выше.

Однако все это не снимает остроту проблемы, особенно когда речь идет об отходах, содержащих клеевые пропитки, термопластичные покрытия, связующие. К таким отходам относятся отходы стелечных картонов, искусственных и синтетических кож, искусственного меха, полимерных материалов, материалов для подносков и задников и др. Наличие в составе отходов химических реактивов, препятствующих разложению материалов (или имеющих склонность к вымыванию этих веществ), вызывает ограничения в возможности захоронения подобных отходов на полигонах твердых бытовых отходов.

К одним из самых трудноутилизуемых отходов обувного производства относятся микроячеистые интегральные пенополиуретаны. Благодаря своему химическому строению полиуретаны занимают промежуточное положение между термопластами и реактопластами, поэтому традиционные технологии переработки, в данном случае неприемлемы. На большинстве обувных предприятий, выпускающих обувь методом «жидкого формования» из пенополиуретанов, отходы скапливаются на хозяйственных территориях.

Вместе с тем решение означенной проблемы имеется, авторы данной монографии уже в течение нескольких лет успешно занимаются разработкой технологий рециклинга малотоннажных объемов отходов, о чем свидетельствует продукция, производимая предприятиями с использованием отходов собственного производства по разработанным технологиям. Основная задача, которую, по мнению авторов, должна решать любая технология рециклинга – создание материалов, используемых в технологическом процессе на самом предприятии – «производителе отходов». В этом случае решается не абстрактная проблема: «Как избавиться от отходов?», которая вызывает лишь головную боль руководства предприятия, а осуществляется обеспечение своего собственного производства материалами или вспомогательными деталями. Это позволяет резко снизить материалоемкость и себестоимость продукции. Одновременное решение экологической задачи – снижение отходов подлежащих захоронению под землей – носит скорее сопутствующий характер,

что, однако, создает дополнительные достоинства подобного подхода к методу рециклинга отходов.

Авторы данной монографии отнюдь не претендуют на роль первооткрывателей методов рециклинга отходов обувных пенополиуретанов. Синтезированные в 1940-1950 годах, полиуретаны на сегодняшний день используются практически во всех областях промышленности. Поэтому необходимость их переработки не могло не привлечь внимания ученых. Наиболее широко и полно эта проблема проработана зарубежными исследователями, однако основное направление, которое было ими выбрано – это химический рециклинг до исходных компонентов с последующим использованием продуктов переработки при синтезе полиуретановых композиций. При всей привлекательности этого метода, его реализация требует высокой организации производства, наличие сложного аппаратного оформления и применения токсичных растворителей. Что, в свою очередь, требует создания очистных и улавливающих устройств. И, наконец, главная проблема, применение химических технологий рециклинга экономически оправдано лишь при переработке больших объемов отходов и непрерывности производственного процесса. Иными словами, перерабатывающий завод, работающий на отходах, собираемых по всей территории Республики Беларусь, окупил бы средства, затраченные на его строительство. Однако, насколько известно авторам, планов возведения подобного предприятия пока нет.

Тем не менее, известны технологические процессы, основанные на переработке небольших объемов пенополиуретанов, о которых будет рассказано ниже. Но поскольку целью данной монографии является не столько обзор методов переработки, сколько показ свойств материалов получаемых в результате той или иной технологии рециклинга, исследование и обоснование возможности применения указанных материалов для изготовления обуви. Поэтому подробный анализ ранее разработанных технологий переработки приводится только в том случае, если в литературном источнике даны физико-механические характеристики получаемых материалов или схема пере-

работки показана подробно, с указанием применяемого оборудования. Дополнительные сложности, связанные с процессом рециклинга отходов пенополиуретанов объясняются непрерывным развитием и совершенствованием технологий синтеза, видоизменением и расширением свойств получаемых материалов. К сожалению, в литературных источниках чаще всего нет упоминаний не только о марках пенополиуретана и его компонентах, но даже о фирме-изготовителе. Тем не менее, как показывает опыт работы, принцип рециклинга остается неизменным, работа исследователя заключается лишь в выборе наиболее оптимальной, с его точки зрения, технологии и подборе технологических режимов или химических реактивов.

Таким образом, окончательно цель данной монографии может быть сформулирована следующим образом. Информирование руководящих и инженерных работников предприятий (в первую очередь обувных), на которых образуются отходы пенополиуретанов, о существующих технологиях рециклинга, получаемых материалах и их свойствах. А также о возможностях применения указанных материалов для изготовления обуви. Тем не менее, данная книга может быть интересна всем занимающимся проблемой переработки и утилизации промышленных отходов.

Монография написана коллективом сотрудников Витебского государственного технологического университета и построена по следующей схеме:

в первой главе изложены составы полиуретановых композиций, способы регенерации и оборудование для переработки пенополиуретановых отходов, а также полученные материалы и их свойства;

Во второй главе приводятся аппретуры, применяемые в обувном производстве, методы их исследования и технология приготовления аппретур из отходов пенополиуретанов.

Разделы 1.1, 2.1, 2.2, 2.3 подготовлены совместно к.т.н. Смелковым В.К. и к.х.н Солтовец Г.Н., разделы 1.2 и 1.3 нс Матвеевым К.С., раздел 1.4 к.т.н. Буркиным А.Н.

Авторы выражают глубокую благодарность проф. С.Г. Ковчуру и заместителю директора по производству ОАО «Красный Октябрь» В.Ф. Дардыку за полезные замечания при рецензировании рукописи.

Ассортимент материалов из отходов пенополиуретанов будет постоянно увеличиваться, будут совершенствоваться методы их исследования. В связи с этим авторы монографии не претендуют на полноту изложения материала.

Замечания по книге просьба направлять по адресу: 210035, Витебск, Московский пр. 72, Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет».

Витебский государственный технологический университет

1. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ ИЗ ОТХОДОВ

ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ

Разнообразие природных и климатических условий различных областей и регионов мира, повышение качества жизни, разнообразные виды деятельности и досуга, а так же непрерывно возрастающее влияние моды предъявляют высокие требования к ассортименту обуви и ее обновлению. Эти проблемы решаются с использованием разнообразных синтетических материалов для низа обуви.

В первую очередь речь идет о наиболее широко применяемой группе материалов, к которым относятся *термопласты* – материалы, которые при нагревании становятся пластичными и, следовательно, формуемыми. После охлаждения они отвердевают, сохраняя приданную им форму. Процесс нагрева-пластичности-формуемости-отверждения может повторяться любое число раз. При этом термопласты в отличие от реактопластов каждый раз становятся пластически формуемыми и сохраняют практически без изменений механические и другие свойства. Благодаря этим особенностям возможна повторная переработка и использование отходов. Точнее говоря понятие «отходы» при переработке термопластов относится только к тем отходам, которые получены из-за нарушений технологических режимов. Все остальные – литники, брак, облой, наплывы и сливы больше попадают под термин «вторичное сырье», которое перерабатывается в пределах данного производства путем добавления измельченного «брака» в исходную композицию.

Вторую группу материалов используемую, правда, в намного более ограниченных количествах, в обувном производстве составляют *реактопласты-полимеры*, которые во время или после формования, часто лишь после прибавления определенных химикатов или воздействия облучения высокой энергии необратимо затвердевают, теряя способность к пластичности и формованию. При переработке литьем под давлением реактопласты вследствие происходящего процесса отверждения ведут себя иначе, чем термопласты.

Вязкость реактопластов изменяется во времени, тогда как термопласты при повторном нагревании сохраняют свою вязкость. На рис. 1.1 приведены различия свойств этих материалов.

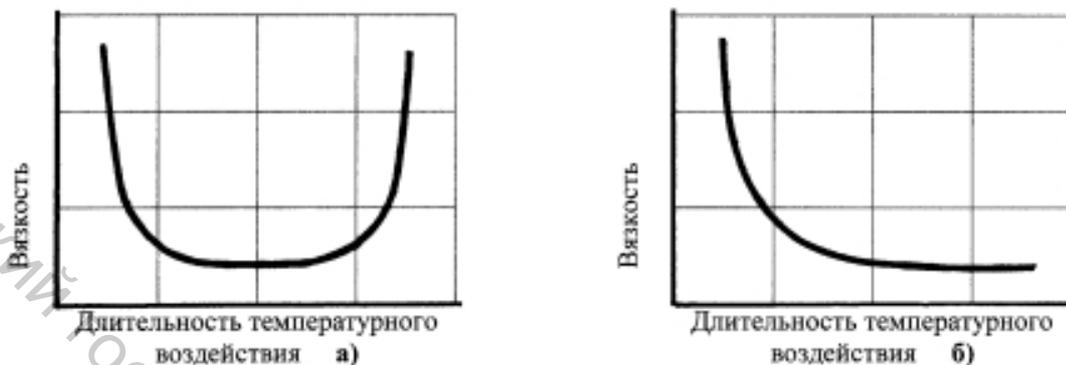


Рис. 1.1. Зависимость вязкости реактопластов (а) и термопластов (б) от длительности температурного воздействия

К третьей группе материалов для низа обуви можно отнести эластомеры – органические высокополимерные материалы, очень растяжимые и пружинящие. Эластомерами называют материалы, которые при комнатной температуре могут удлиниться по меньшей мере в два раза по сравнению с первоначальной длиной и после снятия нагрузки могут в течение короткого времени снова вернуться к своей почти первоначальной длине.

Наиболее часто встречающийся и известный эластомер получается из натурального или синтетического каучука путем сшивания (вулканизации). Способ получения эластомеров тот же, что и реактопластов. В процессе химической реакции образуются сшитые макромолекулы, отличающиеся от макромолекул реактопластов эластичностью.

Наряду с термо- и реактопластами, а также эластомерами в обувной промышленности уже давно началось применение, а в настоящее время идет значительный рост использования специальной группы материалов – полиуретанов.

Полиуретаны как материалы, имеющие высокопотребительские свойства, занимают одно из наиважнейших мест среди высокополимеров. Путем химических преобразований исходных продуктов и варьирования условий переработки можно получать пенополиуретан твердый, полутвердый и

мягкий, эластомеры, литые смолы, клеи, лаки, волокнистые материалы и составы для покрытий. Полиуретаны представляют собой класс материалов, имеющих специфические свойства и в связи с этим ряд особенностей при переработке и применении. Установить место полиуретана среди макромолекулярных материалов по обычным принципам классификации не представляется возможным. Они используются как в качестве термопластов так и в качестве реактопластов. Согласно своим упругоэластичным свойствам, возможно, их отнесение и к группе эластомеров. Широко полиуретаны применяются и в качестве пеноматериалов.

1.1. Составы полиуретановых композиций

Для более полного выяснения принципов переработки первоочередной задачей является определение состава пенополиуретановой композиции и сущности метода жидкого формования с целью обоснования возможности регенерации, а также дальнейшего использования отходов полиуретана в производстве.

На рис. 1.2 показаны основные типы полиуретанов [6]. В обувной промышленности, для изготовления деталей низа преимущественно применяются пеноматериалы интегральной структуры. Структура интегрального пеноматериала показана на рис. 1.3. Внутренний слой такого материала вспенен, а наружный уплотнен в виде корочки и имеет повышенную износостойкость. Благодаря этому материалы имеют высокую механическую прочность и небольшую массу. Важно, что наружный слой, образованный из того же материала, что и внутренний слой, получается в процессе изготовления изделия. Плотность наружных слоев изделия значительно больше плотности внутренних слоев (рис. 1.4). В результате пенополиуретановый низ обуви имеет равномерную микроячеистую структуру. При правильном ведении технологического процесса отдельные ячейки низа получаются настолько малыми, что почти не видны невооруженным глазом. Поперечный срез по-

дошв имеет бархатистую поверхность. В них содержится 95-96% закрытых пор. Такая микроструктура при определенной толщине подошв обеспечивает хорошие теплозащитные свойства обуви. По сопротивлению пенополиуретановые подошвы в 5-6 раз превосходят лучшие виды резиновых микропористых подошв.

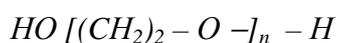
Удачное сочетание у пенополиуретанов таких показателей, как низкая плотность, высокая прочность, эластичность и амортизирующие свойства, морозостойкость и теплостойкость, устойчивость почти по всем видам агрессивных сред (органические растворители, масла, углеводороды, вода), возможность получения специальных свойств, сделали их незаменимыми при изготовлении низа обуви и предопределили широкое использование в обувной промышленности.

Метод жидкого формования микроячеистого полиуретана является одним из наиболее перспективных направлений химизации обувного производства. Сущность этого метода заключается в том, что впрыснутые в пресс-форму в жидком состоянии реакционно способные олигомеры и мономеры за один цикл синтезируются в полиуретановую композицию, вспениваются, отверждаются и прочно прикрепляются к следу затянутого верха обуви.

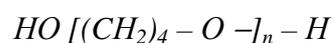
Таким образом, экономическая эффективность данного метода обусловлена совмещением процессов синтеза каучука, изготовления всего узла низа и прикрепления его к верху обуви [7].

В состав полиуретановых композиций, применяемых в обувной промышленности, входят следующие компоненты: линейные (простые или сложные) олигоэфиры с концевыми гидроксильными группами:

- простые олигоэфиры



полиэтиленгликоль ($M_r \approx 2000$)



полиокситетраметиленгликоль ($M_r \approx 2000$);



Рис.1.2 . Основные типы полиуретанов

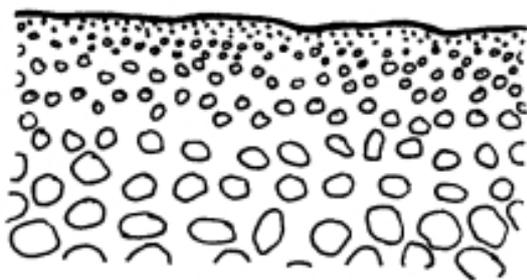
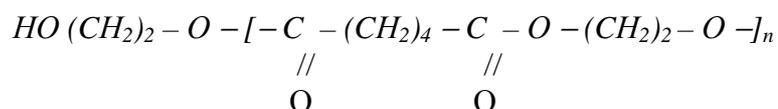


Рис. 1.3. Разрез пеноматериала интегральной структуры

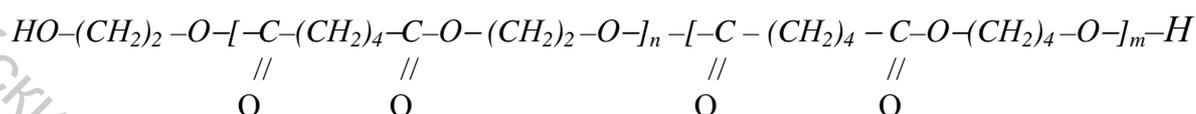


Рис. 1.4. Распределение кажущейся плотности по поперечному сечению пеноматериала интегральной структуры

- сложные олигоэфиры



полиэтиленгликольадипинат ($M_r \approx 2000$);

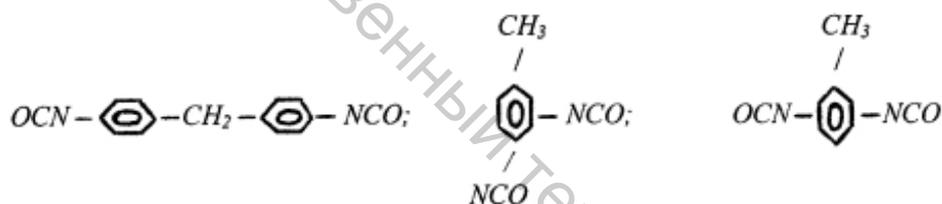


полиэтиленбутиленгликольадипинат ($M_r \approx 2000 \div 3000$);

- углеродные олигомеры с концевыми гидроксильными группами;

- диизоцианаты – продукты, содержащие в составе две изоцианатные

группы:



- удлинители цепи – низкомолекулярные бифункциональные соединения, способные вступать в реакцию с группами $-N=C=O$, например, 1-4 бутандиол $HO(CH_2)_4OH$;

- катализаторы процесса взаимодействия концевых гидроксильных групп полиэфиров с изоцианатными группами и взаимодействия изоцианатных групп с порообразователем, например, триэтилендиамин $(C_2H_4)_3N_2$;

- порообразователи (вода, фреон);

- эмульгаторы; порорегуляторы – вещества, способствующие увеличению стабильности системы и обеспечивающие равномерную пористую структуру изделий;

- красящие пасты на основе пигментов или красителей, применяемые для окраски изделий в массе [8-11].

Ниже приведен примерный состав пенополиуретановой композиции на основе сложного полиэфира с применением воды в качестве вспенивающего агента, мас. ч.:

| | |
|---------------------------------------|----------|
| Сложный полиэфир | 60-61 |
| 4,4-дифенилметандиизоцианат | 29-31 |
| Модифицированный МДИ | 2-3 |
| 1,4-бутандиол (удлинитель цепи) | 6-7 |
| Катализатор («Дабко»-триэтилендиамин) | 0,5-0,7 |
| Вода (порообразователь) | 0,2-0,25 |
| Эмульгатор (ПАВ, диметилполисилоксан) | 1-1,5 |
| Порорегулятор (ПАВ) | до 0,5 |
| Красящая паста | 1-1,3. |

Существует два основных метода синтеза пенополиуретанов -одно - и двухстадийный, которые отличаются друг от друга порядком смешения компонентов полиуретановой композиции.

При одностадийном методе все компоненты полиуретановой композиции одновременно поступают в смесительное устройство. В этом случае целесообразно диизоцианат подавать на смешение в виде отдельного компонента, а все остальные ингредиенты, не вступающие в реакцию друг с другом, предварительно смешать в заданном соотношении и подавать на смешение с диизоцианатом в виде второго компонента.

Одностадийному методу синтеза пенополиуретанов присущи следующие недостатки, ограничивающие его применение в производстве низа на обуви методом жидкого формования:

- необходима очень высокая точность дозирования диизоцианата при смешении с другими компонентами;
- из-за большой разницы вязкостей диизоцианата и второго компонента их смешение затруднено;
- реакция образования полиуретана экзотермична.

При одностадийном методе выделяется значительно большее количество тепла, чем при двухстадийном, что приводит к разогреву реакционной массы и даже к обугливанию толстостенных изделий.

На рисунке 1.5 приведена схема получения полиуретана одностадийным методом.



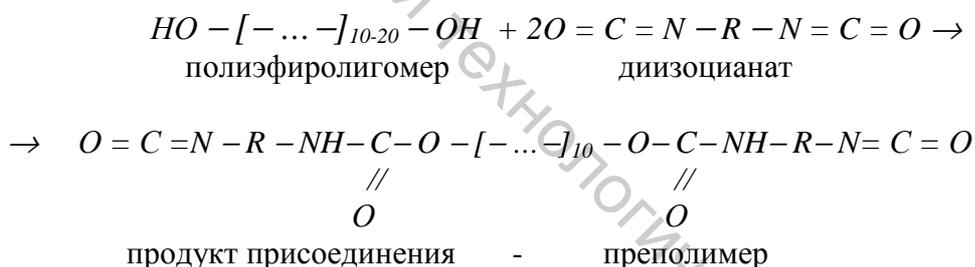
Рис. 1.5. Схема получения полиуретана одностадийным методом



Рис. 1.6. Схема получения полиуретана двухстадийным методом

В связи с изложенным выше при производстве низа на обуви применяют преимущественно двухстадийный метод.

При двухстадийном методе диизоцианат используют в виде предварительно синтезированного преполимера, полученного путем химического взаимодействия всего диизоцианата с частью полиэфира (первая стадия):



Такой преполимер – компонент Б – поступает на смешение с остальными материалами полиуретановой композиции (компонентом А).

В состав компонента А, таким образом, входят: оставшаяся часть полиэфира, удлинитель цепи, вспенивающий агент, катализатор, эмульгатор, порорегулятор и красящая паста (рисунок 1.6).

Несмотря на некоторое усложнение процесса (необходимость предварительного синтеза преполимера), двухстадийный метод производства пенополиуретанов имеет ряд преимуществ по сравнению с одностадийным:

- возможно незначительное нарушение (до 1%) дозирования компонента Б;

- смешение компонентов А и Б происходит легче, так как их вязкость почти одинакова;

- при синтезе полиуретана существенно ниже тепловыделение, так как значительная часть реакции образования уретановых групп уже прошла в процессе синтеза преполимера [9, 10, 11].

Технологический процесс жидкого формования пенополиуретановой композиции на агрегате «Десма 1511/18» осуществляется по схеме, приведенной ниже (рис. 1.7).

В таблице 1.1 приведен примерный состав полиуретановой композиции «Байфлекс» фирмы «Байер» №50 [12].

Установлено, что микроячеистый полиуретановый низ обуви из смесей на основе сложных полиэфиров обладает более высокой прочностью и износостойкостью, чем низ из смесей на основе простых полиэфиров. В то же время низ из смесей на основе простых полиэфиров более морозостоек и устойчив к гидролизу.

В таблице 1.2 приведены физико-механические свойства подошв на основе полиуретановой композиции «Байфлекс» №50.

Таблица 1.1 - Состав композиции «Байфлекс» № 50

| Химматериал | Содержание в массовых частях |
|---------------------------|------------------------------|
| Полиэтиленгликоля дипинат | 60 |
| Диизоцианат МДИ | 30 |
| Триэтилендиамин | 0,5 |
| Вода | 0,2 |
| Бутандиол | 6,0 |
| ПАВ | 1,5 |
| Полисилоксан | 0,5 |
| Красящая паста | 1,0 |

Таблица 1.2 - Физико-механические свойства подошв «Байфлекс»

| | | |
|-------------------------------------|----------------------|-----------|
| Плотность | г/см | 0,6 |
| Предел прочности | МПа | 4-6 |
| Удлинение | % | более 400 |
| Остаточное удлинение при разрушении | % | 10 |
| Истираемость | см ³ /мДж | 300 |
| Сопротивление изгибу | килоциклы | более 50 |
| Твёрдость | усл.ед. | 55 |
| Эластичность по отскоку | % | 30 |
| Плотность | г/см | 0,6 |



Рис.1.7. Схема технологического процесса жидкого формования пенополиуретановой композиции на агрегате «Десма 1511/18»

1.2. Способы регенерации пенополиуретановых отходов

Однако все вышеуказанные достоинства становятся недостатками тогда, когда речь заходит о необходимости переработки отходов пенополиуретанов, которые в отличие от отходов термопластов, не могут быть подвергнуты повторной переработке прямым путем. Прошедшая реакция полимеризации лишила материал пластичности, а огромное количество закрытых пор наделяет его хорошими теплоизоляционными свойствами. Вместе с тем проблема переработки пенополиуретановых отходов решалась многократно различными путями и в настоящее время существует огромное количество разработанных технологий и методов рециклинга. Все эти методы имеют свои особенности, те или иные недостатки, определяемые различными факторами к которым относятся объемы образования отходов, их структура, состав, условия образования, технологическая и аппаратурная оснащенность и др. Проблеме переработки этих отходов посвящено достаточное количество работ [7, 16-27, 29-33], где приведены описания различных технологий, материалов и изделий получаемых путем рециклинга пенополиуретанов. В своем большинстве эти методы основаны на химико-деструктивном способе переработки и их общим недостатком является необходимость переработки больших объемов отходов и сложность аппаратуры, которые необходимы для обеспечения экономической эффективности процессов. К сожалению,

достаточно часто при описании способов переработки не указывается точно, о каких полиуретанах идет речь, поэтому применение приведенной методики оказывается бесполезной с практической точки зрения.

Отходы полиуретанов можно разделить на три типа [16]. К первому типу относятся все линейные низкоплавкие полимеры с температурой плавления менее 200 °С и аналогичные им по строению полиуретаны с малой плотностью сшивки. *Второй тип* - высокоплавкие линейные полимеры, к третьему густо сетчатые, для синтеза которых используют исходные компоненты с функциональностью более двух. Соответственно и способы вторичной переработки можно разделить на общие, пригодные для всех типов, и специфические, применяемые только для отдельных видов полиуретанов. Отходы полимеров *первого типа* могут перерабатываться многократно, как термопласты. Поэтому проблем с их переработкой практически не существует. Регенерация отходов *второго типа*, как правило, основана на применении сильнополярных растворителей или частичной химической деструкции. Переработка отходов *третьего типа*, к которому в основном относятся полиуретаны, применяемые в обувной промышленности, основана чаще всего на их полной химической деструкции до исходных компонентов, которые в дальнейшем вновь используются для синтеза.

Далее в данной работе будут рассматриваться, в основном, лишь методы переработки, которые относятся к утилизации отходов обувных пенополиуретанов.

Регенерация пенополиуретановых отходов способом деструкции

В 1975-1980 годах в ряде стран были разработаны способы термического разложения отходов производства пенополиуретанов для повторного использования продуктов разложения в производстве полиуретанов. Совместное воздействие высоких температур (200-400 (С), растворителей, соединений с подвижными атомами водорода (пар, вода, амины, гликоли, карбоновые кислоты) в присутствии катализаторов – окисей или гидроокисей щелочных металлов или катализаторов реакций получения полиуретанов при-

водит к выделению полиэфирполиолов, полиаминов и т.д., которые непосредственно, или после дополнительной очистки и оксиалкинирования в чистом виде, или как добавка к полиолам применимы для реакций с полиизоцианатами [17].

Отходы микроячеистого полиуретана перерабатывали в начальные продукты синтеза в трехгорлой колбе на силиконовой бане с терморегулятором при температуре 160-200 °С и постоянном перемешивании. Продолжительность процесса от 0,5 до 5 часов. Массовая доля микроячеистого полиуретана в растворяющем агенте – 40% (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Переработка отходов микроячеистого полиуретана

| Растворяющий агент | t, °С | Полное цветовое различие |
|--------------------|-------|--------------------------|
| 1,4-бутандиол | 160 | 17,21 |
| | 180 | 16,74 |
| Активатор | 170 | 16,66 |
| | 180 | 23,12 |

Отходы микроячеистых полиуретановых подошв на основе полиэтиленгликольадипината, 1,4-бутандиола, триэтилен-

диамина, воды, ПАВ и изоцианатного полимера на основе дифенилметана - 4,4-диизоцианата и полиэтиленгликольадипината (содержание NCO-групп в преполимере - $19 \pm 0,5\%$) растворяли при температуре 190-200°С в полиэтиленбутиленгликольадипинате ($M_n = 2000$), являющимся, полимеросновой литевой композиции. Наилучшее соотношение олигодиола и отходов – 3-4:1. Полученный раствор имеет вязкость 40-70 Пз при температуре 40-50 °С. Легко дозируется и совмещается с литевой композицией.

Рассматривались возможности использования отходов полиуретана и изоцианатов в Болгарии. Проверена и доказана возможность применения отходов полиуретана в качестве добавки в невулканизированные каучуковые смеси при производстве подошв как ускорителей вулканизации. Использование отходов полиуретана посредством растворения их в полиоле с последующим взаимодействием и изоцианатами позволяет получать твёрдый пенополиуретан, обладающий тепло- и звукопоглощающими свойствами. Проверена возможность получения полиуретановых покрытий на дереве и металле путём растворения отходов в полиоле [18].

В Германии был разработан способ разложения отходов полиуретана

смесью воды и производственных пиридинонов под давлением при температуре выше 200 °С. Из образовавшейся жидкой смеси отгоняется водный раствор N-метил-2-пиридинон, который возвращается в цикл, а оставшаяся смесь простого олигодиола и аминсоединений используется для синтеза пенополиуретанов.

В целях упрощения процесса регенерации полиуретанов разработан способ неполного гидролиза отходов полиуретанов с предварительной обработкой их растворителями для ускорения гидролиза. В качестве растворителя применяют метеленхлорид,ДФМА и другие вещества, в которых набухает полиуретан. После двухчасового набухания измельченных отходов полиуретана их обрабатывают перегретым паром в автоклаве в течение 10-20 минут при температуре 155 °С и затем сушат при температуре 140 °С. В течение нескольких часов гидролизованной полиуретан смешивают на вальцах с диметром ТДИ и другими добавками и способом горячего прессования получают материал с хорошими физико-механическими свойствами.

Аналогичным образом отходы уретановых каучуков в виде раздробленных кусков обрабатывают растворителями (кетон, вторичный бутилацетат) в течение 3-х часов, получая хрупкий материал. После этого продукт измельчают до высокодисперсного состояния и вальцуют при усилиях сдвига, достаточного для повышения температуры свыше 50 °С. После обработки девулканизирующим агентом (водой, диолами или их смесью) при температуре от 50 до 138 °С и повышенном давлении получают однородный формуемый термопластичный материал с хорошими прочностными характеристиками, износостойкостью и теплостойкостью.

Фирмой «Дженерал Моторс» (США) разработан способ гидролитической деструкции отходов пенополиуретанов до жидких олигомерных полиолов и диаминов. Предварительно измельченные отходы прогревают в реакторе до температуры 200 °С, после прогрева их обрабатывают перегретым паром при температуре до 400 °С. Получаемые продукты разделяют. Выход олигомерного полиола составляет 55% от теоретического. Разработана пи-

лотная установка для исследования процесса высокотемпературного гидролиза. Нерешенными остаются вопросы оптимизации процессов выделения и очистки целевых продуктов, периодической чистки реактора и некоторые другие.

Фирмой «Форд Моторс» (США) предложен непрерывный способ гидролитической деструкции отходов пенополиуретанов до диаминов и жидких олигомерных продуктов. Измельченные отходы предварительно прогревают до температуры 200-340 °С, затем обрабатывают перегретым паром в реакторе при температуре 200-400 °С. Полученные газообразные и жидкие продукты затем разделяют.

Для упрощения технологии и сокращения времени регенерации отходов пенополиуретанов измельченные отходы можно обрабатывать растворителями, в качестве которых могут быть использованы, например, кетоны. Полученный раствор дополнительно обрабатывают озонородушной смесью, содержащей от 0,2 до 7 объемных процентов озона при температуре 20-30 °С. Полученные при озонировании отходов пенополиуретанов полиэфирные смолы могут быть использованы в качестве 15%-й добавки к основному полиэфирному продукту при получении соответствующих пенополиуретанов.

Однако все вышеуказанные технологические процессы химической деструкции пенополиуретанов имеют общий недостаток, который заключается в многоступенчатости процесса и, соответственно, его длительности. Кроме того, их применение возможно, скорее при изготовлении композиций на предприятии-изготовителе, чем на предприятии-потребителе при изготовлении обуви. Наиболее типичной в этом плане является схема процесса регенерации предлагаемая немецкой фирмой «REGRA RECYCLING», представленная на рис. 1.8.

Согласно этой технологии отходы пенополиуретанов измельчаются на дробилке ножевого типа и, далее, претерпевая частичную деструкцию в шнековом питателе, подаются в реактор, где растворяются в полиольном

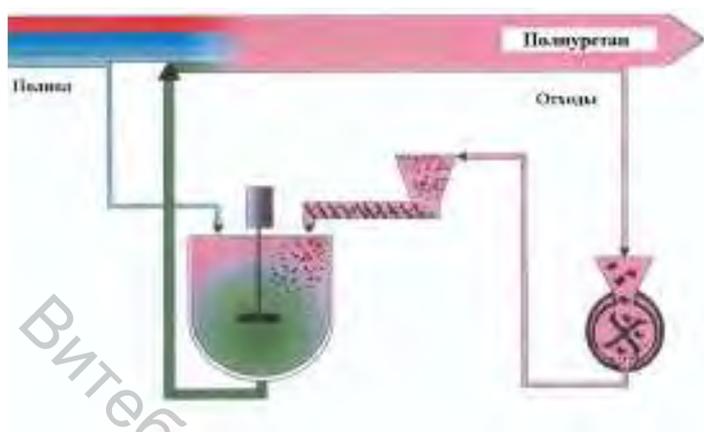


Рис. 1.8. Схема процесса регенерации пенополиуретановых отходов

компоненте, при интенсивном перемешивании. Полученный раствор заменяет соответствующий процент полиольного компонента при синтезе пенополиуретановой композиции. Данный метод переработки отличается той особенностью, что позволяет не только полностью

утилизировать отходы пенополиуретанов, но и значительно экономить исходное сырье, удешевляя тем самым продукцию. Но, к сожалению, применение подобных технологий на территориях бывшего СССР (по крайней мере, по литературным публикациям) обнаружить не удалось. Связано это, очевидно, со следующими проблемами возникающими при попытках внедрения подобных разработок, которые будут изложены ниже. Во-первых, синтез пенополиуретана, несмотря на кажущуюся простоту, определяется множеством разнообразных факторов, как то: нарушение стабильности дозировки компонентов, недостаточная гомогенность их смешения и несинхронность поступления в смесительную головку, недостаточность удаления воздуха из формы, нарушение термостабильности прессформы и др. Поэтому введение дополнительного фактора влияющего на качество изделия, воспринимается технологами без энтузиазма. Малейшие же нарушения техпроцесса и образующийся при этом брак заставляет приостанавливать исследования и отказываться от применения отходов. Во-вторых, уже неоднократно упоминавшаяся, сложность аппаратуры, применение растворителей, необходимость их улавливания и последующего рециклинга, делает подобную схему переработки экономически эффективной при утилизации отходов не менее 60-70 тонн в год. Прошедшее же разукрупнение предприятий и наблюдающуюся в настоящее время сохранение этой тенденции привели к тому, что отходы,

образующиеся на каждом из небольших предприятий, составляют объемы не более 15-20 тонн в год.

Регенерация пенополиуретановых отходов с помощью диспергирования

Недостатком деструктивных методов регенерации полимерных (в том числе и пенополиуретановых) отходов, кроме сложного аппаратного оформления процесса является его многоступенчатость и длительность. Более технологичным, с этой точки зрения является диспергирование полимерных материалов с добавкой полученных частиц в исходную полимерную композицию. Данный метод, правда, наиболее часто используется при переработке термопластичных материалов, однако имеется информация о применении механо-диспергированных отходов при производстве микроячеистых полиуретановых подошв [19]. Переработка осуществлялась следующим образом. Вначале отходы пенополиуретана измельчали до частиц с размерами не более 500 мкм. Далее полученный порошок вводили в полиольный компонент и через 24 часа использовали для синтеза пенополиуретана на литьевой машине фирмы «Пави-747» (Италия). Введение порошка отходов подошвенного пенополиуретана особенно резко сказывается на показателе удлинения в момент разрыва, а условная прочность как показано на рисунке 1.9 при небольшом содержании порошка мало изменяется.

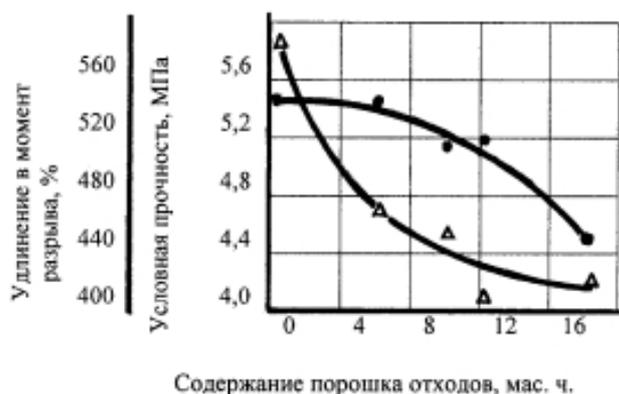


Рис. 1.9. Влияние процентного содержания отходов на физико-механические свойства пенополиуретана

Подошвы, содержащие до 8 мас. ч. порошкообразных отходов производства микроячеистых полиуретановых подошв, соответствуют техническим условиям на данный вид изделий, причем допустимое содержание отходов зависит от величины показателей физико-механических

свойств исходного микроячеистого полиуретана. Данный метод переработки в общем то мало отличается от переработки методом деструкции, за исключением его относительной простоты, однако требует более высокодисперсных отходов, что вызывает необходимость применения криогенного метода измельчения. Очевидно именно эта причина, наравне с недостатками описанными при применении деструктивных методов, объясняет недостаточное использование разработки.

В США разработан способ переработки отходов производства эластичного пенополиуретана. Отходы производства, составляющие до 15% объёма производства, измельчают при криогенной температуре и вводят в полимерный компонент исходной полиуретановой композиции (вязкость полиола 1000-6000 сПз, примерно 1-6 Па·с). Вспенивание проводят непрерывным способом. Несмотря на высокую стоимость криогенного измельчения, технология, по данным фирмы, обеспечивает снижение себестоимости получаемого материала на 3,5% без ухудшения показателей физико-механических свойств.

Уже упоминавшаяся немецкая фирма «REGRA RECYCLING» предлагает свой вариант промышленной переработки отходов с использованием продукта рециклинга в обувном производстве. Переработка заключается в двухстадийном измельчении отходов литья подошв до частиц определенного размера, их смешивании с исходными компонентами пенополиуретановой композиции и формировании необходимых изделий, преимущественно листовой формы. В результате получается износостойкий, теплоизоляционный, виброгасящий комбинированный материал с плотностью от 0,35 до 0,45 г/см³. Основное использование материала – в качестве изделия типа вкладыш в каблучную часть подошвы. Применение подобного вкладыша позволяет, во-первых, улучшить условия литья подошв, за счет более равномерной толщины материала; во-вторых, происходит значительная экономия материала полиуретановой композиции, за счет уменьшения объема впрыска на величину объема вкладыша, который может достигать 20% объема подошвы.

При изготовлении пластин меньшей толщины, их используют для получения простилок в ортопедическую обувь. На рис. 1.10 показаны фотографии обуви с использованием вкладыша и простилки изготовленных из отходов пенополиуретанов.



Рис. 1.10. Использование деталей обуви из отходов пенополиуретана в виде вкладыша и простилки

Регенерация пенополиуретановых отходов термомеханическим методом

Результатом большинства технологических процессов переработки пенополиуретановых отходов является изготовление изделий различного технического назначения. Вообще основной этап изготовления любого нового материала пригодного для использования при производстве обуви, заключается в преобразовании бесформенных материалов (отходов) в твердое тело, которому присущи свойства перерабатываемого материала. Преобразование осуществляется путем создания новых связей между частями материала. Эти связи могут образовываться как на молекулярном, так и на макроскопическом уровне. Взаимодействие между частями материала могут иметь диффузионный характер или быть результатом простого механического процесса смешивания, и приобретаются они материалом в процессе термического воздействия. Иными словами, суть термомеханического метода переработки отходов заключается в разрушении исходного материала, которыми в данном случае являются отходы пенополиуретанов, и преобразовании его в новый композиционный материал. Особенностью указанных продуктов и результатов переработки является то, что преобразованный материал, чаще всего, имеет свойства отличные от свойств, присущих первоначальному сырью, т.е. пенополиуретановым композициям, а точнее приобретает свойства термо-

пластичного материала, пригодного к переработке на стандартном литьевом оборудовании. При образовании полиуретанов, как известно, особое значение имеет способность изоцианатов вступать в какие-либо реакции с соединениями, содержащими активные атомы водорода. При этом происходит ряд вторичных реакций, например, образование аллофанатов и биуретов. Синтезируемые на предприятии Synthesewerk Schwzheide (Германия) [20] пенополиуретаны, на основе простых полиэфиров, отличаются менее разветвленным строением цепей макромолекул. Цепи макромолекул могут смещаться относительно друг друга в значительной степени. При плотности структурирования $M = 4000-7000$ структурирование происходит главным образом по аллофанатным и биуретовым группам. Именно по этой причине отходы пенополиуретанов необходимо подвергать такому технологическому процессу, который полностью изменит молекулярную структуру и обеспечит повторное использование этих отходов.

Основная цель при создании такого технологического процесса состоит в том, чтобы получить термопластичный материал, который можно было бы без дополнительной обработки использовать в обувной промышленности. Такой технологический процесс сводится к следующим основным операциям:

- измельчение отходов;
- термомеханическая деструкция, дегазация, гомогенизация;
- гранулирование регенерата.

Отходы пенополиуретанового производства размельчаются с помощью режущего гранулятора (тип GC 300/400), аналогичного тому, который применяется при переработке термопластов. Отходы пенополиуретана перерабатываются в грануляторе в мелкую крошку, размеры частиц которой определяются размером отверстий выходного сита гранулятора. Наиболее оптимальными с точки зрения дальнейшей переработки и производительности гранулятора, по мнению разработчиков, являются размеры частиц до $7 \times 7 \times 7$ мм. Производительность гранулятора при этом достигает 100 кг/ч и более.

Тепло, выделяемое в процессе гранулирования отходов необходимо отводить, охлаждая корпус гранулятора.

Гранулированные отходы поступают далее на основную технологическую операцию, где в результате термической обработки происходит переход эластомера в термопластичное состояние. Термическая деструкция аллофатных и биуретовых групп вызывает сокращение числа связей между отдельными молекулами, исчезает трехмерная структура с образованием более простой - линейной. При этом на макромолекулах сохраняются короткоцепные аллофатные и биуретовые группы. Одновременно происходит разрушение самого эластомера, выделяются оксид и диоксид углерода, амины. При проведении термической обработки очень важно контролировать все параметры процесса, особенно температуру. Слишком высокая температура может привести к неконтролируемому, чрезмерному разрушению полиуретана, что отражается на качестве конечного продукта.

Процесс термической обработки или, как он назван авторами, *процесс линеизации* структуры пенополиуретана проводится в двухшнековом экструдере типа E2-125. Газообразные продукты выделяются через специальное устройство. Весь процесс термической обработки гранулированных отходов разделяется на несколько стадий, каждая из которых протекает в определенных сегментах экструдера.

После попадания в экструдер гранулированные отходы вначале уплотняются, пористая структура исчезает под действием механического сжатия, отходы начинают нагреваться за счет внешнего тепла, подводимого через стенки корпуса, либо за счет тепла, образующегося при трении. При наличии достаточного количества тепла начинается процесс термомеханической деструкции пенополиуретана. Выделяющиеся при реакции газы, испаряющаяся вода, воздух, содержащиеся в гранулированных отходах, выделяются из расплава в дегазационной зоне шнеков. После прохождения зоны гомогенизации расплав выходит из экструдера.

Из экструдера расплав поступает на специальный гранулятор, в котором процесс гранулирования происходит под водой. Применение такого типа гранулятора обусловлено некоторыми свойствами расплава регенерата пенополиуретана, например, его высокой клейкостью, повышенной адгезией к стенкам оборудования, плохой теплопроводностью. Благодаря разрезанию прутков регенерата в относительно холодной воде отдельные гранулы не склеиваются между собой. Гранулированный регенерат далее подвергается сушке. В процессе сушки он проходит через несколько установок: водоотделитель, сеточную центрифугу, пневматическое транспортное устройство и циклон. На выходе из циклона установлена дозировочная и упаковочная машина. Высушенный гранулят термопластичного полиуретана, имеющий размеры частиц 3 x 5 мм, упаковывается в полиэтиленовые мешки и подается на литьевые автоматы.

Степень термической деструкции исходного пенополиуретана отражается на физико-механических и химических показателях полученного регенерата. Наибольший интерес с этой точки зрения представляют температурные области плавления и разрушения регенерата. Зная эти области, можно достаточно точно задавать технологические параметры при переработке этого гранулята. Проведенные измерения показали, что как область расплава, так и область разрушения термопластичного регенерата полиуретана имеют относительно большой температурный интервал. Так, например, область плавления находится в пределах 160-185 °С. Как правило, регенерат, полученный из отходов лакированного пенополиуретана, расплавляется при меньшей температуре, чем регенерат, изготовленный из нелакированного пенополиуретана. Область плавления не имеет четких границ; уже при температуре 125 °С отмечаются первые изменения на термограммах. Однако полностью регенерат расплавляется в интервале 165-190 °С, а при температурах 190-200 °С на кривых отмечается резкое изменение их хода, свидетельствующее о начале термического разрушения. Если при переработке температура превышает более 230 °С, начинается интенсивное разрушение регене-

рата. Результатом этого могут быть загрязнение машин, снижение качества изделий, наличие специфического запаха.

Ниже представлены некоторые физико-механические свойства регенерата пенополиуретана, изготавливаемого в Германии в 80^х годах под торговой маркой «Kombi-PUR» (см. табл. 1.4). Испытания проводились в соответствии с действующим в то время стандартом TGL 36005.

Таблица 1.4 - Физико-механические свойства регенерата «Kombi-PUR»

| Показатели | Значения |
|---|----------|
| - предел прочности при растяжении, МПа | 5,0 |
| - удлинение при разрыве, % | 300 |
| - сопротивление надрыву, Н/м | 25000 |
| - стойкость к трению, мм ³ | 250 |
| - твердость по Шору | 90±5 |
| - стойкость к многократному изгибу при -20 °С, циклов | 100000 |

Регенерат «Kombi-PUR»

можно использовать практически без каких-либо модифицирующих добавок для изготовления различных изделий. Однако введение различных вспомогательных

веществ, мягчителей, красителей, порообразователей, смазок и стабилизаторов позволяет изменять первоначальные свойства регенерата в нужном направлении.

Для переработки регенерата «Kombi-PUR» пригодны обычные шприц-машины и экструдеры, используемые при переработке термопластов. Перед переработкой регенерат следует просушить в течение минимум 12 ч при температуре 80 °С. Как и другие термопластичные материалы, регенерат чувствителен к чрезмерным термическим нагрузкам.

Получаемый в условиях промышленного производства регенерат применялся для изготовления подошв и подметок для специальной спортивной обуви (футбольные ботинки, легкоатлетическая обувь), изготовление литой, детской обуви, фликов для наборных каблуков, подносков для балетных туфель, некоторых технических деталей, в частности, деталей для насосов.

В результате исследований, проведенных в период 1975-1985 годов во ВНИИПИК, МТИЛП, УкрНИИКП и на Киевском заводе искусственных кож "Вулкан" было разработано несколько способов переработки отходов полиуретановых подошв в детали низа обуви. Так, например, был разработан

способ переработки отходов методом прессования с охлаждением. В качестве основного сырья для изготовления набоечных пластин, набоек, формованных деталей низа обуви используют отходы производства микрочаеистых полиуретановых подошв в виде выпрессовки, литниковых отходов, несортовой продукции и др. Технологический процесс производства деталей низа обуви из полиуретановых отходов представлен на рис. 1.11.



Рис. 1.11. Технологический процесс производства деталей низа обуви из полиуретановых отходов прессованием

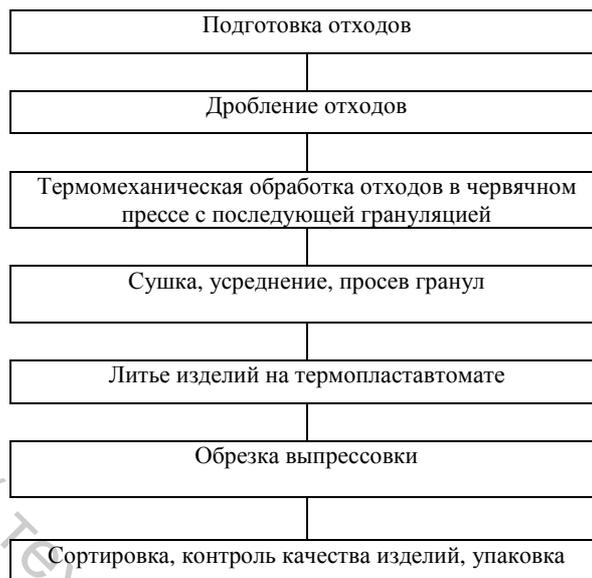


Рис. 1.12. Технологический процесс производства деталей низа обуви из полиуретановых отходов литьем под давлением

Полученный гранулят затем сушат и усредняют. Литье изделий из гранул вторичного полиуретана осуществляют на термопластавтоматах типа Д-3132-250 или Д-3134-500П.

Авторами разработки отмечается [22], что после окончания работы или останова термопластавтомата (более 20 мин) необходимо удалить из цилиндра пластикации перегретую массу полиуретана, так как вследствие длительного воздействия высоких температур происходит интенсивная деструкция полимера и резкое снижение прочностных показателей изделий. Физико-механические показатели свойств изделий из отходов микрочаеистых полиуретановых подошв, получаемых литьем под давлением приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 - Физико-механические свойства изделий из отходов ПУ

| Показатели | Значения |
|---|----------|
| Плотность, г/см ³ | 1,3 |
| Условная прочность, МПа | 5,0 |
| Относительное удлинение, % | 300 |
| Твердость по ТМ-2, усл. ед | 75-90 |
| Сопротивление многократному изгибу, тыс.циклов | Более 10 |
| Прочность склеивания с тканью, Н/м | 0,27 |
| Сопротивление истиранию, см ³ /кВт·ч | 600 |

Как видно из приведенных данных, прочностные свойства изделий, полученных из отходов микроячеистых полиуретанов литьем на термопластавтоматах, несколько уступают изделиям, получаемым методом прессования с охлаждением, однако по ряду пока-

зателей превосходят свойства резины стиронип аналогичного назначения.

Снижение показателей физико-механических свойств изделий, полученных литьем под давлением и экструзией, объясняется интенсификацией процессов термоокислительной деструкции при наложении механических (сдвиговых) усилий. Для сохранения показателей физико-механических свойств литых или экструдированных изделий на уровне показателей исходного полимера в композицию на 100 мас. ч. отходов вводят антиоксиданты (типа онгростаба 2246) в количестве 0,3-1,0 мас. ч. Для улучшения технологичности предложено вводить стабилизатор в виде 10%-ной маточной смеси с отходами.

В продолжение описанных технологических процессов проводились дальнейшие исследования поведения получаемого гранулята, из отходов микроячеистых полиуретановых подошв, с целью определения возможности использования для изготовления деталей низа обуви [23]. Характер исследованной термомеханической кривой, показал, что полученный по приведенным технологиям гранулированный полуфабрикат представляет собой термопластичный материал пригодный для переработки при температуре 130-150 °С на литьевом и прессовом оборудовании. Изучение комплекса физико-механических свойств (см. табл. 1.6) переработанных полиэфируретановых отходов свидетельствует о том, что материал технологичен и обладает удовлетворительными прочностными и эксплуатационными свойствами.

Таблица 1.6. - Физико-механические свойства изделий из полиэфируретановых отходов

| Наименование показателей | Рецептура | | | Резина (ОСТ 17-226-73) |
|---|-----------|-------|-------|---------------------------|
| | I | II | III | |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 11,9 | 10,9 | 15,7 | Не менее 6,2 |
| Удлинение, %: | | | | |
| относительное | 600 | 458 | 488 | Не менее 260 |
| остаточное | 100 | 69 | 77 | Не более 50 |
| Сопротивление истиранию, см ³ /(кВт·ч) | 250 | 225 | 165 | Не более 750 |
| Сопротивление раздиру, кНм | 67,6 | 68,8 | 71,4 | - |
| Плотность, г/см ³ | 1,21 | 1,25 | 1,21 | Не более 1,2 |
| Усадка, % | - | 2,52 | 0,9 | - |
| Твердость по ТМ-2, усл. ед. | 80-82 | 74-76 | 80-84 | 75-85 |
| Набухание в воде в течение 5 сут., % | 0 | 0 | 0 | - |
| Индекс расплава, г/10 мин | 1,15 | 1,79 | 0,74 | - |

Также было экспериментально установлено, что отходы пенополиуретанов без добавок каких-либо модификаторов могут многократно подвергаться переработке литьем под давлением без ухудшения их физико-механических свойств [24]. Полученные данные показаны в табл. 1.7, где видно, что отходы пенополиуретана в чистом виде обладают высокими прочностными показателями, уплотнение структуры в результате кратности переработки повышает твердость и снижает истираемость материала, что обеспечивает хорошие эксплуатационные свойства компактных изделий из отходов полиуретанов.

Таблица 1.7 – Изменение физико-механических показателей и технологических свойств отходов полиуретанов при их многократной переработке на литьевой машине

| Наименование показателя | Кратность переработки | | | |
|---|-----------------------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Предел прочности при разрыве, МПа | 12,5 | 13,2 | 13,1 | 17,0 |
| Относительное удлинение, % | 608 | 630 | 620 | 610 |
| Остаточное удлинение, % | 84 | 77 | 75 | 67 |
| Твердость по ТМ-2, усл. ед. | 74-80 | 76-80 | 78-80 | 80-82 |
| Истираемость, см ³ /(кВт·ч) | 134 | 122 | 101 | 95 |
| Индекс расплава, г/10 мин (при 160° С, груз 50 Н) | 0,27 | 0,125 | 0,10 | 0,092 |

Однако для сменных набоек использование отходов полиуретанов в чистом виде ограничивается из-за недостаточной их твердости (жесткости). С целью устранения этого недостатка отходы модифицировали другими высокомолекулярными вторичными и первичными материалами. В качестве модификаторов испытаны термопласты, ПВХ пластикаты разной твердости, сополимеры стирола, этилена с винилацетатом и др. В табл. 1.8 приведены физико-механические показатели литевых полиуретановых композиций с различным содержанием модификатора – сополимера винилхлорида с винилацетатом (вторичное сырье). Проведенные исследования дают основание считать, что с увеличением содержания модификатора достигается требуемая твердость полиуретанового пластиката, но при этом наблюдается снижение эксплуатационных показателей. Поэтому только в тех случаях, когда конструктивные особенности набоек требуют использования литевых композиций с повышенным показателем твердости, целесообразно использование в композиции из полиуретановых отходов модификатора в количестве до 30%.

Таблица 1.8 – Физико-механические показатели литевых набоечных композиций с разным содержанием модификатора

| Наименование показателя | Вторичный капрон | ПУ композиции с содержанием модификатора, % | | | |
|--|------------------|---|-------|-------|-------|
| | | 0 | 10 | 20 | 30 |
| Твердость по ТМ-2, усл. ед. | 96-98 | 80-82 | 84-86 | 88-92 | 94-96 |
| Плотность, г/см ³ | 1,06 | 1,17 | 1,18 | 1,20 | 1,21 |
| Истираемость, см ³ /(кВт·ч) | 458 | 108 | 153 | 165 | 210 |
| Коэффициент трения по асфальту | 0,11 | 0,52 | 0,46 | 0,42 | 0,35 |
| | | 0,10 | 0,44 | 0,37 | 0,34 |

Кроме описанных попыток модифицирования получаемого термопластичного материала из отходов пенополиуретанов, проводились исследования по модификации с помощью различных полимерных добавок [25]. В результате промышленного внедрения на Киевском производственном объединении «Полимер» использовались материалы ДИ-60 для литья набоек на основе вторичных пенополиуретанов в смеси с отходами сополимера винил-

хлорида и винилацетата. Также использовались полимерные добавки (АБС-пластик, низкоплавкий полиамид) и минеральные дисперсные наполнители (аэросил в чистом виде и обработанный аминами; метилвинилаэросил; каолин модифицированный, глиноземный кремнезем). Добавки вводили в количестве от 10 до 30 мас. ч. на 100 мас. ч. полиуретановых отходов. Содержание наполнителя определяли по технологичности композиционного материала, характеризуемой показателем текучести расплава. Композиции получены гомогенизацией ингредиентов смеси на лабораторных вальцах при температуре 120-130 °С в течение 0,5 ч. Показатели технологических эксплуатационных свойств материалов определяли на стандартных образцах (см. табл. 1.9), изготовленных методом литья под давлением на термопластавтомате марки Д-3328.

Таблица 1.9 - Физико-механические свойства модифицированных материалов из отходов ПУ

| Показатель | Композиционные материалы на основе вторичных полиуретанов с содержанием | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|-------------------------------|-----------------|------------------|--|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| | Без до- бавки | Низко- плавкий полиамид | АБС- пластик | Аэро- сил-175 | Аэросил, модифи- цирован- ный амином | Метил- винил- аэросил | Каолин модифи- цирован- ный | Глино- земный кремне- зем |
| | | 30 | 30 | 20 | 10 | 10 | 20 | 5 |
| Прочность при разрыве, МПа | 16,8 | 17,5 | 20,1 | 15,9 | 11 | 17,4 | 13,2 | 11,5 |
| Удлинение, % | | | | | | | | |
| относительное | 450 | 244 | 358 | 557 | 553 | 347 | 307 | 355 |
| остаточное | 52 | 72 | 38 | 111 | 96 | 27 | 25 | 48 |
| Твердость по Шору, усл. ед. | 82-83 | 91-93 | 91-92 | 90-94 | 89 | 86 | 84-86 | 85 |
| Истираемость, м ³ /ТДж | 18,8 | 16,5 | 45,8 | 67 | 83,4 | 24,8 | 76,4 | 78,5 |
| Коэффициент трения по асфальту | | | | | | | | |
| мокрому | 0,5 | 0,41 | 0,49 | 0,49 | 0,43 | 0,48 | 0,39 | 0,55 |
| сухому | 0,58 | 0,4 | 0,44 | 0,4 | 0,42 | 0,48 | 0,4 | 0,4 |

Физико-механические характеристики композиционных наполненных материалов в большей степени зависят от прочности адгезионной связи полимера и наполнителя. Поэтому поверхностная обработка метилвинилаэросила, в результате которой заменяется природа взаимодействия на границе раздела фаз, приводит к некоторому увеличению прочностных свойств. При этом на-

блюдается улучшение упруго-эластических характеристик материала, выражающееся в снижении показателя относительного остаточного удлинения по сравнению с исходным полиуретаном. При этом процесс наполнения вторичного полиуретана добавками различной природы и степени дисперсности повсеместно сопровождался увеличением твердости материала.

Вызывает интерес разработанная западногерманской фирмой «ЛИМ Шутехнологии» технология переработки пенополиуретановых отходов в изделия, которые можно вторично применять в процессе изготовления. Пенополиуретановые отходы, согласно предлагаемой схеме, представленной на рис. 1.13, должны проходить через два этапа измельчения (нормальное и сверхтонкое измельчение) до пульверизации. Технология требует использования специального оборудования с использованием жидкого азота для получения ультрадисперсного порошка. Дело в том, что проведенные эксперименты показали, что чем мельче зерна, тем лучше физические параметры конечного изделия. После измельчения материал перерабатывается в специально сконструированных прессах под нагревом и давлением, и превращаются в плиты разного размера (см. рис. 1.14).

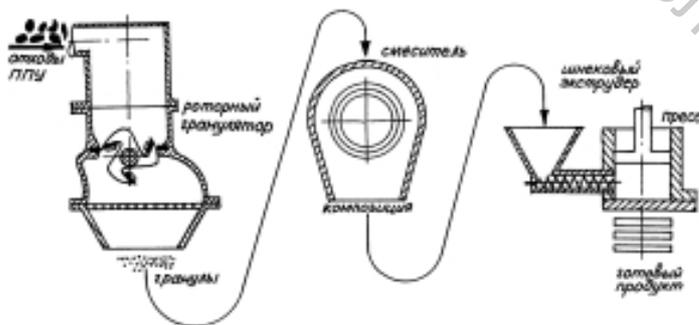


Рис. 1.13. Схема переработки пенополиуретановых отходов



Рис. 1.14. Образцы получаемых материалов

Переработанные материалы применяются в широком диапазоне от заполнителей каблучков до подошвенных материалов, обладающих следующими физико-механическими свойствами:

плотность – $1,0 \text{ г/см}^3$ (ДИН 53420)

прочность на разрыв – 45 кН/м (ДИН 53515)

износ, потеря веса (мг) - 60 мг (ДИН 53516).

Более десяти лет на Бобруйской фабрике индпошива (в настоящее время предприятие «Славутич») работает установка по переработке отходов пенополиуретанов. Изготовлена установка на базе червячного экструдера, который путем модернизации переделан в литьевой агрегат периодического действия. Специальная конструкция шнека и некоторые технологические приемы позволяют осуществить совмещение процессов термомеханической деструкции, гомогенизации, пластикации и литья в одном производственном цикле. В результате, при относительно небольших габаритах оборудования, переработка отходов термопластичный материал осуществляется в процессе перемещения материала вдоль винтового канала шнека в течение 3-5 мин, после чего следует заполнение литьевой формы методом интрузии. Отличительной особенностью данного метода, по сравнению с рассматриваемыми выше является проведение операции пластикации и впрыска, которые в данном случае совмещены во времени, а заполнение объема литьевой прессформы осуществляется вращающимся и неподвижным в осевом направлении шнеком. Скорость инжекции материала при интрузии меньше скорости инжекции при обычных способах литья под давлением, но общая длительность процесса литья не увеличивается из-за частичного совпадения во времени отдельных операций процесса литья. Благодаря этим отличиям оказалось возможным литье, на данном оборудовании, не только мелких изделий типа набоечных пластин и профилактики, но и подошв. Повышенная стойкость получаемого материала к большинству органических растворителей позволяет применять обувь, изготавливаемую с применением отлитых подошв, в химических областях производства. В таблице 1.10 приведены физико-механические свойства набоечных пластин выпускаемых на сегодняшний день предприятием «Славутич» (г. Бобруйск).

Сотрудники Витебского государственного технологического университета занимаются проблемой переработки отходов пенополиуретанов более 15 лет. Основная часть работ основывалась на химическом методе рециклинга путем растворения измельченных отходов с использованием полученного

Таблица 1.10 - Физико-механические свойства набоечных пластин из отходов ПУ

| Показатели | Значения |
|---|----------|
| Плотность, г/см ³ | 1,53 |
| Твердость по Шору, у.е. | 81 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 3,17 |
| Относительное удлинение, % | 160 |
| Остаточное удлинение, % | 10 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | 3,6 |

раствора в качестве добавок к обувным клеям и аппретирующим составов. Подробнее об результатах этих исследований будет рассказано ниже, в гл. 2 данной монографии. Интерес к вопросу переработки отходов пенополиуретанов, возникший у научных сотрудников университета вполне понятен. В городе находится крупное обувное предприятие «Красный Октябрь», выпускающее обувь на пенополиуретановом низе. Кроме того, с 1995 года еще два предприятия (Совместное белорусско-германское «Белвест» и предприятие ООО «Предприятие МАРКО») также приступили к выпуску обуви на пенополиуретановом низе литьевого метода крепления. В результате объемы отходов пенополиуретанов резко возросли, что стало негативно сказываться на общей экологической обстановке.

В процессе совместной работы научных сотрудников университета и руководящего состава ООО «Предприятие МАРКО» была предложена технология переработки пенополиуретановых отходов и отходов верхнего кожевенного сырья в изделие «вкладыш на низ обуви» [26]. Указанная технология реализуется в соответствии со схемой представленной на рис.1.15 следующим образом.

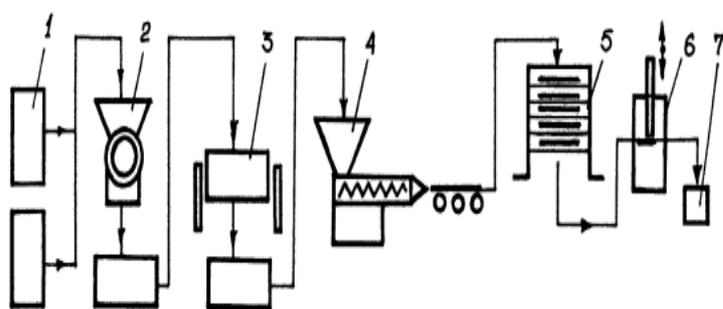


Рис. 1.15. Схема переработки пенополиуретановых и кожевенных отходов в изделия типа «вкладыш»

вого типа. Измельчение пенополиуретановых отходов, как показывает опыт работы, достаточно крупное (в пределах 7 x 7 x 7 мм), отходы же кожи желат-

Идущие в переработку отходы предварительно накапливаются в специальных ящиках 1, откуда поступают на операцию измельчения 2, осуществляемую на дробилке роторно-ноже-

тельно измельчать до более мелких размеров порядка 3 x 3 x 1 мм. Следующий далее этап смешивания отходов в определенной пропорции 3 предназначен для предварительного равномерного распределения компонентов, которые затем загружаются в загрузочный бункер шнекового экструдера 4. В корпусе экструдера, под воздействием тепла подводимого от электрических нагревателей и действия сил внутреннего трения, вызываемых вращающимся шнеком, происходит частичная деструкция пенополиуретановых отходов, их пластикация, смешивание с частицами кожи и последующее продавливание через формообразующую фильеру. Композиционный материал в виде ленты прямоугольного сечения попадает на роликовый транспортер, приемный лоток, отрезается оператором экструдера и укладывается на стеллаж 5, где в течение 20-24 часов происходит термостабилизация материала. Далее полученные полосы рубятся на вырубочном прессе 6 на изделия-вкладыши и укладываются в коробки 7. В процессе «жидкого формования» пенополиуретановых подошв, вкладыш размещается в пяточной части следа обуви. После заливки композиции и реакции образования полимера вкладыш оказывается внутри подошвы, окруженный со всех сторон пенополиуретановым материалом. Благодаря тому, что материал вкладыша и подошвы являются идентичными, достигается максимально возможная адгезия изделия, в результате, при испытаниях подошв с вкладышами, разрыв происходил чаще по материалу подошвы, а не по месту стыка. Использование вкладышей, кроме улучшения условий литья (объясняемое более равномерной толщиной полимера), дает значительный экономический эффект за счет уменьшения объема заливаемой пенополиуретановой композиции на величину объема вкладыша. При кажущихся небольших габаритах изделия (в пределах 20-30 см³) достигаемый экономический эффект позволяет окупить затраты на внедрение технологии и изготовление необходимого оборудования в течение 8-9 месяцев [27]. В связи с тем, что вкладыш не испытывает изгибающих, разрывных истирающих нагрузок определялись только физические свойства материала:

плотность - 0,95-1,01 г/см³

твердость по Шору - 95.

Простота технологического процесса, несложное в изготовлении оборудование обеспечили внедрение разработки на всех трех обувных предприятиях г. Витебска, осуществляющих выпуск обуви с пенополиуретановыми подошвами.

Однако, несмотря на значительную экономию пенополиуретановой композиции, объемы перерабатываемых отходов оказались незначительными, что вызвало необходимость продолжения дальнейшего проведения работ в указанном направлении. Анализ существующих вышеописанных методов переработки позволил ограничить поиск технологических процессов переработки отходов и остановиться на получении из них подошвенных материалов. Подобный выбор легко объясним. Дело в том, что затраты на приобретение подошвенных материалов (имеющих высокую удельную стоимость) составляют достаточно существенные величины и замена приобретаемых за рубежом материалов на материалы собственного производства даст ощутимый экономический эффект. Вообще, имеющийся опыт по разработке технологических процессов переработки обувных отходов, свидетельствует о том, что наибольший экономический эффект и заинтересованность в результатах разработки достигается в том случае, если получаемая продукция соответствует профилю предприятия и используется в технологическом процессе производства обуви в качестве сырья или деталей [28].

Сотрудники ООО «Предприятие МАРКО» взяв за аналог технологию переработки отходов литьевым методом осуществляют изготовление литых изделий на термопластавтоматах. Основные этапы технологического процесса следующие. Вначале производят измельчение отходов, далее их загружают в бункер литьевого термопластавтомата и в традиционном для данного оборудования режиме отливают изделия. Подобным путем получают набочечные материалы и изделия типа «профилактика», физико-механические свойства которых показаны в таблице 1.11.

Таблица 1.11 - Физико-механические изделия типа «профилактика» из отходов ПУ

| Показатели | Значения |
|---|----------|
| Плотность, г/см ³ | 1,58 |
| Твердость по Шору, у.е. | 85 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 3,97 |
| Относительное удлинение, % | 230 |
| Остаточное удлинение, % | 12 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | 3,6 |

Для снижения себестоимости процесса была разработана оригинальная конструкция прессформы, которая позволяет получать различные рельефные рисунки ходовой части путем замены соответствующих деталей. Как видно из приведенных свойств испытанных материалов, они вполне пригодны для изготовления не только получаемых изделий, но и подошв. Единственным недостатком, который влияет на качество литых изделий, остается вышеописанная малая термостабильность пенополиуретанового материала ввиду термомеханической деструкции, которая при нарушении цикла литья ведет к браку. Одновременно установлено, что использование вторичного материала (единожды уже прошедшего через деструкцию и пластикацию) повышает качество изделий, снижается содержание воздушных включений в материале и улучшается внешний вид отливок.

Научные сотрудники ВГТУ подошли к решению задачи получения из отходов подошвенного материала другим путем. За основу была взята схема получения листовых материалов получаемых на листовальных агрегатах [29], путем предварительной экструзии на шнековом экструдере и последующего окончательного формования материала в межвалковом зазоре листовальных вальцов. На рис. 1.16 показана схема технологического процесса изготовления подошв для домашней обуви.

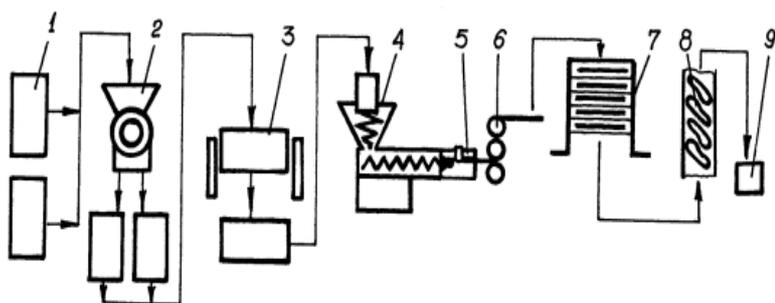


Рис. 1.16. Схема переработки пенополиуретановых отходов в подошвенный материал

Для снижения себестоимости процесса была разработана оригинальная конструкция прессформы, которая позволяет получать различные рельефные рисунки ходовой

Отходы пенополиуретана, предварительно рассортированные по цветовому составу и отходы вырубki следа подошв собираются в емкости 1, отдельно измельчаются на дробилках

роторно-ножевого типа 2. Размер получаемых гранул находится в пределах 5 x 5 x 5 мм. Далее измельченные отходы смешиваются в определенной пропорции 3, обеспечивающей безотходную переработку материала. Композиция засыпается в загрузочный бункер специально изготовленного шнекового экструдера оригинальной конструкции [30, 31] и дозируясь шнековым ворошителем подается в винтовой канал шнекового экструдера 4, где, претерпевая процесс термомеханической деструкции, отходы гомогенизируются, пластифицируются, приобретая термопластичные свойства и продавливаются через щелевую листовальную головку 5 в виде расплава. Попадая в межвалковый зазор гладильных валков 6 материал охлаждается и, благодаря тому, что на одном из валков выполнен рельеф, аналогичный рельефный рисунок негативно фиксируется на одной из сторон получаемой ленты. Разрезаемые на пластины длиной 1,5-2 м заготовки укладываются на стеллаж 7, где в течение 20-24 часов происходит их термостабилизация и окончательная полимеризация материала. После этого на вырубном прессе 8 вырубается подошвы необходимых размеров, которые упаковываются 9 и направляются в цех изготовления обуви клеевого метода крепления. Отходы вырубки, вместе с браком, образующемся при изготовлении пластин, направляются на измельчение.

Данная технология переработки отходов пенополиуретанов используется на ОАО «Красный Октябрь» с января 2000 года для изготовления подошв домашней обуви. Проведенные испытания физико-механических свойств получаемых подошв [32, 33], представленные в таблице 1.13, показали их полное соответствие требованиям, предъявляемым к подобным материалам. Для сравнения в этой же таблице приведены показатели кожеподобной резины «кожволон» традиционно применяемой для изготовления подобных изделий ранее. Как видно из сравнительного анализа свойства полученного материала по всем показателям превышают показатели «кожволона».

В процессе проведения поисковых работ была опробована возможность получения композиционного полимерного материала на основе отхо-

Таблица 1.12 - Сравнительные физико-механические свойства подошвенного материала из отходов ПУ и материала «кожволон»

| Показатели | Полученный материал | Материал «кожволон» |
|---|---------------------|---------------------|
| Плотность, г/см ³ | 1,53 | 0,95-1,15 |
| Твердость по Шору, у.е. | 81 | 75-78 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 3,17 | 6,5-9,4 |
| Относительное удлинение, % | 160 | 200-450 |
| Остаточное удлинение, % | 10 | 8-50 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | 3,6 | 3-3,9 |

дов пенополиуретанов путем их наполнения отходами стелечных картонов марки СЦМ [34]. Свойства получаемых композиций в зависимости от процентного содержания отходов картонов приведены в таблице 1.13. Следует отметить, что технологический процесс изготовления подобных материалов ничем не отличается от вышеописанного, за исключением того, что на стадии № 2 (см. рис. 1.16) добавляется еще один компонент. Как видно из таблицы введение отходов стелечных картонов резко ухудшает такие эксплуатационные показатели, как предел прочности при растяжении, удлинение при разрыве и сопротивление многократному изгибу, что делает невозможным использование полученных материалов для изготовления подошв. Однако настолько же улучшаются показатели сопротивления истиранию, твердости и клеящей способности, столь важные для набоечных материалов. Результат подобного эксперимента открывает широкие возможности по целенаправленному конструированию наполненных композиционных материалов в соответствии с необходимыми для тех или иных целей свойствами.

Таблица 1.13 - Физико-механические свойства материалов из отходов ПУ и картонов СЦМ

| № п/п | Процент отходов картонов | Плотность, г/см ³ | Предел прочности при растяжении, МПа | Удлинение при разрыве, % | Остаточное удлинение, % | Твердость, у.е. | Сопротивление истиранию, Дж/мм ² | Клеящая способность, Н/мм ² | Сопротивление многократному изгибу, килоциклы |
|-------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------|---|--|---|
| 1 | 0 | 1,20 | 7,2 | 200 | 8,0 | 72 | 2,7 | 27 | 15 |
| 2 | 10 | 1,19 | 6,1 | 117 | 3,8 | 75 | 2,7 | 31 | 15 |
| 3 | 15 | 1,18 | 5,6 | 54 | 3,3 | 75 | 3,0 | 33 | 15 |
| 4 | 20 | 1,18 | 5,4 | 52 | 3,0 | 81 | 4,5 | 30 | 14 |
| 5 | 30 | 1,17 | 5,2 | 46 | 2,5 | 87 | 5,5 | 44 | 12 |

Интересные результаты дало введение в пенополиуретановую композицию порообразователя ЧХЗ, применяемого для получения микропористых резин. Учитывая тот факт, что в пенополиуретане сразу содержится достаточно большое количество закрытых пор, которые вызывают пористость получаемых изделий, то эта пористость значительно увеличивается. В результате плотность экструдированного материала приближается к плотности микропористого пенополиуретана. Изменяются и другие физико-механические свойства (см. табл. 1.14), в частности уменьшается твердость материала, при одновременном увеличении прочности при растяжении и сопротивления многократному изгибу. Тем самым область применения подобных материалов сдвигается в сторону подошвенных и стелечных материалов.

Таблица 1.14 - Физико-механические свойства набоечных пластин из отходов ПУ с порообразователем ЧХЗ

| Показатели | Значения |
|---|----------|
| Плотность, г/см ³ | 1,02 |
| Твердость по Шору, у.е. | 63 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 5,31 |
| Относительное удлинение, % | 362 |
| Остаточное удлинение, % | 23 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | 2,3 |

Необходимо еще раз подчер-

кнуть, что все вышеприведенные технологии переработки, разработанные сотрудниками ВГТУ, ООО «Предприятие МАРКО» и Бобруй-

ского предприятия «Славутич» касаются пенополиуретанов на базе композиций изготавливаемых германской фирмой «Bayer». Возможно особенности синтезируемых композиций и определяют легкость деструктурирующих реакций, позволяющих осуществить процесс пластикации в течение короткого времени на простом оборудовании. Однако все эти технологии имеют один общий недостаток (который, правда в определенных изделиях может быть оценен как достоинство), заключающийся в пористости получаемых материалов. Объяснение следует искать в структуре отходов, которые, как уже подчеркивалось, имеют микропористое строение преимущественно закрытых пор, и особенностях экструзионного и литьевого оборудования. Дело в том, что при вращении шнека в корпусе литьевого или экструзионного агрегата происходит предварительное уплотнение, деструкция и пластикация мате-

риала. Все эти процессы происходят в разных частях шнека, типовая конструкция которого представлена на рис. 1.17.

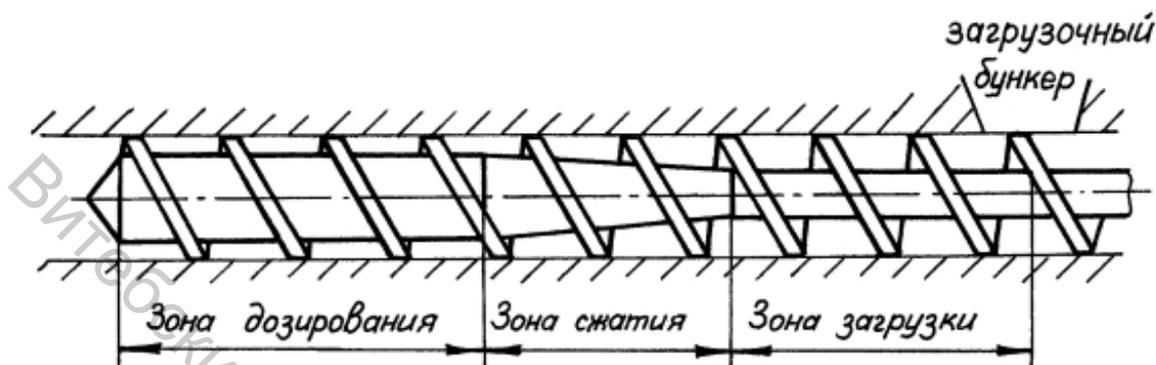


Рис. 1.17. Шнек общего значения

В пределах зоны загрузки и зоны сжатия, в которых и происходят указанные процессы, возможно удаление продуктов распада реакций деструктирования пенополиуретана и газообразных включений через загрузочный бункер. В зоне же дозирования, когда материал находится в состоянии расплава, однако процесс деструкции продолжает протекать, удаление продуктов распада уже невозможно. Происходит насыщение расплава газообразными включениями, которые частично удаляются в процессе выхода экструдата из фильеры, но которые оказываются внутри изделия при литьевом способе переработки.

Поэтому, очевидно, для получения монолитной газонасыщенной структуры и требуется многократная переработка или использование специальных экструзионных машин, оснащенных зонами дегазации. Моделирование процесса экструзии с дегазирующим узлом, путем предварительного получения на экспериментальном экструдере, оснащённом шнеком общего назначения, экструдата в виде расплава, обеспечивающего свободный выход газов, его охлаждения, последующего измельчения и повторного экструдирования полученных гранул, показало следующее. В пределах двух-четырёхкратной переработки идет изменение свойств полученного материала в сторону улучшения литьевых характеристик полимера. Плотность возрастает в процессе двух-трехкратной переработки, что объяснимо процессом происходящей дегазации расплава и уплотнением структуры материала. Да-

лее, последующие переработки влияния на плотность не оказывают, однако при большем количестве переработки (более пяти-шести) начинается ухудшение физико-механических показателей, которое, скорее всего, связано с автокаталитической деструкцией, объясняемой низкой термостабильностью материала. Данные о кратности процесса переработки получаемых материалов показаны в таблице 1.15.

Сотрудниками ВГТУ также проводились эксперименты по разработке технологического процесса получения из отходов пенополиуретана гранулированного термопластичного материала, пригодного для переработки методом литья на термопластавтоматах. В данном случае исследования проводились в отношении пенополиуретановой композиции на базе простых полиэфиров производства фирмы «MUNTSMAN» (Германия). Процесс переработки показан на рис. 1.18 и включает в себя следующие этапы. Первый стандартный этап сортировки 1 должен проводиться более тщательно с целью разделения по группам отходов в виде литников, брака и отдельного сбора облоя. Дело в том, что процесс измельчения 2 должен обеспечить равномерную размерность измельченных частиц. Если для отходов литников и брака достаточно измельчение до размера частиц 3 x 3 x 3 мм, то измельчение облоя должно осуществляться до размера частиц не более 1 x 1 x 1 мм. Объясняется это тем, что по своему строению облой представляет собой практически монолитную структуру, в то время как литники и брак имеют интегральную структуру, присущую изделиям из пенополиуретанов. Проводимые исследования показали, что при общности материала температура первоначальной деструкции этих групп отходов отличается в пределах 25-40 °С. Т.е. в то время, когда монолитные отходы в виде облоя еще не начали деструктировать, отходы в виде пористого материала начинают претерпевать процесс разложения. Снижение температуры процесса приводит к тому, что в материале остаются частицы, не перешедшие в термопластичное состояние. Поэтому, чтобы избежать подобных негативных явлений процесс переработки разных групп одного и того же материала следует проводить отдельно.

В дальнейшем, после гранулирования материалы можно смешивать, поскольку после процесса пластикации температура плавления выравнивается. Однако необходимо следить, чтобы не происходило перемешивание гранулята разной цветовой гаммы, поскольку температура плавления, например гранулята белого цвета почти на 20 °С выше температуры плавления гранулята черного. Это при том, что пенополиуретановая композиция произведена одной фирмой производителем и параметры процесса жидкого формования практически не отличаются. Такое существенное отличие объясняется, очевидно, добавками красителей, которые оказывают влияние на теплофизические свойства.

Таблица 1.15 - Физико-механические свойства материала из отходов ПУ в зависимости от кратности переработки

| Показатели | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Плотность, г/см ³ | 1,35 | 1,41 | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,50 | 1,49 | 1,48 |
| Твердость по Шору, у.е. | 71 | 73 | 74 | 74 | 74 | 74 | 73 | 73 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 6,78 | 6,81 | 6,87 | 6,89 | 6,92 | 6,81 | 6,76 | 6,60 |
| Относительное удлинение, % | 340 | 360 | 370 | 375 | 370 | 365 | 355 | 340 |
| Остаточное удлинение, % | 20 | 22 | 25 | 27 | 24 | 21 | 18 | 8 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | 4,1 | 4,5 | 5,1 | 5,2 | 5,2 | 5,2 | 5,1 | 5,0 |

Таблица 1.16 - Физико-механические свойства подошвенных пластин из отходов ПУ

| Показатели | Значения |
|---|----------|
| Плотность, г/см ³ | 1,50 |
| Твердость по Шору, у.е. | 85 |
| Предел прочности при растяжении, МПа | 6,9 |
| Относительное удлинение, % | 400 |
| Остаточное удлинение, % | 30 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | 5,3 |

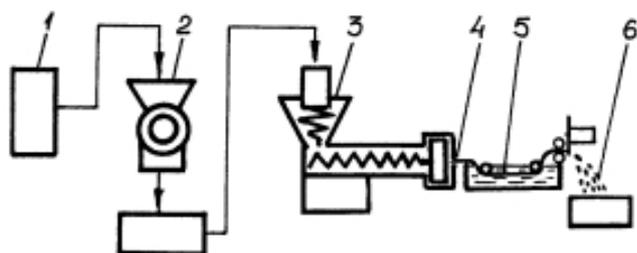


Рис. 1.18. Схема переработки пенополиуретановых отходов в гранулированный термопластичный материал

После измельчения отходы подвергались переработке на шнеково-дисковом грануляторе 3 с получением шнуров в процессе продавливания материала через фильеры 4, их охлаждении 5 и

резки на гранулы 6 размером 3 x 5 мм. Процесс дегазации обеспечиваемый специальной конструкцией шнека и свойствами дискового экструдера позволяют получать монолитный материал, который хорошо перерабатывается на литьевых термопластавтоматах.

Таблица 1.17 - Физико-механические свойства материалов из отходов ПУ, полученных различными методами

| Производители | Композиция КОМБИ-PUR | Композиция ВНИИПИК МТИЛП Киевский завод ИК «Вулкан» | Киевский завод ИК «Вулкан» | Композиция ЛИМ Шутехнологи | Бобруйская фабрика «Славутич» | ООО «Предприятие МАРКО» | УО «ВГТУ» ОАО «Красный Октябрь» г.Витебск | УО «ВГТУ» |
|--|----------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|---|---------------------|
| | Германия | | | Германия | | г. Витебск | | г. Витебск |
| Условия получения | Литье из гранулята | Прессование | Литье под давлением | Прессование | Литье интрузия | Литье под давлением | Экструзия и прокатка | Литье под давлением |
| Плотность, г/см ³ | - | 1,19 | 1,30 | 1,00 | 1,53 | 1,58 | 1,50 | 1,50 |
| Твердость по Шору, у.е. | 90 | 85 | 75-90 | - | 81 | 85 | 74 | 85 |
| Предел прочности при разрыве, МПа | 5,00 | - | 5,00 | 45 (кН/м) | 3,17 | 3,97 | 6,87 | 6,90 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 300 | 840 | 300 | - | 160 | 230 | 377 | 400 |
| Остаточное удлинение, % | - | 80 | - | - | 10 | 12 | 29 | 30 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | - | 40 (см ³ /кВт ч) | 60 (см ³ /кВт ч) | 60 (см ³ /кВт ч) | 3,6 | 3,6 | 5,1 | 5,3 |
| Сопротивление надрыву, кН/м | 25 | 60 | - | - | - | - | - | - |
| Сопротивление многократному изгибу, килоцикл | 100 | 50 | 10 | - | - | - | 100 | 100 |

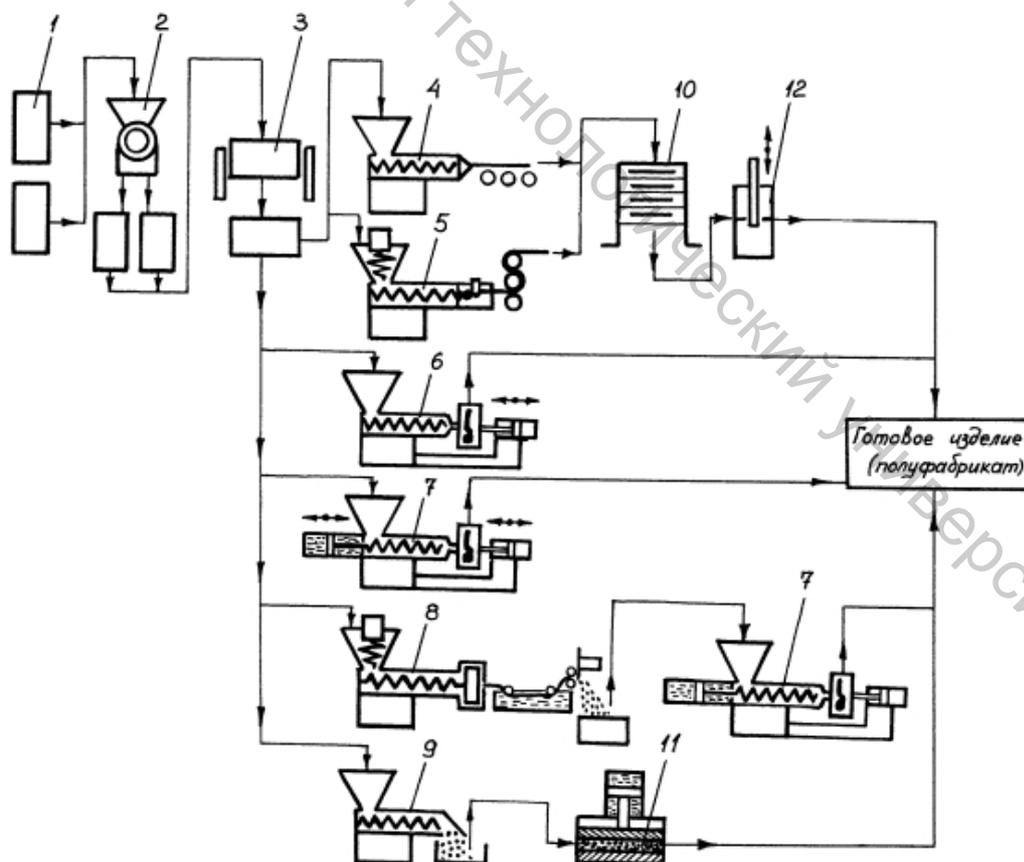


Рис.1.19. Обобщенная схема процесса переработки пенополиуретановых отходов

Получаемые изделия в виде подошвенных пластин (см. таблицу 1.16) были подвергнуты испытаниям, которые подтвердили правильность выбора метода переработки. Изделия, полученные подобным методом, имеют наиболее высокую плотность, высококачественный внешний вид и высокие эксплуатационные свойства.

Несмотря на мелкие технологические отличия процессов переработки пенополиуретановых отходов, явно просматриваются общие этапы тех или иных операций и сходное аппаратное оформление. Это относится к полному единообразию этапа измельчения, выбору всеми исследователями одного типа измельчителя (имеется ввиду измельчитель роторно-ножевого типа). Много общего и в дальнейшем процессе переработки, поскольку большинством используется именно шнековое оборудование, наиболее широко раскрывающее свои возможности по диспергированию, гомогенизации, пластикации, позволяющее осуществлять процесс деструкции в одном аппарате.

Интересно то, что при разных условиях, не всегда указанных производителями полиуретановой композиции, разном оборудовании, свойства получаемых композиций достаточно сходны. Это хорошо видно из таблицы 1.18, где сведены воедино все описанные материалы, получаемые по различным технологиям. На рис. 1.19 изображена общая схема процесса переработки пенополиуретановых отходов в обувные материалы, которая показывает, что выбор того или иного направления должен определяться на конкретном предприятии исходя из имеющихся материальных, финансовых возможностей и наличествующего аппаратного оформления. На схеме цифрами обозначены следующие этапы процесса переработки: 1 – сбор, сортировка, сушка; 2 – измельчение; 3 – смешивание; 4 – экструзия профиля; 5 – прокатка пластин (полосы); 6 – интрузия; 7 – литье под давлением; 8 – гранулирование; 9 – термосмешивание; 10 – вылеживание полуфабрикатов; 11 – прессование; 12 – вырубка.

Исходя из сходности описанных процессов переработки отходов пенополиуретанов, учитывая имеющийся опыт в разработке технологий рециклинга обувных отходов авторы предлагают краткое описание конструктив-

ных схем оборудования для измельчения и экструдирования, которые могут использоваться для осуществления процессов рециклинга и получения пошвенных материалов.

1.3. Оборудование для переработки отходов пенополиуретанов

Для того чтобы обеспечить любой дальнейший процесс переработки необходимо привести отходы в состояние однородности размеров и формы, которое достигается процессом измельчения. Ниже будет приведено краткое описание различного оборудования применяемого для этих целей. Хотя опыт и практика показывают, что почти всегда приоритет остается за измельчителями ножевого типа, традиционно применяемых для этих целей, тем не менее иные методы измельчения приводятся по следующим причинам. Во-первых, неисключено, что на предприятии уже имеется какое-либо измельчающее оборудование, которое возможно применить для первоначальной переработки отходов. Во-вторых, в отходы пенополиуретана возможна добавка иных отходов обувного производства в качестве наполнителей. В последнем случае для их измельчения применяются иные типы оборудования, которые часто оказывается более предпочтительным.

Необходимо заметить, что по характеру образования пенополиуретановые отходы относятся к производственным отходам, которые при надлежащем уровне организации производства проходят первоначальную обработку на месте образования. Имеется ввиду сортировка по цвету, недопущение попадания или удаление инородных тел (особенно это касается металлических частиц) и соответствующее складирование в специально отведенных местах.

Оборудование для измельчения обувных отходов

В настоящее время в различных отраслях промышленности разработаны и успешно применяются на практике различные типы оборудования для измельчения. Вообще процесс измельчения не является прерогативой технологии переработки отходов. Скорее наоборот, применение того или иного

оборудования для измельчения было заимствовано из технологических процессов подготовительного производства. В данной главе сделан обзор основных конструкций оборудования для измельчения, которые применяются в подготовительном производстве изделий из пластических масс. Выбор данного производства объясняется сходностью перерабатываемых материалов и технологии рециклинга образующихся отходов.

Из всех материалов подвергаемых измельчению (имеются ввиду отходы) можно выделить две основных группы: полимерные материалы и их композиции, которые должны быть измельчены для их повторного использования и наполнители, используемые как компоненты композиционных материалов. По физическому состоянию измельчаемые материалы охватывают большую область – от волокнистых до высокоэластичных. Широкий и гранулометрический ассортимент перерабатываемых материалов, хотя чаще всего это межлекальные и межшаблонные мостики листовых материалов, литники, облой, сливы, брак и пыль образующаяся после фрезерования уреза подошвы или двоения материалов. Этим объясняется разнообразие применяемого оборудования для проведения процессов измельчения с точки зрения наибольшей эффективности указанного процесса.

В процессах измельчения любых твердых тел, при которых под действием внешних сил тело делится на части с образованием новых поверхностей, важнейшими характеристиками измельчаемого материала являются форма и размер частиц. В практике широко распространено измерение частиц диаметром d минимального круглого отверстия, через которое может пройти частица (при ситовом анализе) [35].

Материалы можно измельчать раздавливанием, ударом, раскалыванием или срезом и истиранием. Однако в большинстве типов оборудования для измельчения эти процессы накладываются, неизбежно сопутствуют один другому. Выбор конкретного метода измельчения определяется рядом факторов, основными из которых являются физико-механические свойства измельчаемого материала, размеры и форма частиц до и после измельчения,

требуемая производительность, окружающие условия, требования компоновки с оборудованием технологического процесса и др. Характеристика оборудования, наиболее часто применяемое в практике, приведена в табл. 1.18 [36].

Таблица 1.18 – Оборудование для измельчения

| Тип оборудования | Вид измельчающего действия | Размеры частиц материала, мм | | Производительность, т/ч | Расход энергии продукта МДж |
|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------------|-----------------------------|
| | | на входе | на выходе | | |
| Валковые дробилки с гладкими валками | сжатие | толщина 6-70 длина не ограничена | 6-16 | 3-150 | 2,6-3,96 |
| Валковые дробилки с рифлеными валками | сдвиг удар истирание | толщина 70-400 длина не ограничена | 50-100 | 5-1000 | 0,54-1,33 |
| Ножевые дробилки | сдвиг удар истирание | толщина до 200 длина не ограничена | 1-15 | 0,02-3 | 187-555 |
| Стержневые | истирание (удар) | 12-25 | 0,5-0,7 | 3-120 | 1,33-10,6 |
| Шаровые мельницы | истирание удар | 0,6-25 | 0,075-0,8 | 0,5-75 | 26-54 |
| Роторные дробилки | удар | 2-250 | 0,35-3 | 0,2-600 | 1,33-26 |
| Молотковые дробилки | удар истирание | 0,8-1000 | 0,045-50 | 0,05-400 | 2,6-530 |
| Истирающе-раздавливающие измельчители | истирание | 10-25 | 0,075-0,9 | 0,2-5 | 40-530 |
| Струйные мельницы | удар истирание | 0,15-15 | 0,001-0,03 | 0,1-10 | - |

Первых два типа оборудования могут выполнять лишь подготовленную функцию измельчения до размеров удобных к загрузке на другие типы оборудования. Учитывая тот факт, что отходы обувного производства имеют небольшие начальные габариты, применение большинства из подобного оборудования вряд ли целесообразно. Тем более, что установки громоздки, материалоемки и сложны в обслуживании и изготовлении.

Наиболее распространенным оборудованием, применяемым практически на всех предприятиях, связанных с переработкой термопластических масс, являются **ножевые дробилки**. На рис. 1.20 показано устройство ноже-

вой дробилки. Измельчаемый материал порционно загружается в бункер 1, откуда подает в корпус 2 ножевой дробилки. Материал измельчается в основном за счет среза ножами: неподвижными 3, закрепленными в корпусе 2, и подвижными 4, установленными на вращающемся роторе 5. Измельченный до требуемого размера материал проходит через сито 6, установленное в нижней части дробилки, и через выводной патрубок 7 выгружается из дробилки в приемную емкость или с помощью шнековых питателей и пневмотранспортера подается на переработку.

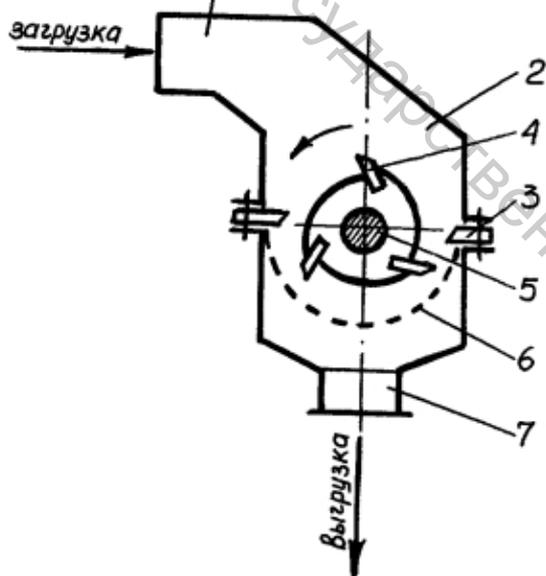


Рис. 1.20. Схема ножевой дробилки (измельчителя)

из дробилки через сетку, расположенную в нижней части измельчительной камеры и занимающую 35-50% ее цилиндрической поверхности. Размеры отверстий – от 1 до 15 мм, в зависимости от размеров дробилки. Размер ячеей сетки и определяет гранулометрический состав измельчаемого материала.

Стержневые и шаровые мельницы представляют собой емкость (цилиндрической или конической формы), частично заполненную измельчающими телами (стержнями, шарами) и измельчаемым материалом и вращающуюся вокруг горизонтальной оси. При вращении емкости (барабана) измельчающие тела поднимаются по стенке барабана самопроизвольно или специальными устройствами, расположенными на внутренней поверхности

Форма и размеры загрузочного бункера определяются характером загружаемого материала. Обычно загрузку выполняют сверху, в редких случаях тангенциально к окружности вращения ножей. Питание дробилки материалом может происходить автоматически под действием массы измельченных частей при установке дробилок у перерабатывающего оборудования. Наиболее широко применяют ручную загрузку. Измельченный материал выгружается

барабана, а затем падают на измельчаемый материал. Материал измельчается за счет удара измельчающих тел и истирания.

На рис. 1.21 показана схема мельницы непрерывного действия, представляющая собой барабан 1, укрепленный в опорах 2, приводимый во вращение от электропривода 3 через зубчатую передачу 4 и снабженный полыми цапфами, через которые загружается и выгружается материал. Внутри барабана находятся измельчающие тела 5, а на боковой поверхности имеется смотровое окно 6.

При центральной разгрузке и сухом измельчении продукт выводится под действием собственной силы тяжести или потока воздуха через одну из цапф; при мокром измельчении удаление измельченного продукта в виде суспензии происходит свободным сливом через полую цапфу. Барабанные мельницы выдают измельченный материал с заданным наибольшим размером, благодаря чему отпадает необходимость последующей классификации. Они относительно компактны. Основные недостатки таких конструкций – частая забивка сит и низкая производительность на единицу объема. Кроме того, в силу характера процесса измельчения, применяют барабанные мельницы в основном для измельчения хрупких материалов, а также материалов, чувствительных к повышенным температурам.

Структура же обувных отходов характерна высокой эластичностью, наличием волокнистых и нетканых компонентов, хорошо выдерживающих ударные и истирающие нагрузки. Поэтому применение подобного типа оборудования должно быть оправдано особыми свойствами перерабатываемого материала.

Молотковые и роторные дробилки также относятся к оборудованию ударного действия и применяются для измельчения как мягких, так и твердых материалов за счет удара шарнирно подвешенными на вращающемся роторе молотками (молотковые дробилки) или жестко закрепленными билами (роторные дробилки). Кроме того, дробление происходит также от удара частиц материала о специальные отбойные плиты и истирания материала

на колосниковой решетке; при этом измельчаемый материал может быть сухим или увлажненным, подогретым или охлажденным. Высокое качество измельчения обеспечивается при равномерной подаче материала.

Однороторные молотковые дробилки (рис. 1.22) состоят из ротора 1 с шарнирно подвешенными молотками 2, вращающимися в корпусе 3, который

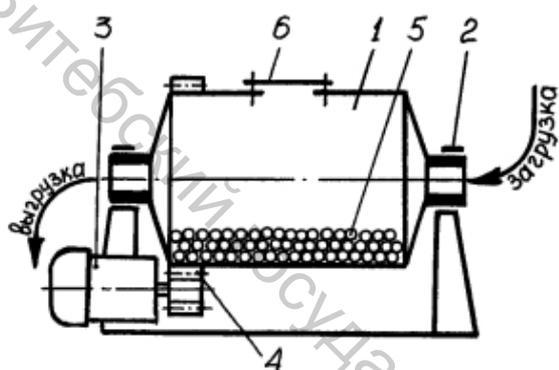


Рис. 1.21. Схема шаровой мельницы непрерывного действия

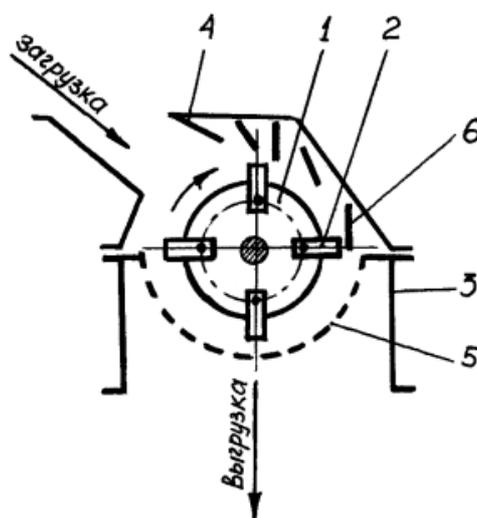


Рис. 1.22. Схема однороторной молотковой дробилки

имеет загрузочный патрубок 4 и колосниковую решетку 5 на выходе. Материал измельчается от удара молотками 2 и удара летящих частиц материала об отбойные плиты 6. Ввод материала и установку отбойных плит выполняют таким образом, чтобы обеспечить такой удар, при котором достигается наибольший эффект измельчения. После достижения заданных размеров частиц материал выводится из зоны измельчения через колосниковую решетку.

По принципиальной схеме роторные дробилки аналогичны молотковым и состоят из корпуса 1 (рис. 1.23) с загрузочными окнами, установленными внутри корпуса отбойными, подпружиненными плитами 2 и колосниковой решеткой 3 (наличие которой не обязательно), и вращающимися внутри корпуса ротора 4 с установленными на нем билами 5. Процесс дробления аналогичен процессу измельчения в молотковых дробилках. Как в молотковых, так и роторных дробилках процесс измельчения в основном характеризуется хрупким механизмом разрушения, которое может быть интенсифицировано увеличением скорости при ударе, а также снижением температуры

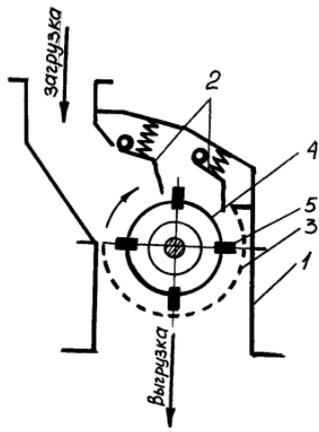


Рис. 1.23. Схема роторной дробилки

измельчаемого материала. По этой причине применение роторных и молотковых дробилок (так же как и шаровые мельницы) для измельчения - отходов обувных материалов достаточно проблематично. Повышенный шум, сопровождающий процесс измельчения, так же накладывает ограничения на использование указанного типа дробилок.

Струйные мельницы, принцип действия которых основан на измельчении материалов за счет трения и истирания частиц при их движении в высокоскоростном потоке внутри камеры измельчения, обычно применяют после предварительного измельчения на другом оборудовании, когда требуется достижение сверхтонкого помола. Поскольку предлагаемые методы переработки обувных отходов не требуют достижения подобного гранулометрического состава, использование струйных мельниц может быть оправдано лишь в том случае, если они уже имеются на предприятии. Не рекомендуется

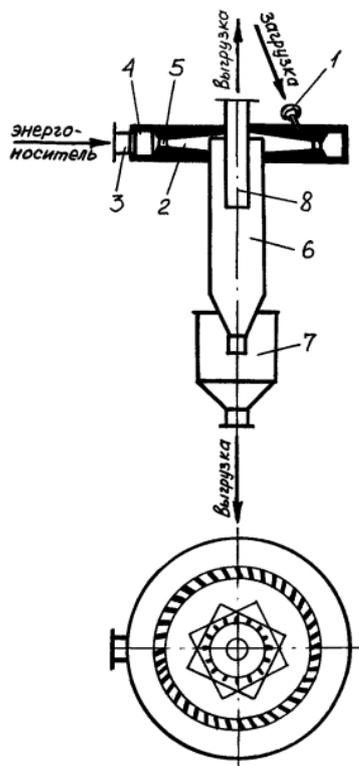


Рис. 1.24. Схема струйной мельницы с горизонтально расположенной камерой

их специальное приобретение или изготовление, поскольку все равно для предварительного измельчения требуется специальное оборудование. Принципиальная схема струйной мельницы показана на рис. 1.24. Предварительно измельченный материал через штуцер питания 1 подается в камеру измельчения 2. Материал подается через окна на периферии по касательной к внутренней поверхности камеры. Одновременно в камеру через штуцер 3 подачи энергоносителя, распределительное кольцо 4 и сопла 5 поступает под давлением газ или пар. Благодаря соответствующему

расположению сопел внутри камеры происходит пересечение струй и движение подхваченного ими измельчаемого материала по концентрическим окружностям. Измельчение происходит за счет соударения частиц, двигающихся с большой скоростью, с частицами, циркулирующими в тонком слое около стенки камеры с меньшей скоростью. Частицы большого размера под действием центробежных сил отбрасываются к периферии и подвергаются дальнейшему измельчению. Частицы меньших размеров увлекаются газовым потоком к центру камеры, и после прохождения сепаратора 6, в котором отделяются более крупные частицы, собирающиеся в сборнике 7 через выводной патрубок 8, подаются на отделение тонкой фракции в мокром мешочном фильтре или водяном скруббере.

Все вышеописанное оборудование обладает различными достоинствами и недостатками, однако при наличии подобных установок на предприятии вопрос их применения должен решаться однозначно. В том случае, если для внедрения технологии рециклинга необходимо приобретение или изготовление специального оборудования, то исходя из личного опыта и описания реализованных технологических процессов, наиболее оптимальной является конструкция измельчителя ножевого типа. Объясняется это следующими причинами, изложенными ниже.

Во-первых, универсальность по характеру перерабатываемых материалов, возможно измельчение практически всех отходов образующихся при производстве обуви. При изготовлении низа обуви из термопластичных материалов типа ТЭП и ПВХ-пластикатов ножевые измельчители входят в комплект поставки оборудования наряду с литьевыми машинами. Рекомендуемая добавка в пределах 10-15% к общему объему литьевой композиции [37]. Измельчители этого типа используются для предварительного измельчения отходов древесины и картона [38]. Широко применяются ножевые измельчители и для получения резиновой крошки (в том числе и из пористых резин) в процессах получения регенерата [39]. Поэтому, остановив свой выбор на измельчителе ножевого типа можно быть уверенным, что на нем в той

или иной степени удастся измельчить любые отходы, оказавшиеся на обувном предприятии. Применение же других типов измельчителей будет, возможно, и более эффективно, но только для ограниченного ассортимента материалов.

Во-вторых, конструкция ножевого измельчителя является достаточно простой и нематериалоемкой, что определяет и простоту в эксплуатационном обслуживании оборудования. Этот же критерий напрямую влияет и на стоимость изготовления, которая оказывается в несколько раз меньше чем стоимость иного измельчающего оборудования. Кроме того, если имеется цех по ремонту и обслуживанию оборудования функционирующего на предприятии, или хотя бы минимум станочного парка, то изготовить ножевой измельчитель не представляет особых сложностей.

Как будет показано ниже, для переработки отходов пенополиуретанов оптимальным является размер частиц в пределах 3-8 мм по усредненному диаметру, который при измельчении на ножевых измельчителях достигается достаточно легко. Хотя следует стремиться к достижению наибольшей степени дисперсности получаемых частиц, поскольку, таким образом, возможно получение максимальной поверхности материала, что способствует ускорению процесса протекания как химических реакций, так и реакций основанных на термическом процессе деструкции. Традиционно для получения высокодисперсных частиц используют метод криогенного измельчения, при котором в зону резания подается жидкий азот [40]. Однако криогенное измельчение, несмотря на свои положительные стороны, имеет существенные недостатки, которые заключаются в том, что, во-первых, большой расход хладагента сводит на нет эффект от снижения энергозатрат; во-вторых, сложности возникающие при получении порошков с дисперсностью выше чем 0,2 мм; в-третьих, производительность процесса, как правило, невелика и составляет несколько килограмм в час. Преимущества криогенного способа измельчения объясняется тем, что наименьшая энергия затрачиваемая на измельчение соответствует хрупкому характеру разрушения материала. Прове-

денные исследования зависимости работы разрушения от температуры [41] в широком интервале скоростей для различных полимеров показали, что имеется два минимума работы разрушения. Первый, как уже упоминалось выше, находится в области отрицательных температур. Второй минимум лежит в области положительных температур (80-100 °С) и (в соответствии с термофлуктуационной теорией) характеризует снижение прочности вследствие разрушения межмолекулярных связей физической природы. Наличие этого минимума является обоснованием возможности измельчения и при положительных температурах. В результате исследований было установлено, что оптимальным для достижения высокодисперсного измельчения оптимальный интервал скоростей лежит в пределах 20-30 м/с.

Однако, работа измельчителей в подобном скоростном режиме чревата созданием некоторых проблем, заключающихся в необходимости проведения ряда мероприятий направленных на снижение уровня шумового давления. Дело в том, что оптимальная окружная скорость роторов измельчителей находится в пределах 9-16 м/с. Увеличение частоты вращения ротора приводит к смещению максимального уровня в сторону высоких частот, где допустимый уровень ниже, чем на низких частотах. Одним из возможных выходов, является применение «прозрачных» для воздуха роторов, которые способствуют снижению уровня шума. Внешний вид такого ротора показан на рис. 1.25, где цифрами обозначены : 1 – ножи; 2 – роторная звезда; 3 – установочный винт; 4 – фиксирующий винт.

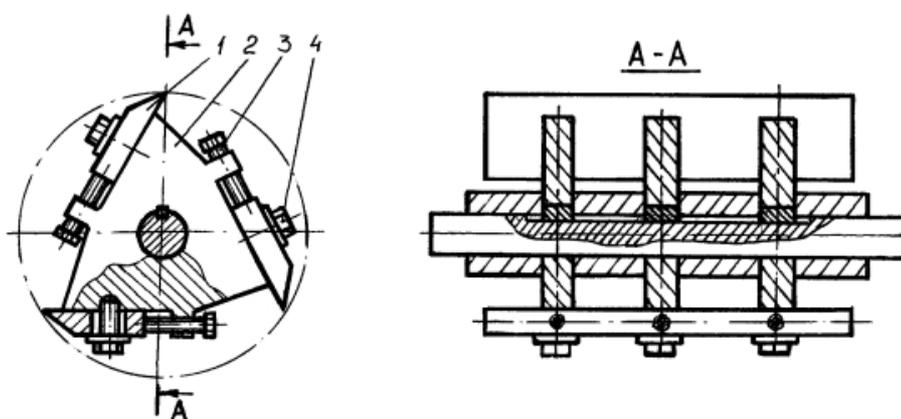


Рис. 1.25. Ротор с тангенциально установленными ножами

Вообще основной источник шума ножевых измельчителей – камера измельчения, поэтому правильное расположение и оптимальная форма рабочих органов измельчителя снижают уровень шума. Материал должен быстро захватываться ротором и поступать в зазор между подвижными и неподвижными ножами. Конструкция ротора должна быть такой, чтобы измельчаемый материал не отбрасывался на стенки бункера. Наклонное или ступенчатое расположение ножей ротора так же существенно снижает уровень шума. Велико влияние и толщины стенок и материала из которого они сделаны. Изоляционное действие стенок является функцией массы единицы поверхности. Например, при увеличении толщины стенки вдвое при прочих равных условиях уровень шума уменьшается на 6 дБА. Чугунные стенки изолируют шум больше чем стальные. Основные пути уменьшения шума: тщательная балансировка вращающихся частей, придание жесткости шумоизлучающим пластинам, соединение деталей через эластичные резинометаллические прокладки, установка измельчителя на виброопоры, присоединение трубопроводов через эластичные фланцы.

Если этих мероприятий по устранению источников шума недостаточно, то принимают меры по изоляции этих источников, которые более подробно описаны в специальной литературе [35].

В конце же данной главы следует еще раз подчеркнуть, что ножевые измельчители, по мнению авторов, являются наиболее оптимальным оборудованием для осуществления процесса предварительной переработки отходов пенополиуретанов, а так же иных отходов обувного производства. Основанием для подобного заключения является достаточная дисперсность частиц для осуществления следующих этапов переработки и все вышеописанные преимущества указанные выше.

Оборудование для термомеханической деструкции и пластикации отходов обувных пенополиуретанов

В отличие от многообразия видов оборудования применяемого на подготовительной стадии переработки – измельчении отходов, способ термомеханической деструкции наиболее оптимально реализуется на шнековых экструдерах или смесителях. Объяснение этому следует искать в широте факторов, воздействие которых обеспечивается применением данного типа оборудования.

Экструзионные машины способны обеспечить качественное диспергирование и гомогенизацию перерабатываемого продукта, возможность протекания реакции деструкции без доступа воздуха, а в случае необходимости и удаление продуктов разложения. Кроме того, обеспечивается непрерывность процесса переработки и возможность легкой воспроизводимости результатов экспериментов. Процесс экструзии полимеров, в настоящее время, исследован достаточно полно, расчет экструзионных машин и формующих головок также приведен в большом количестве работ [36, 42-47], поэтому, чтобы не дублировать специальную информацию, описание конструкции экструдера приводится кратко, для информирования читателей не знакомых с подобным типом оборудования.

Экструзия – процесс формирования изделия продавливанием расплава полимерного материала через формующее отверстие мундштука. Пластические массы в процессе экструзии, не претерпевая химических изменений, последовательно переходят сначала из твердого состояния (гранулы или порошок) в расплав, а затем вновь в твердое состояние – после выхода из мундштука.

Здесь сразу необходимо сделать оговорку - при переработке отходов пенополиуретанов процесс несколько усложняется за счет дополнительного процесса деструкции, предшествующей переходу материала из твердого состояния в расплав. Более того, деструкция материала происходит в той или иной степени в течение всей термической обработки и прекращается только

после охлаждения ниже определенной температуры. К сожалению, процесс деструкции на экструзионных машинах практически не изучен, а при анализе экспериментальных и литературных данных выявляется много несоответствий, часто противоречащих друг другу. Объясняется это, очевидно тем, что в описаниях технологий часто не указывается какого типа пенополиуретаны подвергались переработке, что затрудняет сравнительный анализ результатов. Поэтому далее будут приведены выявленные особенности и рекомендации по проектированию и применению готового оборудования, а описание принципиальных конструкций экструзионных машин приводится исходя из стандартного процесса переработки термопластичного материала.

Основными конструктивными элементами шнековых машин, как показано на рисунке 1.26, являются привод, состоящий из электродвигателя 14 и понижающего редуктора 1, бункер 4, подшипниковый узел 3, материальный цилиндр 8, шнек 6 и формующий инструмент 11. Все элементы машины

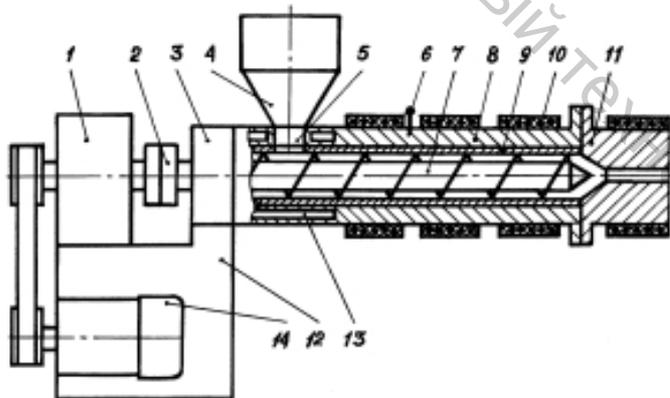


Рис. 1.26. Схема одношнекового экструдера

смонтированы на станине 12. Перерабатываемый материал поступает из бункера 4 через загрузочную воронку 5 в канал шнека 6. Шнек вращается в цилиндре 8, снабженной износостойкой гильзой 9. Привод шнека осуществляется от электродвигателя 14 через понижающий редуктор 1 и муфту 2. Осевое усилие, возникающее в процессе переработки и действующее на шнек, воспринимается упорным подшипниковым узлом 3. Цилиндр 8 нагревается до температуры переработки наружным нагревателем 10. Температура корпуса замеряется термопарами 7. Перерабатываемый материал при движении по винтовому каналу шнека нагревается, пластицируется и в виде расплава продавливается через формующий инструмент. Во избежание преждевременного плавления

начальный участок зоны загрузки охлаждается; для этого в рубашку 13 подается хладагент.

Шнек – это основной конструктивный элемент шнековых машин. Шнек должен транспортировать исходный материал от загрузочной воронки, пластицировать и равномерно без пульсаций подавать его в виде расплава к головке. Наиболее распространено деление шнека на три зоны – питания (загрузки), плавления (пластикации) и дозирования (выдавливания).

На рис. 1.27 представлен наиболее распространенный тип шнека – дозирующий шнек с короткой зоной плавления [43]. В зоне питания глубина

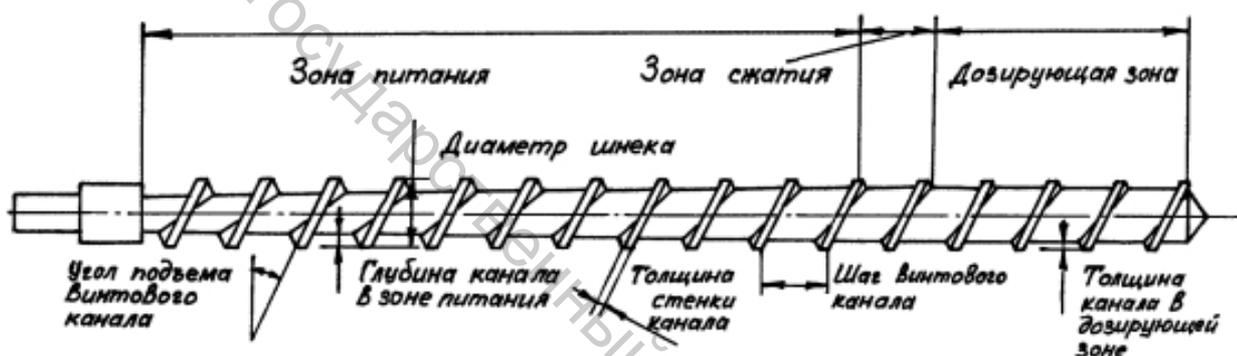


Рис. 1.27. Дозирующий шнек

канала шнека максимальна. Вообще глубина канала определяется исключительно прочностными характеристиками материала шнека, которые при эксплуатации подвергаются комплексному воздействию температуры, продуктов разложения перерабатываемого материала, абразивному воздействию случайных твердых частиц попавших в массу. Поэтому для изготовления шнеков необходимо применять легированные, стойкие к коррозии стали, упрочняемые дополнительной термообработкой. Наибольшее распространение получили шнеки изготовленные из стали марки 38ХМЮА и 40ХНМА, подвергаемые дополнительной термообработке [44].

В зоне питания происходит прием сыпучего материала, транспортирование и его частичное перемешивание. В зоне плавления глубина канала плавно уменьшается до глубины в зоне дозирования. По мере приближения к зоне дозирования для компенсации изменений объемной плотности при переходе полимера из твердого в расплавленное состояние, площадь попереч-

ного сечения винтового канала уменьшаются. Уменьшения площади поперечного сечения достигают за счет уменьшения высоты канала шнека или шага, либо уменьшением обоих параметров. Длина зоны дозирования колеблется в широких пределах и зависит от теплофизических свойств полимера, технологических параметров процесса переработки.

В зоне дозирования происходит гомогенизация расплава полимера, увеличение давления, обеспечивающего продавливание расплава через головку. Основными геометрическими параметрами шнеков являются степень сжатия, диаметр, длина нарезки, шаг, глубина винтового канала, число витков и толщина нарезки шнека.

Перемещение материала в экструдере от зоны питания до зоны дозирования происходит по спиральному винтовому каналу шнека относительно неподвижной поверхности цилиндра. Это движение сопровождается деформацией сдвига в расплаве и нагревом полимера.

Материальный поток в канале шнека характеризуется тремя следующими особенностями: а) изменение плотности полимера и соответственно его объема; б) наличием внутренних и внешних сил трения; в) наличием сил противотока.

Изменение плотности материала в канале шнека происходит ввиду перехода полимера из сыпучего твердого состояния в расплав. Это, в свою очередь, приводит к изменению объема полимера, который уменьшается при переходе из твердого состояния в расплав. Чтобы дозирующая зона шнека постоянно заполнялась расплавом, объем канала загрузочной зоны должен быть больше, чем объем канала дозирующей зоны. Соотношение этих объемов определяется отношением насыпной плотности твердого полимера ρ_t к плотности расплава ρ_p , которое называется коэффициентом уплотнения [45].

Для конструкторских расчетов шнеков принимают так называемый коэффициент сжатия, который в полтора раза больше коэффициента уплотнения

$$K_{сж} = 1,5\rho_p/\rho_t. \quad (1.1)$$

Увеличение коэффициента сжатия по сравнению с коэффициентом уплотнения в полтора раза рассчитано на резервирование сил в зоне сжатия для удаления воздуха, образующихся под воздействием температуры газов и наибольшего уплотнения расплава.

Значения коэффициентов сжатия для различных полимерных материалов ориентировочно можно выбирать по следующим экспериментальным данным [35, 45]: полимерные смолы – 2,5; гранулированный полиэтилен высокой плотности 2,5-4,5; гранулированный полиэтилен низкой плотности 3,0-4,7, гранулированный поливинилхлорид 2,7-3,7, полистирол 3-4,0.

На данном этапе и проявляется первое существенное отличие перерабатываемого материала (отходов пенополиуретана) от типичных полимеров. Согласно приведенным измерениям, насыпная плотность измельченного материала (это необходимо еще раз подчеркнуть, поскольку переработке подвергается именно измельченный, а не гранулированный материал) колеблется от $0,25 \text{ г/см}^3$ до $0,27 \text{ г/см}^3$ в зависимости от степени дисперсности. Плотность же расплава непосредственно по выходе из фильеры даст значения в пределах $1,05\text{-}1,1 \text{ г/см}^3$, что определяет коэффициент сжатия равным $6\text{-}6,6$. Подобное высокое значение коэффициента свидетельствует о том, что применение экструдеров со стандартным шнеком не позволит получать качественные изделия. Поскольку производительность зоны питания и зоны плавления будет недостаточной и не сможет обеспечить дозирующую зону необходимым для ее полной загрузки количеством материала, дозирующая зона шнека будет работать с недостаточным питанием. Производительность зоны плавления в ряде случаев определяется только коэффициентом теплопередачи от стенки корпуса. В соответствии с указанным выше, увеличение скорости вращения не дает существенного увеличения производительности этой зоны; в то же время производительность дозирующей зоны возрастает прямо пропорционально скорости вращения шнека. Следовательно, производительность экструдера оказывается ограниченной возможностями зон питания и

плавления. При таких условиях процесс экструзии, как правило, сопровождается пульсациями давления и колебаниями производительности [43].

Увеличение длины дозирующей зоны и уменьшение глубины каналов шнека способствует устранению или значительному уменьшению пульсации при подаче материала шнеком [45].

К специфическим особенностям перерабатываемого материала относится высокая наполненность газообразными включениями, которые обеспечивают пористость пенополиуретана. По мере деструкции материала и приобретения им термопластичных свойств, пластикации и гомогенизации происходит выделение газовых включений и насыщение ими получаемого материала. В том случае, если экструдированный материал предполагается получать пористым, то указанный процесс можно считать положительным. Однако проводимые исследования физико-механических и эксплуатационных свойств обувных материалов полученных методом экструзии с последующей их прокаткой на гладильных валках (имеется ввиду технология переработки применяемая на Витебском предприятии ОАО «Красный Октябрь») показывают, что в отличие от исходного материала, где пористость создается практически одинаковыми пузырьками газа, в получаемом материале размер пор колеблется от 0,05 мм до 2-3 мм. Естественно, что урез подошв не имеет надлежащего товарного вида, а, следовательно, и применение метода существенно снижается, ввиду невозможности использования получаемых материалов для изготовления высококачественной обуви.

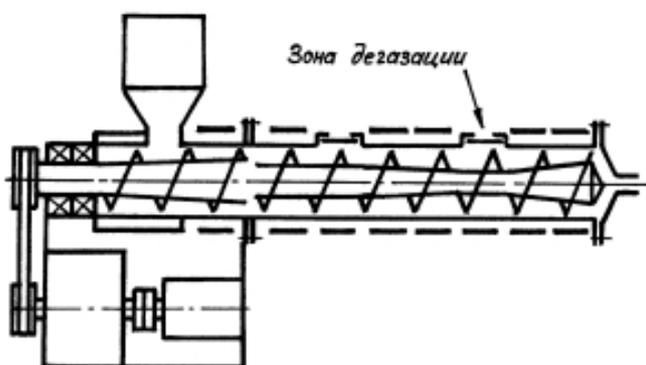


Рис. 1.28. Схема дегазационного шнекового экструдера

Поэтому для переработки отходов пенополиуретанов экструзионным методом, очевидно необходимо применение специального двухстадийного шнека, который применяют для дегазации и обезвоживания материала в процессе экструзии. Они имеют зоны деком-

прессии и вакуумного отсоса в цилиндре (рис. 1.28) [43]. Шнек используемый в экструдерах оснащенных зоной декомпрессии имеет семь зон (см. рис. 1.29): зона питания I, сжатия II, дозирования III, декомпрессии IV-V, сжатия VI и выдавливания VII. Благодаря значительному увеличению объема винтовых каналов в зоне V отверстие для вакуумного отсоса в цилиндре экструдера не забивается материалом. Степень декомпрессии, т.е. отношение объемов винтовых каналов на участке одного шага в зоне декомпрессии и в зоне выдавливания, обычно равна 3-5. Для переработки отходов пенополиуретана, учитывая все вышесказанное, степень декомпрессии рекомендуется в пределах 6-7.

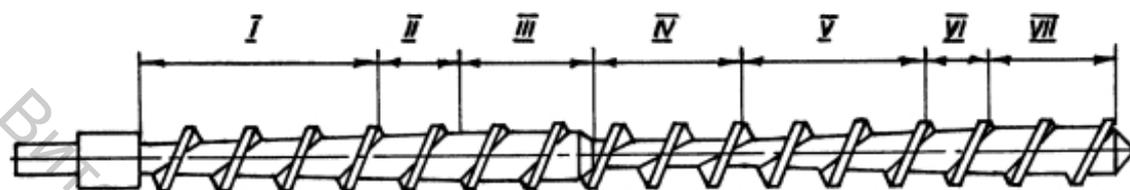


Рис. 1.29. Декомпрессионный шнек

Однако подобное измельчение объемов винтовых каналов, как уже упоминалось, создает известные сложности, связанные со снижением прочности шнека в зоне загрузки. Одно из возможных решений проблемы связано с использованием шнека с переменной глубиной канавки и уменьшающимся шагом винтовой нарезки, но изготовление подобных шнеков создает еще большие проблемы.

В последние годы все более широкое применение, для экструдирования газонаполненных полимеров, находят новые типы экструдеров – с каскадным расположением шнеков (рис. 1.30) [44]. Они состоят как бы из двух Экструдеров расположенных друг над другом. В первом экструдере размещены зоны загрузки и пластикации и

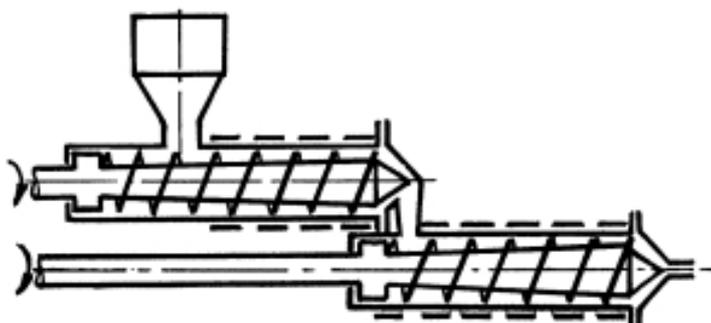


Рис. 1.30. Схема каскадного экструдера

кадным расположением шнеков (рис. 1.30) [44]. Они состоят как бы из двух Экструдеров расположенных друг над другом. В первом экструдере размещены зоны загрузки и пластикации и

из него через соединительную цилиндрическую полость, которая может вакуумироваться или дегазироваться, расплав попадает во второй экструдер, где гомогенизируется и подается в формующую головку. Каскадный экструдер позволяет увеличить производительность по сравнению с обычными экструдерами такого же диаметра на 150%, значительно улучшить качество получаемых изделий. Улучшаются условия сборки и разборки, упрощается технология изготовления червяков, поскольку они имеют небольшую длину. И хотя методов переработки отходов пенополиуретанов на каскадных экструдерах не найдено, эксперименты в этом направлении, скорее всего дадут положительные результаты.

Литье под давлением на шнековых литьевых машинах – метод переработки отходов пенополиуретанов, используемый большинством разработчиков. Вообще литье под давлением – процесс формования изделий из полимерного материала, который предварительно пластицируется в обогреваемом цилиндре и затем впрыскивается в замкнутую охлаждаемую форму. В форме материал затвердевает. Температура цилиндра и формы регулируется и изменяется в зависимости от свойств перерабатываемого материала [45].

В настоящее время литьем под давлением наиболее широко перерабатываются термопласты. Технологические свойства термопластичного материала определяют его поведение на стадии плавления. К этим свойствам в первую очередь относятся температурный диапазон переработки материала, температурная область размягчения и особенности перехода в вязкотекучее состояние, вязкость расплава, термостабильность полимера при температуре переработки.

В промышленности характеристикой текучести принят показатель текучести расплава (ПТР), который определяется по ГОСТ 11645-73. Под ПТР понимают количество материала (в граммах), выдавливаемого в течение 10 мин при определенной температуре и нагрузке. ПТР – условная сравнительная характеристика текучести расплава, позволяющая сравнивать текучесть партий материала, полученных из одного мономера по определенной техно-

логии, что значительно упрощает процесс моделирования и подбора готового промышленного оборудования.

Но здесь опять мы сталкиваемся с особенностями перерабатываемого материала, заключающимися в высокой пористости отходов пенополиуретана и соответственно высокой его теплоемкости, не позволяющих провести определение ПТР по стандартной методике. Дело в том, что отходы пенополиуретана в своем исходном виде и термопластичный материал, получаемый из них, после проведения процесса термомеханической деструкции обладают очень низкой термостабильностью. Температурный диапазон перехода термопластичного материала в вязкотекучее состояние лежит в пределах 160–180 °С. Проведенные исследования показали, что при температуре 140 °С термостабильность полученного материала равна ≈ 100 минутам, после чего материал начинает усиленно терять свою прочность. Потеря прочности (показана на рис. 1.31) объясняется продолжением процесса термической деструкции, которая позволила получить из пористых отходов – товарный термопластичный материал. Однако в данном случае проявляются отрицательные стороны этого процесса. Трудно сказать до каких компонентов будет продолжаться распад материала, однако его применение в каком-либо качестве после нагрева уже невозможно.

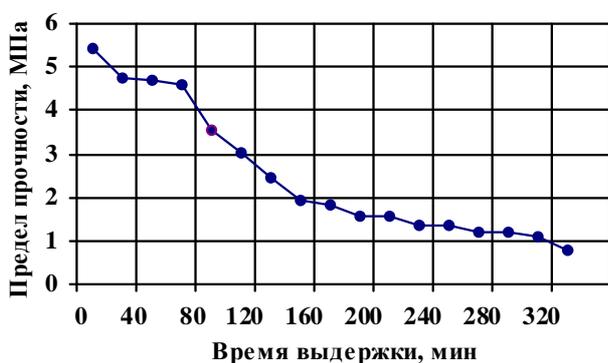


Рис. 1.31. Влияние температуры на прочностные характеристики материала

При температуре 180 °С, являющейся можно сказать рабочей, поскольку именно на эту температуру ориентировано большинство технологических процессов переработки, процесс термодеструкции протекает со скоростью на порядок превышающей термодеструкции

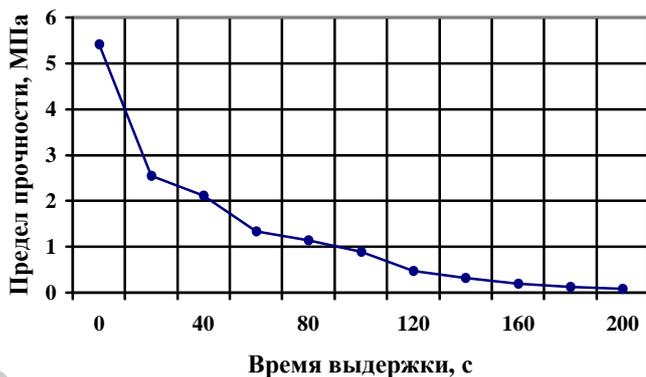


Рис. 1.32. Влияние температуры на прочностные характеристика материала

струкцию при температуре 140 °С (см. рис. 1.32). Уже через 6 мин предел прочности на разрыв уменьшился в два раза. А через 13 мин деструкция материала достигает такой степени, что использование его по назначению вообще невозможно.

Таким образом, получается, что определить индекс ПТР для отходов пенополиуретана в естественном виде, достаточно сложно, однако вполне реально это проделать с уже термопластичными материалами после процесса деструкции. Но, к большому сожалению, ни авторы, ни ранее занимающиеся данной проблемой исследователи, этого не делали. По крайней мере, в литературных источниках подобной информации не найдено.

Если для обычных термопластичных полимеров литье под давлением состоит из операций подготовки материала и формования, то при переработке отходов пенополиуретана, о чем уже неоднократно упоминалось, необходимо еще деструктировать их до приобретения термопластичных свойств. Основные требования, предъявляемые к операции пластикации – обеспечение требуемой однородной температуры расплава по всему его объему и минимальное содержание деструктированного материала в подготовленной для формования порции расплава.

Пластикация в шнековых литьевых машинах осуществляется как в результате теплопередачи от внешних источников тепла (нагревателей цилиндра), так и в результате выделения тепла трения в витке шнека за счет сдвиговых усилий. В шнековых конструкциях материал подвергается интенсивному перемешиванию, что значительно ускоряет процесс термомеханической деструкции и позволяет выравнять температуру в объеме материала,

подготовленного для впрыска, а так же сократить время пребывания материала в нагретом состоянии. Таким образом, можно снизить вероятность продолжения термодеструктивных процессов. Однако, в процессе литья, выбор температуры переработки и точность ее поддержания имеет более важное значение, чем при экструдировании отходов пенополиуретана. Если в процессе экструзии, по какой-либо причине уменьшается температура цилиндра, то вязкость материала увеличивается, что вызывает увеличение сопротивления фильеры и соответственно снижение скорости экструзии. В результате чего материал большее время находится под воздействием температурных и сдвиговых напряжений, что вызывает снижение вязкости и стабилизацию процесса экструзии.

В литьевых шнековых машинах снижение температуры и повышение вязкости приводит к ухудшению литьевых качеств материала, затрудняется его течение и заполнение прессформы. Повышается количество «недолитых» бракованных изделий.

Литьевая машина состоит из инжекционной и прессовой частей, гидравлического или механического привода и электропривода.

Инжекционная часть машины обеспечивает пластикацию материала, т.е. разогрев до требуемой температуры, и создание заданного режима приложения давления на всех стадиях цикла формования изделия, а прессовая часть – перемещение формы и ее запираение во время формования изделия. С помощью гидравлического или механического привода достигается перемещение узлов и деталей машины. Электропривод и контрольно-измерительные приборы предназначены для выполнения всех операций цикла в заданных последовательностях и режиме.

Работа литьевой машины со шнековым пластикатором (рис. 1.33) осуществляется следующим образом. Материал из бункера 1 поступает в цилиндр 2, захватывается вращающимся шнеком 3 и транспортируется вдоль цилиндра 2 в его переднюю часть. При этом шнек отходит назад. Далее по-

ступательным движением шнека вперед материал через сопло впрыскивается в замкнутую форму 6, укрепленную на плитах прессовой части машины.

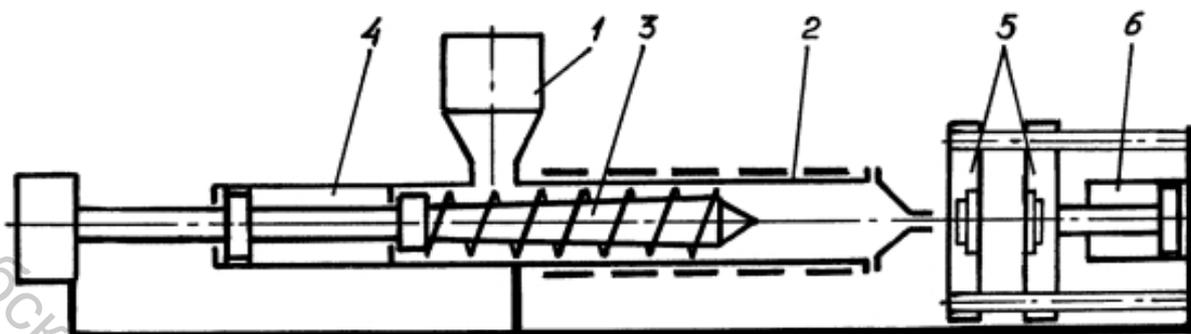


Рис. 1.33. Схема шнековой литейной машины

Подобные конструкции обеспечивают наилучшие условия пластикации, кроме того, они наиболее компактны, технологичны и обеспечивают возможность регулирования основных параметров процесса литья в широких пределах. В инжекционном цилиндре шнековой конструкции можно условно выделить три зоны. В первой из них гранулированный материал находится в твердом состоянии, во второй зоне (переходной) наряду с твердыми нерасплавленными частицами имеется расплавленный материал, в третьей зоне материал полностью расплавлен до вязко-текучего состояния. В соответствии с этим в общем случае шнек имеет зоны загрузки, пластикации (уплотнения) и дозирования.

В зоне загрузки гранулированный материал захватывается витками шнека, перемешивается в результате смещения слоев и, прогреваясь, транспортируется вперед. В зависимости от размеров гранул и высоты витка шнека меняется степень заполнения межвиткового пространства в этой зоне.

В зоне пластикации материал продвигается по цилиндру, размягчается и уплотняется. Степень заполнения межвиткового пространства в этой зоне больше, чем в первой. При движении материала вдоль шнека не расплавившиеся частицы материала смешиваются с расплавившимися и вовлекаются в винтовое движение. Прежде всего, расплавляется материал вблизи толкающей кромки винтовой нарезки шнека. Остальная часть канала остается

заполненной гранулированным материалом. В следующих витках шнека зона расплавленного материала по сечению канала увеличивается. В зоне дозирования материал дополнительно разогревается в результате сдвиговых усилий и достигает заданной температуры.

К особенностям процесса пластикации в корпусе литьевой шнековой машины относится нахождение материала в течение достаточно продолжительного времени в передней части цилиндра в виде расплава. Это накладывает достаточно жесткие требования к материалу с точки зрения термостабильности.

Все вышеописанное, касающееся принципа работы литьевой шнековой машины, относится к переработке термопластичных материалов, поэтому использование подобного оборудования для переработки отходов пенополиуретана имеет особенности, заключающиеся в следующем.

Описываемый выше процесс термомеханической деструкции отходов пенополиуретана начинается, очевидно, в зоне пластикации и наиболее интенсивно протекает в зоне дозирования. При переработке материала методом экструзии, материал после прохождения зоны дозирования и фильеры более не подвергается процессу деструкции. При переработке методом литья под давлением воздействие температуры, давления и, следовательно, деструкция продолжается для первых деструктированных и пластифицированных порций материала в течение всего цикла пластикации. А как было показано выше термостабильность получаемого материала достаточно низка.

Для предупреждения перегрева материала при переработке отходов пенополиуретана, ввиду низкой термостабильности, целесообразно контролировать его температуру термопарой введенной во внутреннюю полость сопла. Для сокращения времени пребывания в цилиндре пластикация новой порции расплава должна заканчиваться непосредственно перед началом нового цикла. Однако основным здесь должно быть не время остывания материала в прессформе, которое можно регулировать путем интенсификации охлаждения, а время деструкции и пластикации отходов.

Кроме того, хотя вязкость материала из переработанных отходов пенополиуретана не определена, по практическим наблюдениям она достаточно низкая, поэтому в период между циклами литья возникает опасность вытекания материала из сопла. Для устранения этого следует по окончании цикла полностью снимать давление в гидроцилиндре впрыска.

Для создания оптимальных условий пластикации при переработке отходов пенополиуретанов необходимо взаимосвязанно регулировать скорость вращения шнека, давление пластикации, усилие впрыска и время впрыска. Время впрыска характеризует объемную скорость впрыска. При недостаточной скорости впрыска заполняющий форму полиуретановый материал может преждевременно охлаждаться и затвердевать, ухудшая качество изделия. А при чрезмерной скорости происходит дополнительная механическая и тепловая деструкция за счет интенсификации сдвиговых усилий при протекании материала по малому отверстию сопла. Кроме того, высокие скорости впрыска вызывают большие сдвиговые напряжения и требуют больших давлений.

К сожалению, использование для переработки отходов пенополиуретанов метода литья под давлением на шнековых литьевых машинах не позволяет избавиться от повышенной пористости получаемых изделий. Действительно, поскольку создание зоны дегазации, по аналогии с переработкой на экструзионных машинах, технически очень трудно осуществимо, то удаление выделяющихся газов возможно только в зоне пластикации. При прохождении зоны дозирования и тем более находясь в передней части цилиндра, удаление газовых составляющих невозможно и происходит их впрыск в литьевую форму вместе с пластифицированным материалом.

Таким образом, все вышеописанные методы и приведенные схемы оборудования позволяют с разным успехом, с точки зрения производительности и качества, осуществлять переработку отходов пенополиуретанов в термопластичный материал. Окончательный выбор метода переработки и оборудования для его осуществления может ограничиваться только возможностями предприятия. Наша задача была показать широкие возможности

применения различных типов оборудования и технологических процессов, которые приводят к одной главной цели – получению материала возможного к использованию в обувной промышленности.

1.4. Материалы из отходов пенополиуретанов, методы их исследования и свойства

Низ обуви в процессе носки подвергается различным видам воздействий: механического, физического и химического характера. Это различные статические и динамические нагрузки, действие влаги и температуры, а также различные химические и бактериологические воздействия. Безусловно, что для материалов низа повседневной обуви основными являются механические воздействия. Вид материалов низа, их система, а также способ соединения с верхом оказывает существенное влияние на эргономические свойства обуви. Материалы для низа обуви должны обладать высоким сопротивлением истиранию и многократному изгибу, относительно невысокой плотностью и т.д.

В настоящем разделе рассмотрены показатели, которыми оцениваются свойства материалов для наружных, внутренних и промежуточных деталей низа обуви. Естественно, что в зависимости от вида воздействий на деталь в обуви к ней предъявляются разные требования. Однако в настоящее время сложилась практика, когда одинаковые по назначению материалы оцениваются разными методами испытаний. Это связано со сложившимися концепциями испытаний материалов имеющих разную химическую природу. На наш взгляд нужно привести все методы испытаний к определенному перечню для того чтобы иметь сопоставимые результаты. Например, для одних материалов существует такой показатель как: сопротивление многократному изгибу, а для других – сопротивление многократному растяжению и т.д.

Стандартный набор показателей обычно включает: плотность, предел прочности при растяжении, удлинение при разрыве, остаточное удлинение, твердость, сопротивление многократному растяжению (изгибу), сопротивле-

ние истиранию, клеящую способность, усадку и сопротивление раздиру [48]. Достаточен ли этот перечень показателей характеризующих, в основном, механические свойства материалов низа судить сложно, так как нет, практически, никаких суждений по этому поводу. Сложилось так, что каждая группа материалов оценивается определенным перечнем показателей. Остановимся на наиболее разработанной группе показателей оценивающих свойства резины, так как полученные нами материалы достаточно схожи по своим свойствам. Исходный стандарт – ГОСТ 269-66. Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний [49], которые с изменениями существует до настоящего времени, включает следующие показатели:

- ГОСТ 209-62. Резина. Определение прочности связи резины с металлом методом отрыва;
- ГОСТ 210-53. Определение модуля эластичности резины на модульном приборе;
- ГОСТ 211-41. Испытание эбонита на сопротивление срезу;
- ГОСТ 252-53. Определение полезной упругости резины при растяжении на разрывной машине;
- ГОСТ 253-53. Определение твердости резины твердомером ТШМ-2;
- ГОСТ 254-53. Определение твердости эбонита;
- ГОСТ 255-41. Определение временного сопротивления эбонита при статическом изгибе;
- ГОСТ 256-41. Испытание резины на износ по методу Мартенса-Шоба;
- ГОСТ 258-41. Испытание эбонита на хрупкость маятниковым копром;
- ГОСТ 260-41. Определение эластичности лаковой пленки на поверхности резины;
- ГОСТ 261-53. Испытание резины на многократное растяжение;
- ГОСТ 262-53. Испытание резины на раздир;
- ГОСТ 263-53. Определение твердости резины твердомером ТМ-2;
- ГОСТ 265-66. Резина. Метод испытания на кратковременное статическое сжатие;

- ГОСТ 266-53. Испытание резины на многократное сжатие: а) по температуре; б) по числу сжатий до разрушения;
- ГОСТ 267-60. Резина. Методы определения плотности;
- ГОСТ 268-53. Определение остаточного удлинения резины;
- ГОСТ 270-64. Резина. Метод определения предела прочности при разрыве;
- ГОСТ 272-41. Испытание эбонита на теплостойкость по Мартенсу;
- ГОСТ 408-66. Резина. Метод определения морозостойкости при растяжении: а) по коэффициенту морозостойкости K_3 ; б) по коэффициенту возрастания жесткости $K_{вж}$;
- ГОСТ 409-41. Определение кажущегося удельного веса губчатой резины;
- ГОСТ 410-41. Определение прочности связи резины с металлом при сдвиге.
- ГОСТ 411-41. Определение прочности связи резины с металлом при отслаивании;
- ГОСТ 412-53. Определение «кольцевого» модуля резины;
- ГОСТ 413-41. Определение водопроницаемости прорезиненных и пропитанных тканей на приборе типа Шоппера;
- ГОСТ 417-41. Определение воздухопроницаемости прорезиненных и пропитанных тканей на приборе типа Шоппера;
- ГОСТ 419-41. Испытание губчатой резины на сопротивление сжатию;
- ГОСТ 421-59. Резина. Методы испытаний на набухание в жидкостях (маслах, щелочах, кислотах, топливе и др.): а) по изменению в весе; б) по изменению в объеме;
- ГОСТ 422-41. Испытание резины на многократный изгиб на машине типа Торренса;
- ГОСТ 424-63. Резина. Метод определения предела прочности и относительного удлинения при воздействии жидкостей;
- ГОСТ 425-41. Определение полезной упругости губчатой резины ударной нагрузкой на маятниковом копре Шоба;

- ГОСТ 426-57. Резина. Метод испытания на истирание на машине типа Грассели;
- ГОСТ 6768-53. Определение прочности связи между слоями резины с резиной, прорезиненных тканей между собой и резины с другими материалами при расслоении на разрывной машине;
- ГОСТ 6949-63. Резина. Метод испытания на разрушение в среде озона при статической деформации;
- ГОСТ 6950-54. Резина. Метод определения эластичности;
- ГОСТ 7912-56. Резина. Методы испытаний. Определение температуры хрупкости;
- ГОСТ 9981-62. Резина. Метод испытания модельных образцов и образцов из шин на многократный сдвиг;
- ГОСТ 9982-62. Резина. Определение релаксации напряжения при осевом сжатии;
- ГОСТ 9983-62. Резина. Определение сопротивления образованию и разрастанию трещин при многократном изгибе;
- ГОСТ 10269-62. Резина. Метод определения сопротивления старению по ползучести;
- ГОСТ 10672-63. Резина. Метод определения морозостойкости при сжатии;
- ГОСТ 10827-64. Резина. Метод определения динамического модуля и модуля внутреннего трения при ударном растяжении;
- ГОСТ 10828-64. Резина. Метод определения динамического модуля и модуля внутреннего трения при знакопеременном изгибе;
- ГОСТ 10952-64. Резина. Метод определения коэффициента динамической выносливости при симметричном цикле нагружения;
- ГОСТ 10953-64. Резина. Метод определения динамического модуля и модуля внутреннего трения при качении;
- ГОСТ 11053-64. Резина. Метод определения условно-равновесного модуля: а) для наполненных резин; б) для ненаполненных резин;

- ГОСТ 11054-64. Резина. Метод испытания на разрушение под действием света и озона при статической деформации;
- ГОСТ 11099-64. Резина. Методы испытания на старение при статическом сжатии;
- ГОСТ 11139-65. Резина. Метод определения твердости губчатых материалов;
- ГОСТ 11140-65. Резина. Метод испытания на атмосферное старение: а) пластин; б) полосок;
- ГОСТ 11596-65. Резина. Метод определения стойкости в агрессивных средах при растяжении;
- ГОСТ 11721-66. Резина. Метод определения предела прочности губчатых резин при разрыве;
- ГОСТ 11722-66. Резина. Метод определения эластического восстановления губчатых резин.

Очевидно, что анализ методов испытаний может привести к определенному изменению перечня показателей для оценки свойств материалов для низа обуви. С точки зрения обувного производства нас интересует не химическая природа материала, а возможность более достоверной, сопоставимой и комплексной оценки его свойств. Остановимся на наиболее важных показателях, с помощью которых можно оценить свойства материалов для низа обуви.

Существуют три основных способа определения *плотности материалов*: гидростатический, пикнометрический и экспрессный [50].

Сущность гидростатического метода заключается в измерении плотности определением отношения массы образца к объему вытесненной им жидкости известной плотности при заданной температуре испытания.

Сущность пикнометрического метода заключается в определении плотности по отношению масс одинаковых объемов испытуемого образца и жидкости известной плотности.

Сущность ускоренного метода заключается в определении плотности

образца по известной плотности раствора, в котором образец плавает.

Испытания проводят при температуре $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ или $(27\pm 2)^\circ\text{C}$ и кондиционируют образцы по ГОСТ 269-66. Масса образца должна быть не менее 2,5 г. При определении плотности ускоренным методом масса образца может быть менее 2,5 г. Количество изделий, из которых отбирают образцы, указывают в нормативно-технической документации на резиновые изделия.

Гидростатический метод проводится с использованием спирта этилового по ГОСТ 17299-71 или по ГОСТ 11547-76; воды дистиллированной по ГОСТ 6709-72. Плотность определяют гидростатическим методом на аналитических весах, обеспечивающих погрешность взвешивания не более 0,0002 г (рис.1.34).

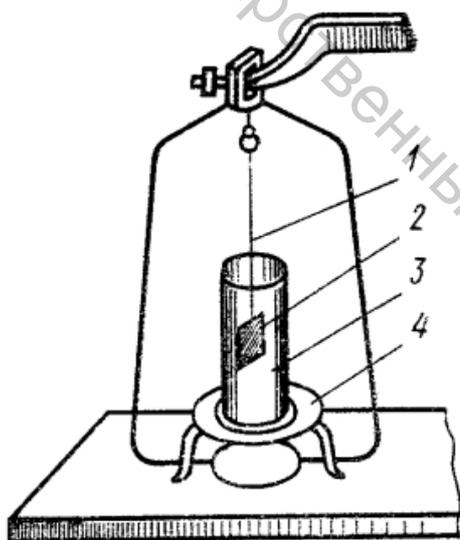


Рис. 1.34. Внешний вид приспособления для испытания гидростатическим методом

Перед испытанием с поверхности образца 2 и проволоки 1 удаляют пузырьки воздуха. Для этого образец опускают на 2-3 с в бюксу с этиловым спиртом (ГОСТ 17299-71 или ГОСТ 11547-76), а затем на такое же время в сосуд с дистиллированной водой. Образец резины или другого материала, приготовленный для испытания и взвешенный в

воздухе с погрешностью не более 0,0002 г, накалывают в торец на проволоку, с помощью которой подвешивают на плечо весов. На столик весов устанавливают подставку 4, на которую ставят стакан 3, со свежепрокипяченной и охлажденной дистиллированной водой. Количество воды в стакане должно быть таким, чтобы при уравнивании образец находился ниже уровня воды приблизительно на 1 см. Стакан с водой предварительно выдерживают в термостатированном сосуде не менее 10 мин при $20\pm 2^\circ\text{C}$. Испытуемый образец погружают в воду, не касаясь стенок и дна стакана, и взвешивают. В случае

хрупких резин и эбонита образец кладут на сетчатую подложку.

Плотность (ρ) в г/см³ или кг/м³ вычисляют с точностью до 0,01 по формуле

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_0}{m - (m_0 - m_n)}, \quad (1.2)$$

где m - масса образца в воздухе, г;

m_0 - масса образца с проволокой, погруженных в воду, г;

m_n - масса проволоки, погруженной в воду, г;

ρ_0 - плотность воды при 20 °С, г/см³.

Примечание. Плотность воды при 20°С может быть принята равной единице.

Метод гидростатического взвешивания для определения плотности резины обеспечивает погрешность измерения не более 0,1%. Остальные методы не приводятся, так как не использовались в данной работе. Кроме того, данный метод позволяет оценить плотность материалов и образцов, имеющих сложную геометрическую форму. В настоящем исследовании также определяли плотность путем взвешивания пластинок материалов с заданными геометрическими размерами, то есть определенного объема.

Рассмотрим *прочностные характеристики* резин [51]. Настоящий стандарт распространяется на резину и устанавливает метод определения упругопрочностных свойств при растяжении по показателям: прочности при растяжении, относительному удлинению при разрыве, напряжению при заданном удлинении. Сущность метода заключается в растяжении образцов с постоянной скоростью до разрыва и измерении силы при заданных удлинениях и в момент разрыва и удлинения образца в момент разрыва. Стандарт полностью соответствует рекомендации ИСО Р 37 –68.

Образцы для испытания должны иметь форму двусторонней лопатки. Форму и тип образца, а также способ его изготовления указывают в нормативно-технической документации на изделие, а также, согласно, принятых методов, например, в обувном производстве. Рабочий участок отмечают на узкой части образца с помощью параллельных меток. Метки в виде штрихов шириной не более 0,5 мм. Толщина образцов должна быть от 4 до 6 мм, причем

величина ее, измеряемая в разных местах одного образца, не должна отличаться от заданной более чем на $\pm 0,2$ мм. Количество испытываемых образцов должно быть не менее пяти.

Машина для испытания должна обеспечивать:

измерение силы при заданных удлинениях и в момент разрыва с погрешностью не более ± 1 % от измеряемой величины;

ход подвижного зажима 1000 мм;

скорость движения подвижного зажима 500 ± 50 и 1000 ± 50 мм/мин; в испытаниях материалов используемых в обувном производстве - 100 ± 5 мм/мин;

измерение расстояния между метками с погрешностью не более 10% от начальной длины рабочего участка образца, а расстояние между зажимами с погрешностью не более ± 1 мм.

Предпочтительнее машины с безынерционным силоизмерителем. Для машин с маятниковым силоизмерителем шкалу нагрузок выбирают так, чтобы измеряемая сила была от 20 до 90% номинального значения шкалы. Зажимы для образцов лопаток должны обеспечивать надежное закрепление образца по установочным меткам или напльвам при равномерном давлении по всей его ширине. Рекомендуется применять разрывную машину, снабженную устройством, регистрирующим силу в зависимости от удлинения образца. Погрешность показаний силы на диаграмме не должна превышать $\pm 2\%$, а удлинения $\pm 3\%$. Допускается применять машины со шкалами, градуированными в единицах напряжения и с печатающими устройствами. Суммарная погрешность регистрации показателей не должна превышать $\pm 5\%$.

Образцы перед испытанием кондиционируют при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ не менее 1 ч. Толщину образцов измеряют толщиномером по ГОСТ 11358-74 с ценой деления шкалы 0,01 мм и измерительной силой от 80 до 200 гс. Толщину образцов лопаток измеряют на рабочем участке не менее чем в трех точках. За результат измерения принимают среднее арифметическое всех измерений. За ширину рабочего участка образца лопатки принимают расстоя-

ние между режущими кромками ножа в его узком участке. Испытания проводят при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости движения подвижного зажима 500 ± 50 мм/мин. Допускается проводить испытания при повышенных температурах.

Образец в форме лопатки закрепляют в зажимах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения. Проверяют нулевые установки приборов, измеряющих силу и удлинение, и приводят в действие механизм растяжения. В ходе непрерывного растяжения образца фиксируют силу, соответствующую заданным удлинениям. В момент разрыва образца фиксируют силу и длину рабочего участка для образцов лопаток. При разрыве образца вне рабочего участка результаты испытания не учитывают. Прочность при растяжении выражают условным и истинным значениями, указанными ниже.

Условную прочность (f_p) в МПа ($\text{кгс}/\text{см}^2$) образцов лопаток вычисляют по формуле (1.3)

$$f_p = \frac{P_p}{h \cdot b}, \quad (1.3)$$

где P_p - сила, вызывающая разрыв образца, МН (кгс);

h - среднее значение первоначальной толщины образца, м (см);

b - первоначальная ширина образца, м (см).

Относительное удлинение (ε_p) образцов лопаток в процентах вычисляют по формуле (1.4)

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (1.4)$$

где l_p - длина рабочего участка образца в момент разрыва, мм;

l_0 - первоначальная длина рабочего участка образца, мм.

Условное напряжение при заданном удлинении образцов лопаток (f_ε) в МПа ($\text{кгс}/\text{см}^2$) вычисляют по формуле (1.5)

$$f_\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{h \cdot b}, \quad (1.5)$$

где P_ε - сила при заданном удлинении, МН (кгс);

h - среднее значение первоначальной толщины образца, м (см);

b - первоначальная ширина образца, м (см).

За результат испытаний принимают среднее арифметическое показателей всех испытываемых образцов. Если результаты испытаний отклоняются от средней величины прочности более чем на $\pm 10\%$, то их не учитывают и среднее арифметическое вычисляют из оставшихся образцов, число которых должно быть не менее трех. Если после обработки результатов осталось менее трех образцов, испытание следует повторить. В протоколе испытания записывают результаты: по прочности, округленные до целых значений, а по относительному удлинению - до десятков. Результаты испытаний сопоставимы на образцах одного типа, одной толщины, заготовленных одним способом и испытываемых в одинаковых условиях, при одном способе измерения удлинений.

Определение относительной остаточной деформации после разрыва производится следующим образом: части разорванного образца, освобожденные из зажимов, помещают на ровную поверхность стола и через 1 мин после разрыва измеряют расстояние между метками, ограничивающими рабочий участок двух сложенных по месту разрыва частей образца. Измерение производят с погрешностью не более 1,0 мм.

Остаточную деформацию образца после разрыва (относительное остаточное удлинение) (Θ) в процентах вычисляют по формуле (1.6):

$$\Theta = \frac{l_2 - l_0}{l_0} \cdot 100, \quad (1.6)$$

где l_2 - длина рабочего участка образца по двум сложенным вместе частям разорванного образца, мм;

l_0 - первоначальная длина рабочего участка образца, мм.

Твердость материалов является одной из важнейших характеристик. Обычно для обувных материалов она определяется по Шору А. [52]. Учитывая то, что основные данные в литературных источниках приведены по Шору, вряд ли целесообразно вводить дополнительные данные в международных единицах.

Образец для испытания представляет собой пластинку или шайбу с параллельными плоскостями. При измерении расстояние между точками измерений должно быть не менее 5 мм, а расстояние от любой точки измерения до края образца не менее 13 мм. При испытании изделий и образцов из них допускается другое расстояние от точки измерения до края, которое должно быть установлено в нормативно-технической документации на резиновые изделия и методы их испытаний. Толщина образца должна быть $(6,0 \pm 0,3)$ мм.

Допускается применять образцы из резин и других материалов толщиной не менее 5 мм, а при испытании изделий и образцов из них не менее 4 мм, а также образцы, состоящие из нескольких слоев одной и той же резины, но не более трех, при этом толщина верхнего слоя должна быть не менее 2 мм. Толщину образца указывать в нормативно-технической документации на изделие. Поверхность образца должна быть гладкой, без впадин, трещин, пузырей, пор, царапин, шероховатостей, надрывов, посторонних включений и других дефектов, видимых невооруженным глазом.

Прибор для определения твердости должен иметь следующие основные части:

индентор из закаленной стали;

пружину для приложения нагрузки к индентору;

шкалу единиц твердости от 0 до 100, при этом 0 должен соответствовать максимальному проникновению индентора (2,54 мм), а 100 - нулевому проникновению; расстояние между делениями шкалы должно быть не менее 1 мм, цена деления должна соответствовать одной единице. Поверхность опорной площадки прибора должна быть не менее 100 мм^2 .

Прибор для испытания должен обеспечивать:

предварительную нагрузку на индентор 0,55 Н (56 гс) для установки его в исходное положение, соответствующее нулевому значению шкалы;

проверку показания твердомера по максимальной твердости при установке на стеклянную или гладкую металлическую поверхность; при нажатии на головку прибора стрелка должна стоять против деления 100 ± 1 на шкале;

погружение индентора в резину перпендикулярно к образцу.

Используют часы электрические вторичные показывающие по ГОСТ 22527-77с погрешностью хода ± 60 с за 24 ч. Толщиномер по ГОСТ 11358-74. Секундомер СОПр-3б-3-121. Термометр стеклянный по ГОСТ 9177-74 с пределом измерений от минус 50 до плюс 100 °С и ценой деления 1 °С, с допускаемой погрешностью измерения ± 1 °С.

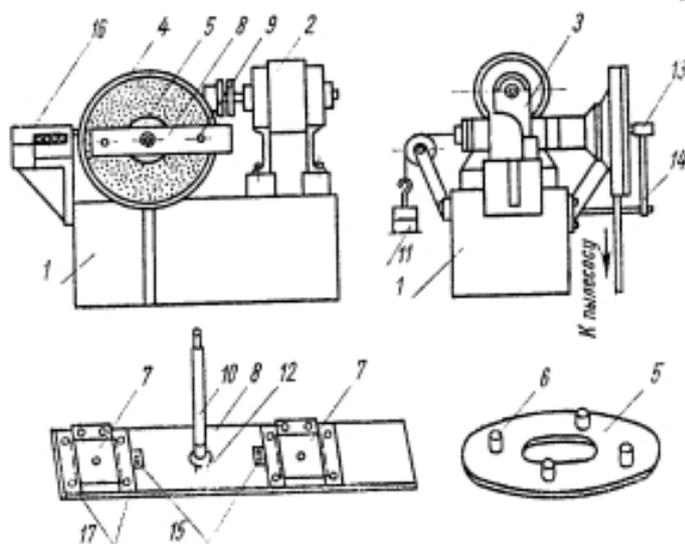
Испытуемый образец помещают на гладкую горизонтальную поверхность. Твердомер устанавливают на образец без толчков и ударов в перпендикулярном положении так, чтобы опорная поверхность соприкасалась с образцом. Способ установки изделий и образцов из них, место измерения твердости и другие необходимые сведения должны быть приведены в нормативно-технической документации на резиновые изделия и методы их испытаний. Твердомер устанавливают в специальное приспособление, позволяющее создавать прижимное усилие от 10,0 до 12,5 Н, или на него монтируют центрированный по оси индентора груз массой от 1,00 до 1,25 кг. Допускается твердомер нагружать вручную. Показатель твердости фиксируют по шкале прибора по истечении 3 с с момента прижатия прибора к образцу.

Для образцов, у которых наблюдается дальнейшее отчетливое погружение индентора, показатель твердости фиксируют по истечении (15 ± 1) с, что оговаривают в нормативно-технической документации на резины, другие изделия и методы их испытаний. При определении твердости твердомерами ТИР, ТИР-1 и ТМ-2 показатель твердости фиксируют непосредственно после погружения индентора в образец.

Твердость измеряют не менее, чем в трех точках в разных местах образца. За результат испытания принимают среднее арифметическое всех измерений, округленное до 1,0. Допускаемое отклонение каждого измерения от среднего арифметического значения не должно превышать ± 3 единицы. Аппаратура должна соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.019-79 и ГОСТ 12.1.030-81.

Безусловно, что для наружных деталей обуви одним из основных показателей будет *устойчивость к истиранию* [53, 54]. Известные методы распространяются на натуральную кожу для низа обуви и резину. Тем не менее, они достаточно достоверно могут оценивать этот показатель для большинства материалов низа. Настоящий стандарт распространяется на подошвенную кожу и устанавливает метод испытания ее на сопротивление истиранию в воздушно-сухом состоянии. Метод заключается в определении потери толщины образцов, периодически прижимаемых с заданным усилием к истирающей поверхности вращающегося диска прибора. Образцы кожи испытывают на приборе УКРНИИКПа (видоизмененный прибор типа Грассели для испытания резины), МИ-2.

Схема устройства прибора представлена на рис.1.35. На станине 1 укреплен электромотор 2, который посредством редуктора 3 приводит во вращение диск 4, насаженный на полый вал и вращающийся в вертикальной плоскости со скоростью 40 ± 2 об/мин. На диск 4 накладывают круг из шлифовальной шкурки



на полотняной основе, которую закрепляют шайбой 5 толщиной 3 мм. На шайбе укреплены четыре штыря 6. Пластина 7 с помощью гаек 9 прижимает образцы испытуемой кожи в гнезде рычага 5, на котором укреплен стержень 10, проходящий

через полый вал и служащий для прижатия рычага 8 с испытуемым образцом к диску 4. Рычаг прижимают к диску грузом 11 определенной массы, привешенным к стержню при помощи троса. Стержень 10 имеет в передней части палец 12, с которым соприкасается стержень индикатора 13. Индикатор установлен на стойке, ко-

торая при помощи винта 14 может отводиться на 90° , давая возможность открывать дверцу прибора.

Отбор проб - по ГОСТ 938.0-75. Из каждого материала вырубает четыре образца (две пары) в форме квадрата со стороной, равной $(20 \pm 0,5)$ мм. Кондиционирование образцов - по ГОСТ 938.14-70. Толщину образцов определяют в средней точке каждого образца по ГОСТ 938.15-70.

В нашей работе предварительно изготавливали пластинки размером 30×30 мм из картона толщиной $2 \pm 0,1$ мм. На эти пластинки приклеивали образцы материалов размером 20×30 мм с определенной толщиной. Истирающим материалом служит шлифовальная кремневая шкурка на сарже № 25 класса А по ГОСТ 5009-75. При истирании образцов высота над уровнем держателя 17 должна быть одинаковой и равной 6,8 мм. Эта высота может регулироваться калиброванными накладками.

На диске 4 закрепляют круг шлифовальной шкурки. Подготовленные для испытания образцы помещают в гнездо рычага и закрепляют их так, чтобы выступающая часть образца над уровнем держателя была равна 6,8 мм, регулируя эту высоту накладками. Рычаг с образцами устанавливают так, чтобы стержень 10 входил в полый вал. На конец стержня 10 подвешивают груз 11. Крышку прибора закрывают и устанавливают индикатор 13. Его стержень должен соприкасаться с центром пальца 12 рычага 8. Стержень индикатора отодвигают от пальца рычага, включают электромотор и пылесос и начинают истирание образца. После совершения диском прибора 20 оборотов для притирки образцов прибор останавливают, придвигают стержень индикатора к пальцу рычага и отмечают показания индикатора. Это показание считается исходным.

Истирание производят до потери половины средней толщины каждой пары испытуемых образцов, определяя потерю толщины путем вычитания из исходного показания индикатора показаний последующих (20, 40, 60 и т. д.) оборотов диска. Каждые 20 оборотов или 30 с истирания чередуются с «отдыхом», продолжающимся также 30 с, в течение которых прибор ав-

томатически останавливается. Шлифовальную шкурку меняют через каждые 200 оборотов диска. Сопротивление истиранию материалов (об/мм) выражают количеством оборотов, необходимых для истирания 1 мм толщины, как среднее арифметическое результатов испытания двух пар параллельных образцов. Данную методику использовали в связи с тем, что толщина большинства из исследуемых материалов колебалась в пределах от 3 до 6 мм.

Кроме того, можно использовать расчетные методы, изложенные ниже. Одним из них является метод, использующий прибор МИ-2. В этом приборе два образца закрепляются по методике, изложенной выше. Образцы материалов до начала испытаний взвешивают, затем подвергают истиранию в течение 10 мин (400 оборотов истирающей шкурки) и снова взвешивают. Сопротивление истиранию β , Дж/мм³, характеризуют работой трения A , Дж, необходимой для истирания 1 мм³ резины, и вычисляют по формуле

$$\beta = \frac{A}{\Delta V} \cdot K. \quad (1.7)$$

Сопротивление резин на приборе МИ-2 стандартизировано, однако оно не в полной мере воспроизводит процесс истирания при носке обуви, так как не учитывает трение качения и амортизационные свойства материала.

Встречается также методика, в которой результат истирания выражается потерей объема пары образцов V , приходящейся на работу трения, равную 1 квт·ч, и вычисляется по формуле

$$V = \frac{g_1 - g_2}{\gamma \cdot W} \quad [\text{см}^3/\text{квт}\cdot\text{ч}], \quad (1.8)$$

где g_1 и g_2 – вес пары образцов до и после испытания в г;

γ – удельный вес материала данной пары образцов;

W – работа трения, квт·ч.

W вычисляется по формуле:

$$W = \frac{2\pi QRN}{102 \cdot 3600} = \frac{QRN}{58470} \quad [\text{квт}\cdot\text{ч}], \quad (1.9)$$

где N – количество оборотов за время испытаний;

R – расстояние от точки подвешивания груза до оси рычага в м (около 0,4 м);

Q – вес уравновешивающего груза плюс разность весов плеч рычага и вес подвески, на которую укладывается груз, в кг.

Произведение $102 \cdot 3600$ вводится для приведения работы трения к киловатт часам. Если вес уравновешивающего груза или показание динамометра будет равен q_0 , разность весов плеч рычага q_1 , а вес подвески или динамометра – q_2 , то

$$V = \frac{(q_1 - q_2) \cdot 58470}{\gamma RN(q_0 + q_1 + q_2)} \quad [\text{см}^3/\text{кВт} \cdot \text{ч}]. \quad (1.10)$$

Все указанные выше методики встречаются в литературе, что в конечном счете затрудняет сопоставить результаты исследований.

Сопротивление раздиру является одним из достаточно важных показателей качества материалов для низа обуви. Этот показатель позволяет оценить прочность материалов при механических повреждениях [55]. Настоящий стандарт распространяется на резину и резиновые изделия и устанавливает метод определения сопротивления раздиру на образцах-полосках. Сущность метода заключается в растяжении с постоянной скоростью образца с прорезью в центре и измерении максимальной силы, при которой происходит раздир. Стандарт соответствует международному стандарту ИСО 816-1976 в части размеров образца, аппаратуры, принципа испытания, температуры испытания.

Образцы должны иметь форму прямоугольной полоски со сквозной прорезью в центре; прорезь длиной $5 \pm 0,1$ мм должна быть расположена перпендикулярно длине образца. Размеры образца должны соответствовать указанным на рис. 1.36.

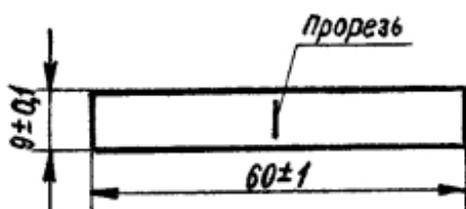


Рис. 1.36. Внешний вид образца для испытания на раздир

Толщина образцов должна быть $2 \pm 0,2$ мм. Образцы вырубают из пластин так, чтобы по длине они соответствовали направлению каландрования или вальцевания. За размеры ширины образца и прорези принимают соответствующие размеры резака.

Допускается проводить испытания на образцах из готовых изделий. Способ заготовки образцов из готовых изделий должен быть указан в нормативно-технической документации на изделие. Количество испытываемых образцов должно быть не менее пяти. Машина разрывная по ГОСТ 7762-74. Толщиномер по ГОСТ 1 1358-74 с ценой деления шкалы 0,01 мм.

Измеряют толщину образцов в зоне прорези. Для облегчения установки образцов в зажимах допускается наносить установочные метки в виде штрихов шириной не более 0,5 мм. Расстояние между метками должно быть 30 ± 1 мм. Метки должны быть нанесены симметрично относительно прорези. Допускается использовать образцы без установочных меток.

Испытания проводят при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости движения подвижного зажима машины 500 ± 50 мм/мин. Допускается проводить испытания при скорости 100 ± 5 мм/мин. Образец закрепляют в зажимах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения. Образцы без установочных меток закрепляют в зажимах машины на расстоянии $15 \pm 0,5$ мм от прорези. Силоизмеритель устанавливают в нулевое положение, приводят в действие механизм растяжения и фиксируют максимальную силу, при которой происходит раздир образца.

Соппротивление раздиру (B) в ньютонах (кгс) вычисляют по формуле (1.11)

$$B = \frac{P_p \cdot h_c}{h_0}, \quad (1.11)$$

где P_p - максимальная сила, при которой происходит раздир образца, Н (кгс);

h_0 - измеренная толщина образца, мм;

h_c - стандартная толщина образца, равная 2 мм.

В качестве дополнительного показателя допускается определять структурную прочность (σ_c) в Па (кгс/см²), которую вычисляют по формуле (1.12)

$$\sigma_c = \frac{P_p}{b \cdot h_0}, \quad (1.12)$$

где P_p - максимальная сила, при которой происходит раздир образца, Н (кгс);

h_0 - измеренная толщина образца, м (см);

b - ширина ненадрезанной части образца, м (см.) ;

вычисляется по формуле: $b = b_0$, где b_0 - ширина образца, м (см) ;

b_n - длина прорези, м (см).

За результат испытаний принимают среднее арифметическое показателей всех испытуемых образцов. Если результаты испытаний отклоняются от средней величины более чем на 10%, то их не учитывают и среднее арифметическое вычисляют из оставшихся образцов, число которых должно быть не менее трех. Если после обработки результатов осталось менее трех образцов, испытание следует повторить.

Один из самых важных показателей качества материалов низа и деталей – это *устойчивость к многократному изгибу* [56]. Настоящий стандарт распространяется на резину для низа и устанавливает методы испытаний на многократный изгиб образцов из подошвенных пластин и деталей.

Метод А предназначен для определения сопротивления образованию и разрастанию трещин при изгибе образца на 90° , чередуемом с его выпрямлением под действием упругих сил резины.

Метод Б предназначен для определения сопротивления образованию и разрастанию трещин при изгибе образца, чередуемом с принудительным выпрямлением.

Метод В предназначен для определения сопротивления разрастанию трещины в образце с проколом при его изгибе, чередуемом с принудительным выпрямлением.

Для испытаний непористых резин по методу А отбор образцов производят по ГОСТ 7926-75. Для пористых резин от каждой пластины отбирают не менее 10 образцов в поперечном или продольном направлениях.

Для испытаний по методам Б и В от каждой пластины отбирают не менее 10 образцов в поперечном и продольном направлениях. Образцы должны иметь форму полоски с размерами, указанными в таблице 1. 19.

Таблица 1.19 – Размеры образцов для испытания на многократный изгиб, мм

| Метод | Вид резины | Длина | Ширина | Толщина |
|-------|--|----------------|--------------|-------------------------|
| А | Непористая Пористая | 68 | 10±1 20±1 | От 2 до 10 |
| Б и В | Непористая Пористая Кожеподобная | 140±2 160±5 | 20±1 | От 2 до 7 От 7 до 10 |

Подготовку к испытанию проводят по ГОСТ 7926-75 и ГОСТ 269-66. Для проведения испытаний по методу А используют следующую аппаратуру:

машину типа Торренса, которая состоит из двух дисков, жестко насаженных на вал. По обе стороны дисков находятся свободно вращающиеся прижимные ролики, что обеспечивает два изгиба образца за один оборот диска:

частота вращения дисков - (250 ± 20) мин⁻¹;

диаметр дисков - (220 ± 2) мм;

диаметр роликов - (75 ± 2) мм;

радиус закругления пазов дисков – 5-1 мм;

глубина пазов дисков - (20 ± 1) мм;

расстояние между пазами - не менее 43 мм.

Ролики должны свободно вращаться вокруг своей оси.

Машина должна обеспечивать изгиб образца на $90 \pm 2^\circ$ и надежное закрепление образцов в пазах дисков, выколзание образцов в процессе испытания не допускается. Зазор между дисками и роликами должен регулироваться, максимальный зазор должен быть не менее 11 мм. Не допускается изменение установленного зазора в процессе испытания. Машина должна быть снабжена счетчиком для подсчета числа оборотов диска.

Примечание. Допускается применять машину без автоматического устройства для подсчета числа оборотов дисков. Число оборотов дисков (n) в тыс. об. вычисляют по формуле:

$$P = v \cdot t \cdot 10^{-3}, \quad (1.13)$$

где v - частота вращения дисков, об/мин,

t - время испытания, мин;

толщинометры по ГОСТ 11358-74 с ценой деления 0,1 мм с нормированным усилием и диаметром измерительных поверхностей не менее 10 мм;

меры длины концевые плоскопараллельные по ГОСТ 9038-83;

лупа с 10 кратным увеличением по ГОСТ 25706-83 или любое оптическое средство измерения с погрешностью не более 0,01 мм.;

линейки металлические по ГОСТ 427-75.

Измеряют толщину образцов по месту изгиба на расстоянии 20 мм от конца, который закрепляют в пазу диска. Подбирают для одновременного испытания группу образцов, отличающихся по толщине не более чем на 0,2 мм. Устанавливают зазор между прижимными роликами и диском с погрешностью не более 0,1 мм с помощью плоскопараллельных концевых мер длины. Зазор должен быть равен максимальной толщине образца в испытываемой группе и максимальной толщине плюс 1 мм для резин механического способа крепления.

Закрепляют шпильками в пазах диска образцы одной группы лицевой стороной по направлению вращения диска. Схема изгиба образцов при испытании

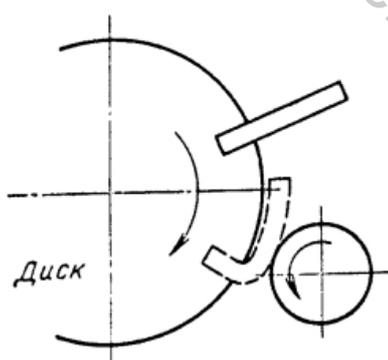


Рис. 1.37. Схема изгиба образцов по методу А

указана на рис. 1.37. Для наблюдения за образцами при испытании машину периодически выключают, изгибают образцы рукой до соприкосновения с диском, и контролируют с помощью измерительной лупы длину трещины в месте изгиба. Частота осмотров зависит от сопротивления резин образованию трещин.

Испытание образцов заканчивают при достижении длины трещины 1,9-2,1 мм и регистрируют число оборотов диска для каждого образца отдельно.

Сопротивление резин для низа обуви многократному изгибу определяют числом изгибов (N) в килоциклах, которое выдерживает образец при достижении трещины длиной 1,9-2,1 мм и вычисляют по формуле:

$$N = 2n, \quad (1.14)$$

где 2 - количество изгибов образца за один оборот диска;

n - число оборотов диска, тыс. об.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов всех параллельных определений и округленное до первого десятичного знака, при

величине до 10,0 килоциклов и при величине свыше 10,0, килоциклов, подсчитанное с точностью до первого десятичного знака и округленное до целого значения.

Для проведения испытания по Методу Б используют следующую аппаратуру: испытательный стенд типа МРС или ИР, с зажимами, один из которых в процесс испытания неподвижен, а другой совершает возвратно-поступательное движение с частотой (100 ± 10) или (250 ± 20) цикл/мин. Смещение подвижного зажима от крайнего верхнего до нижнего положения должно быть равно $(78 \pm 0,5)$ мм, минимальное расстояние, регулируемое установкой неподвижного зажима, от $(2 \pm 0,2)$ до $(62 \pm 0,2)$ мм. Зажимы должны быть параллельны друг другу и двигаться в одной плоскости, допускаемая непараллельность не должна превышать 0,5 мм. Прибор должен быть снабжен автоматическим устройством для подсчета числа циклов движения нижнего зажима.

Число изгибов образца (N) в килоциклах вычисляют по формуле:

$$N = v \cdot t, \quad (1.15)$$

где v - частота колебаний подвижного зажима, килоцикл/мин,

t - время испытания, мин. ;

толщиномеры, металлические линейки, лупы.

Измеряют толщину образцов в середине их длины. Вычисляют минимальное расстояние между зажимами (l) в мм по формуле

$$L = 2,43 \cdot s, \quad (1.16)$$

где s - толщина образца, мм;

2,43 - коэффициент растяжения наружного слоя резины на 70 %.

Величину, рассчитанную с точностью до второго десятичного знака, округляют до целого значения. Рекомендуется устанавливать величину расстояния между зажимами в зависимости от толщины образцов.

Подбирают группу образцов с одинаковой величиной минимального расстояния между зажимами.

Устанавливают неподвижный зажим на рассчитанное минимальное расстояние между зажимами. Закрепляют образцы при максимальном расстоянии между зажимами в строго вертикальном положении, без натяжения и изгиба, на

расстоянии не менее 2 мм друг от друга. Устанавливают прибор на заданную частоту циклов изгибов образцов.

Схема изгиба образца при испытании дана на рис.1. 38.

При испытании следят за тем, чтобы образцы при изгибе были обращены лицевой поверхностью наружу. Испытательный стенд периодически останавливают и осматривают образцы по месту изгиба при минимальном расстоянии между зажимами. Частоту осмотров проводят через 5-10 килоциклов. Длину трещин измеряют металлической линейкой или другим измерительным прибором. Испытание образца заканчивают при достижении длины трещины 1,9-2,1 мм. Регистрируют число

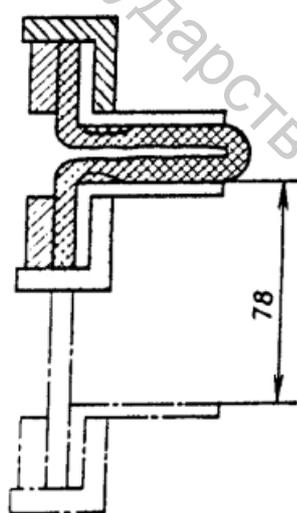


Рис. 1.38. Схема изгиба образцов по методу Б и В

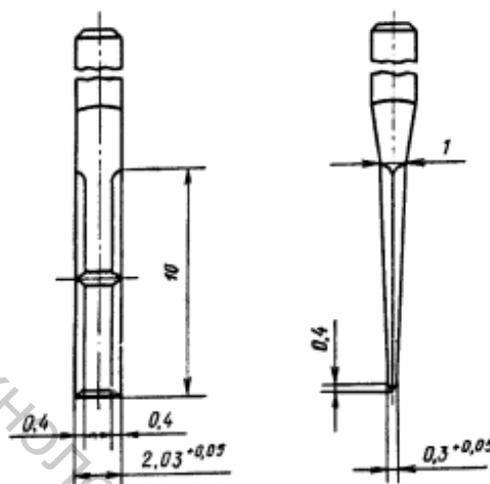


Рис. 1.39. Копье для прокола образцов в соответствии с испытанием по методу В

изгибов для каждого образца отдельно. Сопротивление резины для низа обуви многократному изгибу определяют числом изгибов (N) в килоциклах, которое выдерживает образец при достижении трещины длиной 1,9-2,1 мм.

Для проведения испытаний по Методу В применяют аппаратуру и копьё для прокола образцов в соответствии с рис. 1.39. Образец помещают на подложку из картона. Устанавливают посередине копьё перпендикулярно плоскости образца. Прокол наносят одним ударом так, чтобы копьё выступало из образца с противоположной стороны на 2,5-3,0 мм. Трещина прокола должна быть перпендикулярна продольной оси образца.

Допускается смачивать копьё водой или мыльным раствором. При закреплении образца прокол должен находиться посередине максимального расстояния между зажимами в месте наибольшего изгиба образца. Испытание образцов заканчивают при разрастании трещин от прокола до 10 мм. Регистрируют число изгибов для каждого образца отдельно. Сопротивление резин для низа обуви разрастанию трещины, образованной при проколе образца, при многократном изгибе определяют числом изгибов (N) в килоциклах, которое выдерживает образец до разрастания трещины длиной в 10 мм.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов всех параллельных определений и округленное до первого десятичного знака, при величине до 10,0 килоциклов и при величине свыше 10,0, килоциклов, подсчитанное с точностью до первого десятичного знака и округленное до целого значения.

Учитывая то, что в реальной носке обуви угол изгиба составляет, в среднем, 25° было проведено ряд исследований, в которых образцы нагружали до 100000 циклов. Такие исследования проводятся в ряде зарубежных стран и на них имеется соответствующая нормативно-техническая база. Испытания проводили также на приборах обеспечивающих угол изгиба до 90° . Образцы испытывали с проколом и без. Методика прокола образцов изложена выше.

Одной из наиболее важных характеристик, определяющих технологические свойства материалов низа, является их *клеящая способность*, которую можно определить по нормативной документации, изложенной в соответствующем стандарте [10]. Настоящий стандарт распространяется на обувные клеи и устанавливает методы испытаний прочности клеевых соединений на сдвиг и расслаивание.

Пробы клея отбирают в зависимости от количества упаковок. Разовые пробы клея массой не менее 200 г отбирают из середины упаковки, тщательно перемешивают и составляют среднюю пробу массой около 2 кг, которая применяется для испытания. Отобранную среднюю пробу помещают в банку с притертой крышкой.

Образцы материалов: кожи для верха и низа обуви, пластины поливинилхлорида, двухслойная кирза, резины кожволон, отбирают в соответствии с требованиями нормативно-технической документации, утвержденной в установленном порядке.

Размеры образцов в зависимости от вида испытаний должны соответствовать указанным в табл. 1.20.

Таблица 1.20 - Размеры образцов в мм

| Вид испытания | Длина | Ширина | Рабочая длина образца |
|---------------------------|---------|-----------|-----------------------|
| Прочность на сдвиг | 79-81 | 19,5-20,5 | 10±0,2 |
| Прочность на расслаивание | 119-151 | 24,5-30,5 | 100±0,2 |

Для проведения испытания должны применяться:

пресс ручной, автоматический, обеспечивающий давление не менее 3-3,5 кг/см² (Па);

машина разрывная типа РТ-250 с ценой деления 0,2 кг с пишущим устройством для регистрации диаграммы «сила-путь».

Клеи и образцы материалов кондиционируют при температуре 20±2 °С и относительной влажности воздуха 65±5% в течение 24 ч. Перед проведением испытаний производят нанесение клея на образцы материалов, сушку клеевой пленки, активацию клеевых пленок, склеивание образцов по нормативно-технической документации, утвержденной в установленном порядке. Склеенные образцы материалов кондиционируют при температуре 20±2°С и относительной влажности воздуха 65± 5%:

для определения первоначальной прочности склеивания:

1 мин - для клеев-расплавов и 30 мин - для клеев на органических растворителях;

для определения окончательной прочности склеивания - 24 ч.

Для накопления факультативных данных по показателям прочности на сдвиг и расслаивание склеенные образцы подвергают различной предварительной обработке.

Форма образца для испытания прочности на сдвиг указана на рис. 1.40.

Форма образца для испытания прочности на расслаивание указана на рис. 1.41.

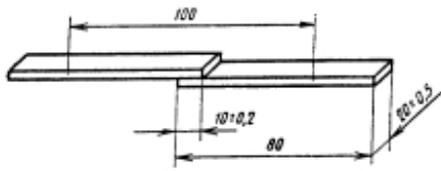


Рис. 1.40. Форма образца для испытания прочности на сдвиг

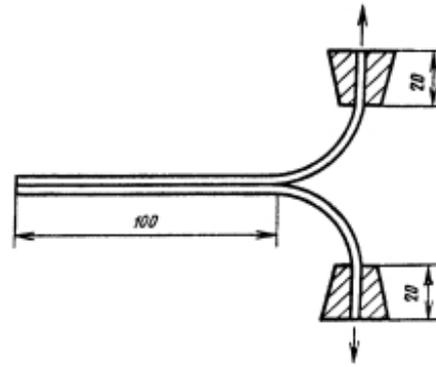


Рис. 1.41. Форма образца для испытания прочности на расслаивание

При испытании клеевых соединений на сдвиг, склеенный образец закрепляют в зажимное приспособление машины таким образом, чтобы расстояние между зажимами составляло 100 мм и клеевой шов находился в плоскости растяжения. Скорость движения зажима 100 мм/мин. Испытание проводят до разрыва образца и определяют максимальную силу разрыва.

При испытании прочности клеевых соединений на расслаивание, несклеенные концы образца отгибают на длину 20 мм, затем закрепляют в зажимное приспособление разрывной машины.

Расслаивание образцов производят при скорости движения зажима 100 мм/мин. Во время расслаивания регистрируют диаграмму «сила-путь». Для определения средней величины силы расслаивания образца берут значения, зафиксированные на диаграмме «сила-путь» в 10 точках по длине образца через каждые 10 с, при этом первую величину не учитывают.

Прочность на сдвиг (τ_k) в кг/см² (Н/см²) вычисляют по формуле

$$\tau_k = \frac{\tau}{f_0}, \quad (1.17)$$

где τ - максимальная сила, необходимая для сдвига соединенных материалов, кг;
 f_0 - поперечное сечение клеевого шва, см².

Прочность на расслаивание (T_f) в кгс/см (Н/см) вычисляют по формуле

$$T_f = \frac{T}{B}, \quad (1.18)$$

где T - сила, необходимая для расслаивания двух склеенных образцов, кгс;
 B - ширина образца, см.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов испытаний прочности на сдвиг и расслаивание.

Анализируя указанные выше методы испытания механических свойств материалов для низа обуви нельзя не отметить, что в их перечень не вошли такие из них как, например:

- методы испытания на сжатие, которые, безусловно, оценивают свойства материалов низа к «растоптыванию»;
- метод определения эластичности, характеризующий в определенной степени амортизационные свойства обуви;
- методы определения усталостной выносливости при многократном растяжении;
- метод определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием и др.

Указанное выше свидетельствует только об одном - уровень научных исследований и имеющейся практической базы оставляет желать лучшего, т.е. нужно разрабатывать новые методы исследования, совершенствовать имеющиеся в наличии, а также регламентировать перечень показателей необходимых для оценки качества материалов для низа обуви.

Кроме того, нельзя не учитывать «возраст» стандартов, который свидетельствует о недостаточной проработке их с точки зрения сопоставления с современной нормативно-технической базой используемой за рубежом.

Опыт изучения свойств материалов, полученных на базе отходов пенополиуретанов, позволяет судить о том, что они имеют достаточно близкие физико-механические свойства ко многим материалам, применяемым в обувном производстве. Прежде всего, это касается резин, но можно найти аналогии со многими материалами, применяемыми для низа обуви.

Как уже было изложено выше, материалы, полученные с использованием отходов пенополиуретанов, могут быть использованы для различных деталей низа обуви: наружных, внутренних и промежуточных.

С нашей точки зрения, материалы, полученные из отходов пенополиуретанов, по своим физико-механическим свойствам наиболее приближены к резинам, хотя отдельные показатели близки к свойствам материалов из поливинилхлорида, ТЭП, ПУ и др.

Применение резин и деталей из них не потеряло актуальность до сегодняшнего момента, так как они обладают достаточно хорошими физико-механическими свойствами. Учитывая то, что предлагаемая нами технология позволяет получать как пористые, так и монолитные изделия, рассмотрим полученные материалы в сравнении со свойствами резин.

Учитывая то, что получаемые из отходов пенополиуретанов изделия, в основном имеют монолитную структуру, сравним их свойства с известными материалами для низа обуви. К ним относятся: монолитные резины, кожволон, пластины из ПВХ, полиуретана и т.д. Для этого приведем физико-механические свойства в виде таблицы 1.21.

Таблица 1.21 - Физико-механические свойства материалов для низа

| Показатели | УО «ВГТУ» ОАО «Красный Октябрь» | УО ВГТУ | Кожволон | ПВХ монолит | Резиновые непористые | Исходные пенополиуретановые |
|---|---|------------|----------|----------------|-------------------------|--------------------------------|
| Плотность, г/см ³ | 1,50 | 1,50 | 1,15 | 1,35 | 1,3 | 0,6 |
| Твердость по Шору, у.е. | 75 | 85 | 85 | 80 | 75 | 55 |
| Предел проч- ности при раз- рыве, МПа | 6,8 | 6,9 | 6,0 | 3,5 | 4,5 | 6 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 370 | 400 | 350 | 400 | 170 | 450 |
| Остаточное удлинение, % | 25 | 30 | 12 | 25 | 25 | 15 |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ | 5,0 | 5,5 | 3,9 | 2 | 2,5 | 5,0 |
| Сопротивление многократному изгибу, кило- цикл | 100 | 100 | 10 | 15 | 15 | 100 |

В рисунках под соответствующими свойствами представлены материалы, пронумерованные в колонках таблицы.

Анализ таблицы 1.21 позволит сделать следующие выводы, что полученные материалы из отходов пенополиуретанов обладают достаточно хорошими физико-механическими свойствами и могут быть использованы для изготовления материалов и деталей для низа обуви. Проанализируем эти показатели более подробно.

Твердость по Шору А приведенных в таблице 1.21 материалов отличается несущественно от монолитных материалов. Это может свидетельствовать о том, что полученные материалы, из отходов пенополиуретанов, вполне соответствуют по своим свойствам материалам для низа обуви (рис. 1.42). Этот показатель характеризует, кроме того, амортизационные свойства материалов, однако количественное его измерение не определено.

Предел прочности – безусловно, одна из наиболее важных прочностных характеристик материалов. Материалы, полученные из отходов производства, обладают высокими прочностными характеристиками (рис. 1.43). Это свидетельствует о том, что введением наполнителей можно модифицировать их свойства в зависимости от требований, предъявляемых к тем или иным деталям низа обуви, то есть снижая прочность, в разумных пределах, добиваться определенных показателей.

Относительное удлинение – это вред. Ни одна из важных характеристик материалов, так как в реальном производстве и носке изделия материалы не подвержены деформациям, представленным в таблице 1.21. Кроме того, область деформирования материалов весьма близка, за исключением непористых резин.

Остаточное удлинение материалов характеризует с одной стороны пластические их свойства, с другой стороны предельное состояние материалов при растяжении. Учитывая сказанное выше об относительных удлинениях, можно отметить то, что этот показатель не является определяющим для

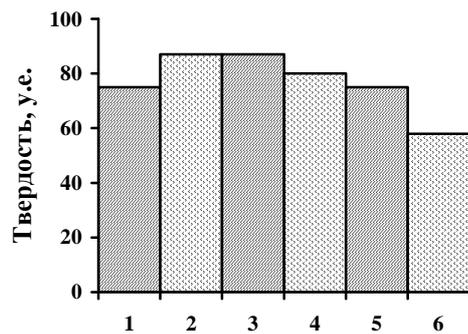


Рис. 1.42. Сравнительная диаграмма твердости различных материалов

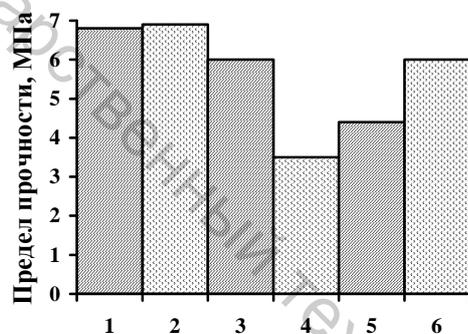


Рис. 1.43. Сравнительная диаграмма предела прочности различных материалов

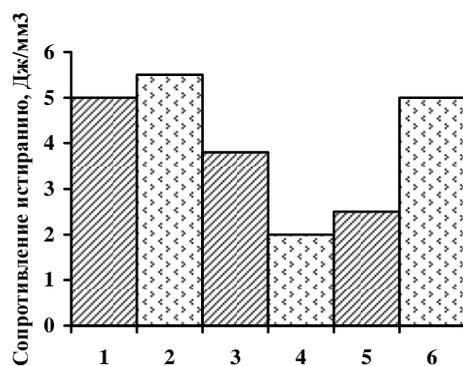


Рис. 1.44. Сравнительная диаграмма сопротивления истиранию различных материалов

материалов для низа обуви, так как они не подвергаются подобным нагрузкам.

Один из наиболее важных показателей – это устойчивость к истиранию. Материалы, полученные из отходов пенополиуретанов, значительно превосходят по этому показателю кожволон, ПВХ и непористые резины, что свидетельствует об их высоких эксплуатационных свойствах, рис. 1.44. Данный показатель, безусловно, связан с исходной структурой материалов. Это свойство является определяющим для применения подобных материалов в качестве наружных деталей обуви.

В процессе носки повседневные материалы подвергаются многократному изгибу. Одним из наиболее часто встречаемых дефектов низа обуви является излом подошв. Это связано с усталостными процессами, возникающими в материалах низа, а также с низкотемпературными воздействиями. В связи с этим, сопротивление многократному изгибу, один из наиболее важных показателей. Однако, из-за разного подхода к оценке этого показателя, оценить это свойство достаточно сложно. Считается, что если материал выдерживает более 100000 циклов изгибов, то это достаточно. В реальной носке на излом подошвы влияют очень многие факторы, например, прокол подошвы, воздействие соли и нефтепродуктов и т.д. Кроме того, методики предлагают варианты изгиба от 25° до 180°, последнее явно не соответствует реальным условиям носки.

Таким образом, материалы, полученные из отходов пенополиуретанов, вполне соответствуют свойствам материалов, применяемых для низа обуви. Они могут быть использованы в качестве подошвенных и набоечных материалов. Следует отметить также, что возможна модификация их свойств, которая позволит получить материалы с необходимым комплексом показателей.

Приводятся методы переработки отходов обувных пенополиуретанов, а также возможные направления их вторичного использования. Проведен

анализ существующих методов переработки отходов пенополиуретанов, их достоинства и недостатки.

Приведены составы полиуретановых композиций, которые используются в обувной промышленности, методы их синтеза, а также физико-механические свойства материалов для низа обуви, полученных на базе отходов.

Оцениваются достоинства и недостатки способов регенерации пенополиуретановых отходов. Приводятся данные по свойствам материалов, полученных из отходов. Оцениваются варианты модификации получаемых материалов.

Показаны работы, проведенные сотрудниками Витебского государственного технологического университета, связанные с переработкой отходов пенополиуретанов, которые включают внедрение в производство технологий получения вкладыша в пяточную часть обуви, а также изготовление различных подошвенных материалов. Предлагаются технологические процессы переработки отходов пенополиуретанов.

Проведен подробный анализ оборудования для переработки отходов пенополиуретанов. В результате оценки оборудования для дробления отходов было предложено использование роторно-ножевых дробилок.

Показываются достоинства термомеханического метода деструкции и пластификации отходов обувных пенополиуретанов. Приводятся параметры оборудования для этих целей, их конструктивные особенности и условия переработки. Показано влияние режимов переработки отходов на физико-механические свойства получаемых материалов.

Описывается оборудование, внедренное на ООО «Предприятие Марко», ОАО «Красный Октябрь», СП «Белвест». Опыт внедрения указанного выше оборудования для переработки отходов обувных пенополиуретанов показывает, что оно окупается за 5-7 месяцев.

В результате сравнения физико-механических свойств полученных материалов, установлено, что они обладают достаточно хорошими показате-

лями, и могут быть использованы для изготовления наружных, внутренних и промежуточных деталей обуви.

Проведен анализ методов и средств для проведения испытаний материалов для низа обуви. Установлено, что уровень практической базы оставляет желать лучшего, то есть нужно разрабатывать новые методы исследования, совершенствовать имеющиеся, а также регламентировать перечень показателей, необходимых для оценки качества материалов для низа обуви.

Витебский государственный технологический университет

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОЛИУРЕТАНОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОКРЫВНЫХ АППРЕТУР

В связи с тем, что в настоящее время кожи для верха обуви вырабатывают из сырья тяжелых развесов, отделке принадлежит очень большая роль. Достижение необходимого эффекта отделки зависит от подбора пленкообразователей. Благодаря отделке кожи становятся стойкими к механическим воздействиям, воздействию влаги и загрязнениям, а также приобретают желаемый внешний вид, например, блеск, матовый блеск, эффект тиснения, двухцветного крашения и др. Отделка необходима также для выравнивания неравномерностей крашения в барабане, для скрытия пороков лицевой поверхности кожи или для придания коже определенного грифа. Кроме того, отделочная пленка предохраняет кожу от атмосферных воздействий.

Различают следующие виды отделки:

- в отношении качества наносимого продукта - анилиновая, анилино-подобная, отделка с нанесением сплошного покрытия на лицевую поверхность, полуанилиновая;
- в отношении применяемых для отделки материалов - казеиновая, отделка на основе синтетических полимеров, нитроцеллюлозная, отделка полиуретановыми системами;
- в отношении механической обработки - лощение, прессование.

Аппретирующий материал на кожу может наноситься вручную с помощью тампона, или при аппретировании стыка с помощью щётки или щёточной машины. Средние слои наносимого покрытия, отвердители, (например, формальдегидные растворы) и аппретура, как правило, наносятся распылением с помощью распылителя или распылительного автомата.

На ряде предприятий нашли промышленное применение поливочные машины, которые применяются, в частности, для импрегнирования лицевой поверхности, нанесения пигментированного грунта и нитроцеллюлозного аппретирования.

Для отделки кож с недавнего времени используются также печатные машины. Эти машины пригодны для нанесения растворов анилиновых красителей, пигментов, органических лаков и средств для закрепления бахтармы. С помощью гравированных нажимных валков возможно нанесение на кожу специальных рисунков.

Кожи в процессе отделки подвергаются сушке, промежуточному и окончательному прессованию с помощью гидравлического пресса, что позволяет достичь требуемую гладкость материала. Для выполнения специфических рисунков на лицевой поверхности может также применяться рельефная плита для имитации мери лицевой поверхности всех видов кож (например, рисунка пор, рисунка, характерного для поверхности крокодиловой кожи и т.д.) [57, 58].

2.1. Аппретуры, применяемые в обувном производстве

Аппретуры - это растворы или дисперсии полимеров, предназначенные для окончательной и восстановительной отделки обуви с целью придания ее поверхности определённого вида. Кроме того, некоторые стойкие к атмосферным и механическим воздействиям составы служат в качестве закрепителя (защитной плёнки) для другого рода отделки-подкраски, обработки восковыми эмульсиями [13].

Для изготовления аппретур используют природные и искусственные смолы и воски, синтетические полимеры, дисперсии полимеров.

В зависимости от характера плёнкообразователя и соответствующего ему растворителя различают аппретуры водные, спирто-водные и на основе органических растворителей. Водные аппретуры изготавливают с применением плёнкообразователя - шеллака (спирто-водный раствор), казеина (щёлочно-водный раствор), а также дисперсионного типа - на основе акриловых и восковых эмульсий.

Покрытие восковыми эмульсионными аппретурами с последующим

легким полированием вращающимися щетками обеспечивает исключительно хороший внешний вид обуви с верхом из натуральной кожи с естественным лицевым слоем и казеиновым покрытием, предназначенной для носки в сухих условиях. Однако водные аппретуры на основе природных полимеров и восков не отличаются стойкостью к влаге и другим внешним воздействиям, поэтому при носке обувь с таким покрытием быстро теряет хороший внешний вид [13].

Выбор аппретур для обуви определяется свойствами отделяемых поверхностей [48].

Аппретуры шеллачные выпускают двух видов: водные и спиртовые. Водные шеллачные аппретуры используют для отделки верха обуви из кож с казеиновым покрытием, а также для отделки низа обуви из искусственных кож. Спиртовые шеллачные аппретуры предназначены для отделки верха обуви из кож с покрытием из эмульсионных плёнкообразователей, в том числе закреплённых нитролаком или нитрокраской, а также для отделки низа обуви из искусственных кож.

Для изготовления аппретур шеллачных используют неотбеленный или отбеленный шеллак, а также предварительно изготовленную шеллачную композицию, которая представляет собой сплав шеллака с пластификатором.

Для приготовления шеллачных спиртовых аппретур в сосуд с плотно закрывающейся крышкой заливают в соответствии с рецептурой спирт. Затем при энергичном перемешивании засыпают измельчённый шеллак или шеллачную композицию. Шеллак растворяется при комнатной температуре (20-25 °С) при периодическом перемешивании. Допускается подогрев на водяной бане до температуры 35-38 °С. После полного растворения шеллака или шеллачной композиции и фильтрации через вчетверо сложенную марлю аппретура готова к употреблению.

Для приготовления шеллачных водных аппретур в сосуд заливают по рецептуре воду (при изготовлении чёрной аппретуры добавляют нигрозин водорастворимый), нагревают её до температуры 80-90 °С и загружают гид-

рокарбонат натрия, после чего небольшими порциями при перемешивании загружают измельченный шеллак или шеллачную композицию. Полученный раствор фильтруют для удаления шеллачного воска через вчетверо сложенную марлю. После охлаждения в аппретуру по рецептуре добавляют этиловый спирт. Готовую аппретуру перед отпуском в цех дополнительно фильтруют через вчетверо сложенную марлю.

Таблица 2.1 – Химический состав шеллачных аппретур

| Компонент | Аппретура спиртовая | | | Аппретура водная | | | | |
|------------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|--------|-------------------------------|--------|--|
| | обыч- ная | кон- цент- риро- ванная | из компо- зиции шелла- ка | из отбеленного шеллака | | из неотбелен- ного шеллака | | из ком- позиции шелла- ка, не- окра- шенная |
| | | | | неок- рашен- ная | черная | неок- рашен- ная | черная | |
| Шеллак отбеленный | 10 | 14 | - | 13 | 12 | - | - | - |
| Шеллак неотбелен- ный | - | - | - | - | - | 17,9 | 17,9 | - |
| Композиция шел- лачная | - | - | 15 | - | - | - | - | 18 |
| Триэтаноламин | - | - | - | - | 2,1 | - | - | - |
| Масло ализариновое | 2,5 | 3,5 | - | - | 0,5 | - | 0,5 | - |
| Спирт этиловый | 87,5 | 82,5 | 85 | 10 | 7 | 7 | 7 | 20 |
| Гидрокарбонат на- трия | - | - | - | 1,53 | - | 2,1 | 2,1 | 1,6 |
| Нигрозин водорас- творимый 100% | - | - | - | - | 1 | - | 2 | - |
| Вода | - | - | - | 75,47 | 77,4 | 73 | 71 | 60,4 |

Примечания: - масло ализариновое в шеллачной аппретуре может быть заменено дибутилфталатом и триэтиленгликолем в том же количестве или касторовым маслом в пересчёте на жирные кислоты;

- в шеллачных водных аппретурах из неотбеленного шеллака допускается увеличение спирта до 10%;

- при изготовлении шеллачных аппретур бикарбонат натрия может быть заменен триэтаноламином в эквивалентном количестве или тремя компонентами: сода кальцинированная - 10% от массы шеллака, мочевины - 3% от массы шеллака;

- триэтаноламин может быть заменен бикарбонатом натрия в эквивалентном количестве.

Таблица 2.2 - Требования к шеллачным аппретурам

| Показатель | Виды аппретур | | | | | |
|--|---------------------|-------------------------|------------------------|--------------|--------------------------|-----|
| | шеллачная спиртовая | | шеллачная водная | | | |
| | обычная | повышенной концентрации | из отбеленного шеллака | | из неотбеленного шеллака | |
| неокрашенная | | | чёрная | неокрашенная | чёрная | |
| Содержание сухого остатка, %, не менее | 10 | 15 | 12 | 12 | 16 | 16 |
| Концентрация водородных ионов (рН), не более | 4,5 | 4,5 | 8,2 | 8,2 | 8,2 | 8,2 |
| Скорость высыхания при 20°С и относительной влажности 60-65 %, не более(мин) | 10 | 12 | 15 | 15 | 15 | 15 |

Композиция шеллачная представляет собой сплав шеллака отбеленного и пластификатора. Применяется композиция шеллачная для изготовления шеллачных аппретур водной и спиртовой.

В состав шеллачной композиции входит: шеллак отбеленный – 70%; масло ализариновое - 30%.

Примечание: масло ализариновое может быть заменено дибутилэталатом, маслами касторовым или триэтиленгликолем.

Требования: растворимость в этиловом спирте должна быть полная, допускается незначительная опалесценция. Не допускается механических примесей в композиции. Кислотное число не более 8,5.

В состав шеллачной спиртовой аппретуры из композиции шеллачной входит: композиция шеллачная – 15%; спирт этиловый (96%-ный) – 85%.

В состав шеллачной водной неокрашенной аппретуры из композиции шеллачной входит: композиция шеллачная – 18%; бикарбонат натрия - 1,6 %; спирт этиловый (96%-ный) – 20%; вода - 60,4%.

Аппретуры поливинилбутиральная, поливинилацетатная, циклогексанонформальдегидная. Данные аппретуры применяют для отделки верха и низа обуви в замен шеллачной спиртовой аппретуры. Аппретуры бесцветны, что позволяет применять их для отделки верха обуви из кож покрывного крашения белого цвета и светлых тонов (табл. 2.3).

Таблица 2.3 - Составы аппретур поливинилбутиральной, поливинилацетатной и циклогексанонформальдегидной (в %)

| Компонент | Аппретура | | | |
|--|-------------------------|----|----------------------|---|
| | поливинилбутиральн 1 | 2 | поливини ацетатна | циклогек нонфе- нолформа дегидна |
| Поливинилбутираль ла- ковый | 6 | - | - | - |
| Поливинилбутираль клеевой марки КА или КБ | - | 3 | - | - |
| Поливинилацетатный лак ВА-558 | - | - | 13 | - |
| Смола циклогексанон- формальдегидная (смо- ла ЦГФ) | - | - | - | 10-15 |
| Дибутилфталат | 3 | 2 | 2 | 2 |
| Спирт этиловый 96% | 91 | 95 | | |

Таблица 2.4 – Требования к спиртовым поливинилбутиральным аппретурам

| Наименование | Показатель | |
|---|--|--|
| | аппре- тура из поли- винил- бути- раля лаково- го | аппре- тура из поли- винил- бути- раля клеево- го |
| Содержание сухого остатка, %, не менее | 6,0 | 13,0 |
| Скорость высыхания при 20 °С и относи- тельной влажности воздуха 60-65% мин, не более | 10,0 | 10,0 |

Аппретура спиртовая поливинилацетатная. Изготавливается разбавлением поливинилацетатного спиртового лака.

В состав спиртовой поливинилацетатной аппретуры входит: поливинилацетатный лак – 13%; дибутилфталат или диоктилфталат – 2%; спирт этиловый (96%) – 85%.

Аппретуры нитроцеллюлозные. Применяют для отделки верха обуви из кож с покрытием эмульсионными пленкообразователями, в том числе закреплённых нитролаком или нитрокраской, для отделки верха обуви из синтетических кож с полиуретановым покрытием и низа обуви из искусственных кож. Аппретуру наносят методом распыления.

Для приготовления нитроцеллюлозных аппретур нитролак, нитроэмульсионные лаки и нитроклей разбавляют органическими растворителями и для повышения эластичности покрытий вводят пластификатор (таблица 2.5). Для выравнивания цвета верха обуви из кож анилинового крашения используют цветные нитроцеллюлозные аппретуры. Для этого в состав аппретур вводят растворы спирторастворимых, ацетонорастворимых или основных красителей.

Таблица 2.5 – Составы нитроцеллюлозных аппретур (в %)

| Компонент | Номер состава | | | |
|------------------------------|---------------|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Нитролак НЦ-573 | 19 | 19 | - | - |
| Нитроэмульсионный лак НЦ-542 | - | - | 20 | - |
| Нитроцеллюлозный клей | - | - | - | 10 |
| Этилацетат | 39,5 | 30 | 40 | 30 |
| Бутилацетат | 39,5 | 29 | 40 | 35 |
| Спирт этиловый 96% | - | 20 | - | 23 |
| Касторовое масло | 1 | 1 | - | 2 |
| Дибутилфталат | 1 | 1 | - | - |

Например, для получения аппретур коричневого цвета используют спирторастворимые красители для мебельной промышленности.

Аппретура на основе смолы БМК-5. Аппретуры применяют для отделки верха обуви из кож с покрытием эмульсионными плёнкообразователями, в том числе закреплённых нитролаками или нитрокраской, для отделки верха обуви из синтетических кож с полиуретановым покрытием. Аппретуру наносят на отделяемую поверхность методом распыления. В состав аппретуры на основе смолы БМК-5 входят: смола БМК-5-4%; этилацетат- 40%; бутилацетат – 37%; спирт этиловый (96%) – 18%; дибутилфталат- 1%. Для приготовления аппретуры в сосуд с плотно закрывающейся крышкой загружают согласно рецептуре этиловый спирт, этил- и бутилацетат. Затем маленькими порциями при перемешивании засыпают смолу БМК-5. Смесь нагревают на водяной бане при температуре 35-38 °С. После полного растворения смолы БМК-5 в аппретуру при перемешивании вводят пластификатор.

Аппретуры казеиновые. Применяют для отделки верха обуви из кож с казеиновым покрытием, из юфти в сочетании с искусственной кожей с каучуковым покрытием. Казеиновую аппретуру готовят на обувных предприятиях непосредственно перед употреблением, так как она легко загнивает. Для изготовления аппретуры применяют казеин кислотный или аппретуры казеиновые сухие, включающие казеин, пептизатор и краситель водорастворимый (для чёрных аппретур). В состав казеиновых сухих аппретур входит (в %):

| | чёрная | неокрашенная |
|-------------------------------|--------|--------------|
| Казеин технический кислотный | 77,0 | 86,2 |
| Бура техническая | 12,3 | 13,8 |
| Нигрозин водорастворимый 100% | 10,7 | - |

Примечание: бура техническая может быть заменена кальцинированной содой в эквивалентном количестве с соответствующим увеличением казеина.

Порошок сухой казеиновой аппретуры не должен иметь комков, слипшихся частиц, гнилостного запаха и следов плесени. Материалы, входящие в сухую казеиновую аппретуру, должны полностью растворяться при изготовлении жидкой аппретуры.

Для приготовления казеиновой жидкой аппретуры в сосуд с водяным или паровым обогревом и мешалкой наливают воду, которую нагревают до кипения. Для получения чёрной аппретуры в воду добавляют водорастворимый нигрозин небольшими порциями (вода:нигрозин = 7:1) (см. таблицу 2.6).

Таблица 2.6 - Рецептúra казеиновой жидкой аппретуры

| Химматериал | Содержание в % | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|----------|----------------------------|----------|
| | аппретура казеиновая жидкая | | аппретура казеиновая конц. | |
| | чёрная | неокраш. | чёрная | неокраш. |
| Казеин кислотный | 14,0 | 14,0 | 20,0 | 20,0 |
| Бура техническая | 2,24 | 2,24 | 3,2 | 3,2 |
| Фенол кристаллический | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Масло ализариновое | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Аммиак водный технический | 0,2 | - | 0,2 | - |
| Нигрозин водорастворимый 100% | 2,8 | - | 2,8 | - |
| Спирт этиловый 96% | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| Вода | 71,76 | 74,76 | 64,8 | 67,8 |

Примечание: Бура может быть заменена едким натрием или аммиаком водным в эквивалентном количестве; ализариновое масло может быть заменено триэтиленгликолем; в зимний период времени допускается увеличение количества спирта до 10%.

После полного растворения нигрозина добавляют воду и содержимое охлаждают до температуры 25-30 °С. В охлаждённый раствор красителя засыпают казеин для набухания в течение 2 ч при периодическом помешивании. Затем загружают пептизатор (буру) и при постоянном перемешивании температуру раствора постепенно поднимают до 70 °С и поддерживают до полного растворения казеина. Готовый раствор казеина охлаждают до температуры 30-40°С, вводят антисептик (фенол кристаллический), ализариновое масло, разбавленное водой в соотношении 1:1 и осветлённое аммиаком, этиловый спирт. Всё тщательно перемешивают в течение 20-30 мин. Готовую аппретуру фильтруют через сложенную вчетверо марлю. Аппретуры казеи-

новые жидкие должны быть однородными и не должны иметь гнилостного запаха (см. табл. 2.7).

Аппретура «Акрилон». В настоящее время в связи с появлением новых материалов для верха обуви идут интенсивные поиски новых плёнкообразующих веществ для аппретур. Так, находит все большее применение акриловая аппретура «Акрилон», изготавливаемая на основе смеси акриловых эмульсий с добавлением аммиака (25%-ный раствор) и пластификатора в спиртовом растворе. Аппретуру изготавливают из смеси акриловых эмульсий БМ-12 и МБМ-3 с добавкой водного раствора этилового спирта, аммиака и пластификатора (см. таблицу 2.8). Аппретуру применяют для отделки верха обуви из кож с покрытием эмульсионными плёнкообразователями, в том числе закреплённых нитрокраской, а также кож с казеиновым покрытием. Для приготовления аппретуры "Акрилон" смешивают все компоненты.

Таблица 2.7 - Требования к жидким казеиновым аппретурам

| Наименование | Показатель | |
|---|-----------------------------|--|
| | аппретура казеиновая жидкая | аппретура казеиновая концентрированная |
| Содержание сухого осадка, %, не менее | 12 | 17 |
| Концентрация водородных ионов (рН), в пределах | 7,5-8,5 | 7,5-8,5 |
| Скорость высыхания 18-20 °С и отн. влажности 60-65%, мин. | не более 15 | не более 15 |

Таблица 2.8 -Рецептура аппретуры «Акрилон»

| Химматериал | Содержание в % | | |
|------------------------|----------------|------|----|
| | 1 | 2 | 3 |
| Эмульсия БМ-12 | - | 37,3 | - |
| Эмульсия МБМ-3 | - | 4,5 | - |
| Аммиак водный технич. | - | 3,0 | - |
| Спирт этиловый 96% | - | 25,2 | - |
| Ализариновое масло | - | 2,1 | - |
| Вода | - | 27,6 | - |
| Рецептура разбавителя: | | | |
| Спирт этиловый 96% | 50 | 50 | 60 |
| Вода | 50 | 50 | 40 |
| Аммиак водный | - | 3,2 | - |
| Смачиватель СВ-1056 | 3,0 | - | - |
| Смачиватель СВ-1226 | - | - | 1 |

Примечание: Разбавление аппретуры (в вес. ч.) производят в следующих соотношениях: аппретура «Акрилон» -100, разбавитель – 25-20, смачиватель СВ-1056 – 3, смачиватель СВ-1226 – 1.

Аппретуры восковые. Изготавливают на основе восковой эмульсии и применяют для отделки верха обуви из кож казеинового крашения.

Состав основной восковой эмульсии (в %):

| | |
|-----------------------|------|
| Воск монтаж | 4,8 |
| Воск шеллачный | 8,0 |
| Воск пчелиный | 3,2 |
| Препарат СП-7 | 3,2 |
| Гидроксид натрия 100% | 3,2 |
| Вода | 80,2 |

Для изготовления эмульсии воски и СП-7 сплавляют, постепенно добавляют горячую воду и варят эмульсию до полного эмульгирования. Горячую воду в раствор следует вводить осторожно, небольшими порциями, чтобы

исключить разбрызгивание. Предварительно в воду добавляют щёлочь. Восковая эмульсия должна быть однородной, без механических примесей; рН должен быть в пределах 7,5-8,5. Разбавленная до концентрации 5% восковая эмульсия должна быть устойчива не менее 1 ч.

Для отделки верха обуви коричневого цвета восковую аппретуру готовят из 92,6% основной восковой эмульсии и 7,4% пергидроля.

Состав основной восковой эмульсии (в %):

| | |
|-----------------|------|
| Монтаж-воск | 4,1 |
| Шеллачный воск | 8,0 |
| Пчелиный воск | 3,2 |
| Препарат СП-7 | 3,2 |
| Едкий натр 100% | 0,6 |
| Вода | 80,2 |

Примечание: Применяется для отделки обуви с верхом из кожи коричневого цвета (тёмных оттенков); для отделки обуви с верхом из кож чёрного цвета с казеиновым покрытием композиция восков заменяется одним монтаж-воском.

В состав восковой аппретуры для отделки верха обуви (коричневого цвета и светлых расцветок) входит: основная восковая эмульсия – 92,6 %; пергидроль – 7,4 %. В состав аппретуры восковой чёрной (грунт) для первого аппретирования входит: основная восковая эмульсия – 91,66 %; нигрозин растворимый (7%-ный раствор) – 8,34%.

В состав аппретуры восковой чёрной для второго аппретирования (в %) входит: основная восковая эмульсия – 94,3 %; нигрозин водорастворимый (7%-ный раствор) – 5,7%.

В состав аппретуры восковой для отделки кож ярких и светлых расцветок входит: восковая эмульсия отбеленная – 50,0%; аппретура казеиновая

бесцветная – 25,0%; аппретура шеллачная водная из отбеленного шеллака – 25,0%.

Составы комбинированной аппретуры (в %):

| | №1 | №2 |
|---|----|----|
| Шеллачно-водная аппретура | 40 | 40 |
| Восковая эмульсия из отбеленного воска монтана | 40 | - |
| Эмульсия оксалена (окисленного полиэтиленового воска) | - | 40 |
| Эмульсия акриловая №1 | 20 | 20 |

Аппретура комбинированная водная. Эту аппретуру изготавливают смешиванием шеллачно-водной или казеиновой аппретуры, восковой эмульсии и латекса (акриловой эмульсии, латекса ДММА-65-1ГП). Применяют такие аппретуры для отделки верха обуви из

кож с анилиновым и полуанилиновым покрывным крашением. Для повышения блеска покрытие верха обуви после отделки аппретурой полируют мягкими волосяными или текстильными щетками с воском. Аппретуру на отделываемую поверхность наносят тампоном или губкой.

В настоящее время на предприятиях обувной промышленности используют главным образом импортные аппретуры. Наиболее распространенными из них являются отделочные и покрывные аппретуры немецкой фирмы «КЕК» и итальянской фирмы «КЕНДА ФАРБЭН». Характеристика некоторых из них приведена в таблице 2.9.

На ООО «Предприятие Марко» применяется **импортная аппретура «Дрессинг»**, поставляемая предприятию фирмой «Байер». В состав аппретуры «Дрессинг» входит: плёнкообразователь (не указан); растворитель - бутилацетат, этилацетат, 2-пропанол. В зависимости от вязкости аппретуры применяют пульверизаторы с соплами разных диаметров.

Разработана **однокомпонентная полиуретановая аппретура «Поллодерм»** для нанесения на верх обуви из кож с различной заводской отделкой. Аппретура представляет собой раствор уретанового эластомера в смеси органических растворителей (диметилформамиде, циклогексаноне, ацетоне, этилацетате, бутилацетате, метилэтилкетоне). Соответствующий подбор рас-

творителей и других химических веществ позволяет получать растекающиеся, быстросохнувшие и блестящие покрытия.

Полиуретановая аппретура характеризуется очень высокой устойчивостью к истиранию и изгибу, не подвержена старению, что обеспечивает её большую устойчивость в процессе носки. Такое покрытие мало загрязняется. Так аппретура «Полодерм» характеризуется следующими показателями: вязкость $11,05 \pm 0,5$ с, время высыхания 60 с при температуре 20 °С, устойчивость покрытия к многократному изгибу не менее 50 тысяч циклов, устойчивость к сухому и мокрому трению не менее 500 и 250 оборотов диска. Наряду с деталями верха полиуретановыми аппретурами можно отделывать полиуретановые и поливинилхлоридные подошвы [14].

Существует несколько методов нанесения аппретуры на поверхность обуви. Одним из основных и распространённых является метод распыления.

Главным органом этого метода является пульверизатор, работающий под действием сжатого воздуха. Пульверизаторы обычно имеют комплект съёмных сопел (форсунок), которые могут давать струю распыляемой смеси различной формы. Наиболее равномерное покрытие получается при использовании сопел с вращающимся винтообразным распределителем струи.

Водные и спиртовые аппретуры иногда наносят вручную резиновой губкой или тампоном. Однако более эффективным является метод нанесения их с помощью пульверизатора. При этом благодаря равномерному и интенсивному распылению аппретуру можно наносить на поверхность, более тонким и равномерным слоем.

При нанесении отделочных составов с помощью пульверизатора в любом случае требуется применение специальных камер с интенсивной вытяжкой, в которые помещается обувь.

При использовании пневматических пульверизаторов возможны значительные потери отделочных составов, так как при обработке не весь состав попадает на изделие. В этом отношении более эффективным является нанесение отделочных составов в электростатическом поле, что позволяет довес-

Таблица 2.9 – Характеристика импортных аппретур фирм «КЕК» и «КЕНДА ФАРБЭН»

| Название | Применение | Метод нанесения | Заключительная обработка | Окончательный результат |
|--|--|-------------------------|---|--|
| Жидкие аппретуры на водной основе | | | | |
| АПРЭТТО БРИЛЛЭНТ 24 отделочная | Для всех типов кож | Распылителем | Не требует дальнейшей обработки | Придает особо яркий блеск и красивый внешний вид |
| КЕНДА-БРИЛ 24 покрывная | Для всех типов кож с уплотненным лицом. Особенно хорош для гладких шлифованных телячьих кож или полужокоз крупного размера с накатом «бокс» | Губкой или распылителем | 1. Х/б щеткой, обработанной «АБРАЛЮКС 32800». 2. Шерстяной щеткой, обработанной «КАРНАУБА 32817» | Придает особо яркий блеск, делает кожу приятной на ощупь, выравнивает лицевой слой кожи |
| СТАР-ЛЮКС 24 покрывная | Для всех типов кож с рыхлой отдушистой лицевой поверхностью. Особенно хорош для кож с казеиновым покрытием, для козых кож и шевро | Губкой или распылителем | 1. Х/б щеткой, обработанной «АБРАЛЮКС 32800». 2. Шерстяной щеткой, обработанной «КАРНАУБА 32817» | Придает поверхности особо яркий блеск, делает кожу приятной на ощупь, выравнивает лицевой слой кожи, тем самым улучшая ее качество |
| Жидкие аппретуры на основе растворителя | | | | |
| КЕНДАГ-ЛОСС серия 326200 отделочная | Для хромовой телячьей кожи и полужокоз крупного размера с накатом или нарезкой «бокс», шевро, для кож телячьих с неподшлифованным лицом и нитродублированных кож | Распылителем | Не требует дальнейшей обработки | Полировка с приданием законченного и яркого вида, шелковистость на ощупь |
| ПРОДОТТО С 38100 нейтральный отделочная | Для всех натуральных и синтетических кож | Распылителем | Не требует дальнейшей обработки | Отделка на основе растворителя придает повышенную яркость, не желтеет. Превосходное сопротивление к изгибам |
| Аппретура с жировым эффектом | | | | |
| ГАРДЭ-НИЯ 35680 отделочная | Для жирных и полужирных кож матового оттенка | Губкой | Шерстяной щеткой, обработанной «КАРНАУБА 32817» | Мягкая отделка, придающая жировое ощущение и шелковистость, яркий оживленный вид |
| АНТАРА 35684 отделочная | Для жирных и полужирных кож матового оттенка | Губкой или распылителем | Шерстяной щеткой, обработанной «КАРНАУБА 32817» | Придает коже незначительный блеск с жировым ощущением |
| ГРАССО – НАТУРАЛЕ 35681 отделочная | Для жирных и полужирных кож матового оттенка | Губкой | Не требует дальнейшей обработки | Придает коже жировое ощущение, делая ее мягкой и водонепроницаемой |
| Аппретура для оживления замши и нубука | | | | |
| ВЕЛЮР 42 | Для всех типов велюровых кож | Распылителем | Не требует дальнейшей обработки | Улучшает велюровый слой, оживляя его. Не вызывает изменения цвета |
| ГРЕАСОЛ 35682 | Для всех типов велюровых кож. Особенно хорош для нубука | Распылителем | Не требует дальнейшей обработки | Улучшает велюровый слой, оживляя цвет, придает жировое ощущение |
| АНТАРА 35683 | Для всех типов велюровых кож. Особенно хорош для нубука | Распылителем | Не требует дальнейшей обработки | Придает своеобразное жировое ощущение, но не маслянистости, оживляет цвет |

ти полезное использование отделочного состава до 60-80%. Кроме того, метод позволяет проводить обработку в закрытой кабине и предотвращать таким образом попадание летучих растворителей в окружающую среду, которое при обычной пульверизации неизбежно даже в случае применения хорошей вытяжки [13].

Аппретирование можно осуществлять и вручную текстильными тампонами или губкой (морской или резиновой), но этот метод малопроизводителен и не позволяет равномерно покрывать поверхность верха обуви аппретурой. Кроме того, покрытие получается относительно толстое, что отрицательно сказывается на его свойствах при эксплуатации [13, 14].

2.2. Методы исследования покрывных аппретур

Покрывные аппретуры исследуются в основном по свойствам пленок, отлитых из них и высушенных в свободном состоянии. Плёнки из дисперсий и других связующих веществ можно получать следующими способами: на чистую, установленную в строго горизонтальном положении стеклянную пластинку наливают дисперсию связующего в таком объёме, чтобы получилась плёнка толщиной 0,20-0,25 мм, сушка проводится при комнатной температуре; металлический обруч диаметром 10 ± 2 см обтягивают целлофаном, предварительно смоченным водой. При этом получается совершенно гладкая поверхность. На эту поверхность наливают связующее (из расчёта 12 г сухого вещества). Металлический обруч аккуратно потряхивают до тех пор, пока дисперсия не распределится равномерно на целлофане. Целлофан снимают с металлического обруча, и плёнку высушивают при комнатной температуре.

Для кондиционирования плёнки после сушки выдерживают при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха $65 \pm 5\%$ в течение 24 часов. Для ускоренного старения плёнки выдерживают при температуре 70 °С в течение 24 часов в сушильном шкафу, а затем ещё 24 часа при температуре 20°С и относительной влажности воздуха 100%. Кондиционирование

плёнок, подвергнутых старению, продолжается 48 часов.

Отлитые плёнки субъективно оценивают по цвету, липкости, мутности, трещинам и другим свойствам.

В данном разделе приведены следующие методики исследования покрывных аппретур:

- определение удлинения и предела прочности при растяжении;
- определение плотности сшива полимера пленки;
- определение набухаемости пленок в органических растворителях и в воде;
- определение светостойкости пленок;
- испытание пленок на старение;
- испытание пленок на морозостойкость;
- определение миграции красителя пленок;
- определение термостойкости;
- определение устойчивости к многократному изгибу;
- определение устойчивости к сухому и мокрому трению (на приборе ИПК-1);
- определение адгезии к сухой и мокрой коже;
- определение толщины покрытия на коже;
- определение липкости покрытия;
- экспресс-прибор для определения качества покрывной пленки;
- определение адгезии;
- определение водостойкости покрытия;
- оценка блеска поверхности покрытий;
- определение устойчивости покрытия к сухому и мокрому трению (на приборе ИТ-3).

Определение удлинения и предела прочности при растяжении. После кондиционирования исходные плёнки толщиной 0,2-0,25 мм, шириной 10 мм и длиной 100 мм растягивают на динамометре при рабочей длине 20 мм и

скорости растяжения 100 мм/мин.

Определяют направление при удлинении на 100 и 300 %. После кондиционирования в течение 24 часов определяют остаточное удлинение и параллельно предел прочности при растяжении и максимальное удлинение (при разрыве). Расчёт ведется по формулам:

$$\sigma_{100} = \frac{P_{100} \cdot 100}{ab} \quad (2.1)$$

$$\sigma_{300} = \frac{P_{300} \cdot 100}{ab} \quad (2.2)$$

$$\sigma_p = \frac{P_{max} \cdot 100}{ab} \quad (2.3)$$

$$E_{max} = \frac{(L_2 - L_1) \cdot 100}{L_1} \quad (2.4)$$

$$E_{ост} = \frac{(L_3 - L_1) \cdot 100}{L_1}, \quad (2.5)$$

где σ_{100} и σ_{300} - напряжение при удлинении 100 и 300%, Н/мм²;

P_{100} и P_{300} - нагрузка при удлинении на 100 и 300%, Н;

a - толщина плёнки, мм;

b - ширина плёнки, равная 5 мм;

P_{max} - нагрузка в момент разрыва, Н;

σ_p - предел прочности при растяжении, Н/мм²;

L_1 - исходная длина, равная 20 мм;

L_2 и L_3 - длина рабочей части в момент разрыва после 24 ч выдержки, мм;

E_{max} - максимальное удлинение при разрыве, %;

$E_{ост}$ - остаточное удлинение, %.

Для испытания плёнок обычно используют динамометр Поляни (рисунок 2.1) при скорости растяжения 4-6 м/мин. Усилие растяжения фиксируется с помощью упругой стальной пластинки 5 определённой толщины, лежащей на двух опорах 4 и 9. Пластинка должна быть помещена углублением (кернером) кверху. Снизу к середине пластинки прикасается щуп 10 индикатора 6. В процессе растяжения образца пластинка пригибается и усилие пе-

редаётся на индикатор 6. Образец 12 имеет форму двойной лопаточки, общая длина его 50 мм, длина рабочей части 25 мм. Он закрепляется в клеммах

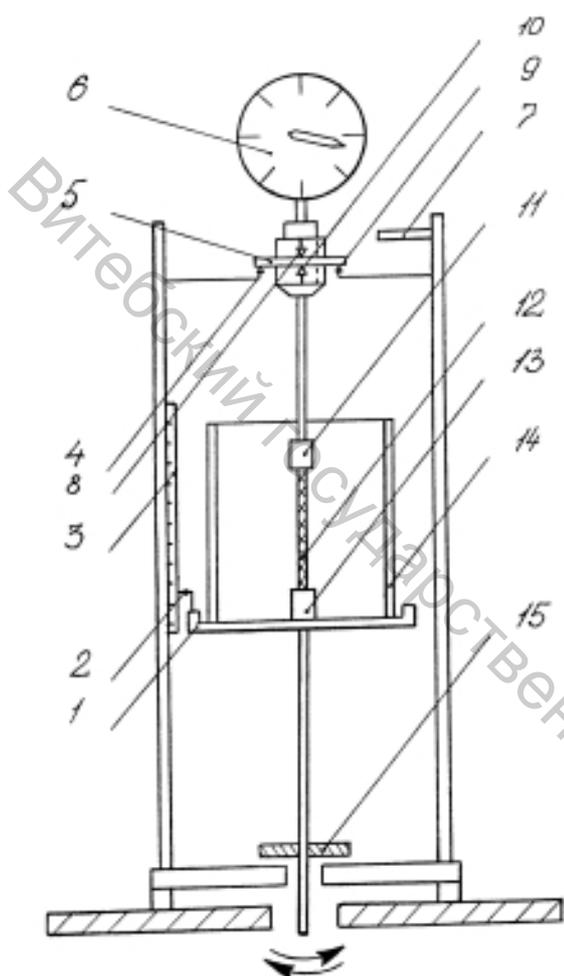


Рис.2.1. Динамометр Поляни

верхнего 11 и нижнего 13 зажимов. Верхний зажим 11 в нерабочем положении находится на предохранительном рычажке - консоли 7 и не должен касаться пластинки. В рабочем положении щуп 8 верхнего зажима помещается в кернер пластинки. Нижний зажим передвижной и соединен с винтом, который через систему зациклений приводится во вращение от мотора. Привод и мотор динамометра - реверсивные, то есть позволяют опускать и поднимать нижний зажим. При испытании образца нижний зажим перемещается вниз, передавая растягивающее усилие на образец. Фиксация винта в рабочем положении осуществляется с помощью гайки 15 закрепленной с лимбом. Стрелка 2 соединена с нижним зажимом 13 и указывает на шкале 3 величину удлинения. Прибор снабжен термостатирующей камерой 14, устанавливаемой на площадке 1, что позволяет проводить испытания при повышенной температуре. Работа на динамометре начинается с подбора и калибровки пластинки из того набора, который прилагается к прибору. Необходимо установить ту пластинку, при которой разрыв образца достигается за 0,5-0,8 оборотов стрелки индикатора. Если прогиб пластинки соответствует более чем одному обороту стрелки индикатора, то такую пластинку нельзя применять. Пластинку устанавливают кернером вверх, щуп индикатора приводят в соприкосновение с нижней стороной пластинки, стрелка индикатора должна быть в нулевом положении. В верхнем зажиме, находящемся на пре-

дохранителе, осторожно закрепляют образец, к нижнему концу образца подводят нижний зажим и закрепляют. Затем верхний зажим снимают с предохранителя и ставят на пластинку.

Вставлять образец в клеммы нужно так, чтобы длина рабочего участка составляла точно 25 мм, а расстояние между клеммами было 20-23 мм, поэтому образец несколько прогибается. Чтобы привести образец в вертикальное положение, делают несколько холостых оборотов, учитывая что при каждом обороте лимба расстояние между клеммами увеличивается на 1 мм. Включают мотор и проверяют расстояние между клеммами с помощью металлической линейки. Если оно равно 25 мм, то на шкале удлинений отмечают нулевую точку (например, 10 мм), от которой и ведут отсчёт величины удлинения.

После этого включают мотор и снимают показания индикатора в зависимости от числа оборотов лимба вплоть до необходимой нагрузки или до разрыва образца.

По серии показателей строят кривую $\sigma_r = f(E)$. Расчёт ведут по приведенным выше формулам.

Определение плотности сшива полимера плёнки. Для достижения необходимой термостойкости полиакрилатных плёнок полимер структурируют путём специальных обработок или вводят сополимер, способный образовывать поперечные связи.

Степень структурирования (плотности сшивки) является важной характеристикой полимеров, применяемых для отделки кожи. Равновесный модуль E_∞ зависит от концентрации поперечных сшивок в единице объёма полимера:

$$E_\infty = \frac{3RT\rho}{M_c}, \quad (2.6)$$

где R - газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(град· моль);

T - абсолютная температура, К;

ρ - плотность полимера, г/см³;

M_c - средняя молекулярная масса участка цепи между сшивками.

Равновесный модуль рассчитывают из уравнения, описывающего равновесную деформацию полимеров:

$$\sigma_{\infty_{уст}} = E_{\infty} e. \quad (2.7)$$

Образец плёнки закрепляют в зажимах динамометра, измеряют длину рабочей части между зажимами, помещают в термостатирующую камеру, в которой в течение 5-10 мин выдерживают при температуре 70°C, быстро растягивают на 30-50% и записывают начальные показатели индикатора. В растянутом состоянии образец охлаждают до комнатной температуры и в течение 3-4 часов фиксируют падение напряжения (убывающие показания индикатора). В течение первого часа показания следует снимать с интервалом 15-20 с, затем через 20 мин. При появлении 3-4 одинаковых показаний индикатора запись прекращают.

По средним данным (из четырёх образцов строят графическую зависимость $\theta = f(\tau)$. Экстраполяцией линейного участка кривой на ось ординат находят θ_{∞} , рассчитывают равновесный модуль, а затем среднюю молекулярную массу участка цепи между поперечными сшивками, то есть плотность поперечных сшивок.

Определение набухаемости плёнок в органических растворителях и в воде. При определении набухаемости плёнок в органических растворителях используется образец площадью 4 см² после кондиционирования. Взвешенный образец плёнки в чашке Петри погружают на 2 часа в соответствующий растворитель (этанол, бутилацетат, ацетон, керосин с температурой кипения 130-200 °C), потом слегка обсушивают и снова взвешивают. Набухание определяется по увеличению массы, выраженному в процентах от исходной. Если вследствие сильного набухания или гелеобразования массу образца невозможно определить, то это необходимо отметить в журнале.

Для определения набухаемости в воде используют образец плёнки

площадью от 20 до 30 см². Кондиционированные образцы плёнок взвешивают и погружают в чашку Петри с дистиллированной водой на 1 час, затем их вынимают из воды, слегка обсушивают фильтровальной бумагой и снова взвешивают. Определяют увеличение массы. Далее образцы выдерживают ещё в течение 22 часов в воде, взвешивают и сушат 24 часа в эксикаторе над силикагелем, кондиционируют и снова взвешивают.

Вычисляют увеличение массы после 2 и 24 часового набухания в воде в процентах к исходной массе и потерю массы высушенного и кондиционированного образца по сравнению с исходной, что соответствует количеству вымываемых водой. Расчёт ведут следующим образом:

$$Q_2 = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \cdot 100 \quad (2.8)$$

$$Q_{24} = \frac{M_{24} - M_1}{M_1} \cdot 100 - A \quad (2.9)$$

$$A = \frac{M_1 - M_3}{M_1} \cdot 100, \quad (2.10)$$

где M_1 - масса кондиционированного образца, г;

M_2 и M_{24} - масса набухшего образца через 2 и 24 часа;

M_3 - масса высушенного и кондиционированного образца, г;

Q_2 и Q_{24} - набухание за 2 и 24 часа, %;

A - количество вымываемых водой, %.

Для определения линейного набухания в воде берут образец диаметром 56 мм, погружают его в чашку Петри с дистиллированной водой. Через 1 и 24 часа измеряют увеличение диаметра, которое относят к исходному значению.

Определение светостойкости плёнок. Размеры образца для определения светостойкости должны быть достаточными для точной оценки света. Образец плёнки подвергается облучению под кварцевой лампой на расстоянии 30 см в течение 8-16 и 24 часов. После этого определяют изменения окраски по сравнению с необлучённым образцом. Светостойкость плёнки оценивается по пятибальной системе путём сравнения с необлучёнными образ-

цами с применением типовой серой шкалы. Светостойкость образцов, не изменивших цвета, оценивается в 5 баллов [59].

Испытание плёнок на старение. При испытании на старение плёнки выдерживают в термостате при температуре 70 °С. Плёнки из ПВХ выдерживают в течение трёх суток, каучуковые - в течение 10 суток. Результаты старения характеризуются потерей в весе и падением удлинения.

Для испытания на старение берут 3 образца, имеющие одно направление. Форма и размер образцов такие же, как образцов, предназначенных для испытания на разрыв [60].

Образцы, замеренные по ширине и толщине, взвешивают с точностью до 0,01 г и затем на нитке, продёрнутой через расширенную часть лопаточки подвешивают в термостате; при этом образцы должны находиться друг от друга и от стены на расстоянии не менее 3 см.

После взвешивания в термостате в течение вышеуказанного времени и суточного отдыха плёнки повторно взвешивают и подвергают разрыву.

Результатами старения испытываемой плёнки являются: среднее арифметическое из величин уменьшения веса трёх образцов, выраженное в процентах к первоначальному их весу, а также из величин коэффициентов старения по удлинению.

Коэффициент старения по удлинению вычисляется по формуле [78]:

$$K = \frac{Z_1}{Z}, \quad (2.11)$$

где K - коэффициент старения;

Z_1 - относительное удлинение при разрыве образца после старения, %;

Z - относительное удлинение при разрыве контрольного образца до старения, %.

Испытания плёнок на морозостойкость. Для испытания образца на морозостойкость методом падающего груза необходима холодильная камера (шкаф), в которой можно установить необходимую температуру в пределах от 20 до - 45°С.

Образцы, предназначенные для испытания на морозостойкость, заго-

тавливают заранее в виде колец диаметром 15 мм с шириной боковой поверхности, равной 20 мм.

Полоски, выкроенные из испытуемой плёнки, огибают вокруг валика соответствующего диаметра, обвязывают в двух местах ниткой и снимают в таком виде с валика.

Таблица 2.10 - Форма и пример записи результатов испытания

| Температура | Трещины | Состояние образца, на грубение |
|-------------|---------|--------------------------------|
| -25 | нет | не грубеет |
| -30 | нет | слегка грубеет |
| -40 | есть | сильно грубеет |

Перед испытанием заготовленные образцы выдерживают при заданной температуре в холодильной камере в течение 30 минут.

Пример оформления результатов испытания указан в таблице 2.10.

Определение миграции красителя пленок. Определение заключается в том, что плёнка, окрашенная испытуемым красителем, помещается в прибор и на неё накладывается такая же плёнка, но окрашенная в белый цвет.

При помощи специального груза в отдельных местах создаётся нужное удельное давление $\geq 1 \text{ кг/см}^2$.

Если в течение 24 часов на белой плёнке не окажется пятна, хотя бы слабо окрашенного в цвет второй плёнки, то такой краситель считается стойким к миграции. Иначе - нестойким.

Способность красителей к миграции указывает в большинстве случаев на растворение красителей в пластификаторах или на химическую связь веществ, входящих в композицию пластика с красителем.

В первом случае оттенок пятен будет соответствовать цвету красителя, во втором случае он может быть не тождественным с цветом красителя (в результате химического взаимодействия веществ) [61].

Определение термостойкости. Термостойкость покрытия определяется температурой, при которой происходят расплавление и сдвиг покрытия в процессе испытания. Этот показатель определяется на специальном приборе, сконструированном в ЦНИИКПе. Рабочим органом прибора является конус 1 (рисунок 2.2), который в процессе испытания нагревается с помощью

электронагревателя 4 и приклеивается к образцу кожи 3 с покрытием.

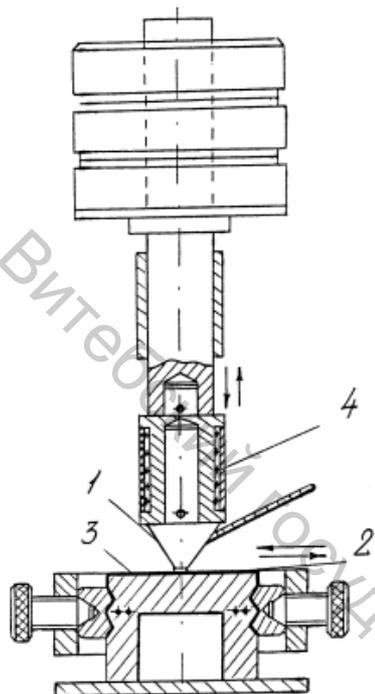


Рис. 2.2. Основной рабочий орган прибора для определения термостойкости покрытий на коже

Ползунок 2, в котором закреплён образец, совершает относительно инструмента возвратно-поступательное движение с постоянной скоростью. После каждого хода ползунок останавливается в исходном положении, что даёт возможность наблюдать за изменением состояния покрытия. Давление на образец кожи и скорость движения ползунка соответствуют условиям термических обработок обуви на обувных фабриках.

Для испытания вырубают два образца из стандартного участка в форме прямоугольника размером 100x18 мм. Предварительно образцы выдерживают в эксикаторе

над серной кислотой (плотностью 1,3-1,32 г/см³) в течение 24 часов. Затем образец закрепляют в ползунке специальными винтами, опускают на кожу конус 1, нагретый до температуры 50 °С и в таком положении выдерживают в течение 1 минуты. После этого включают ползунок и наблюдают за изменением покрытия через каждые 5 °С повышения температуры. Термостойкость покрытий на коже хромового дубления для верха обуви из шкур КРС и козлиных, равная температуре 130 °С, считается отличной, 115-120 °С хорошей и 100-105 °С удовлетворительной.

Определение устойчивости к многократному изгибу. Устойчивость покрытия на коже к многократному изгибу определяют на приборе ИПК-2. Этот показатель характеризуется числом изгибов образца кожи до появления дефектов на покрытии.

Прибор ИПК-2 состоит из корпуса 1 (рисунок 2.3) установленного на четырёх ножках, нижних зажимов 7, верхних зажимов 6, переключателя скоростей 2 и счётчика 3 импульсов, и приспособления 4 для переключения ско-

рости. Внутри корпуса имеется коробка скоростей и электродвигатель.

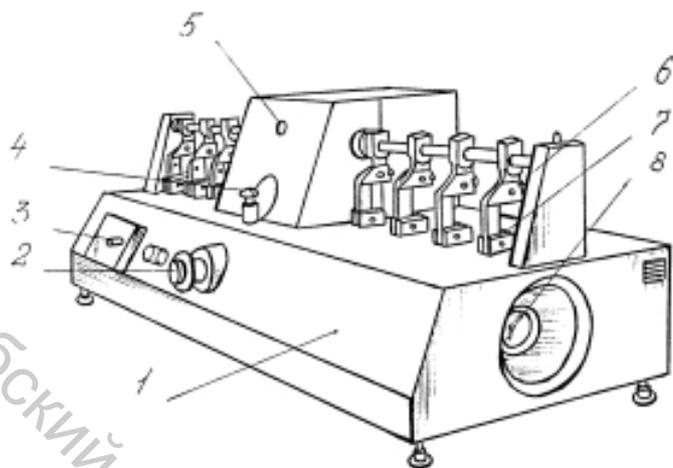


Рис. 2.3. Прибор ИПК-2

Вращение механизма коробки скоростей осуществляется от электродвигателя через соединительную муфту. Коробка скоростей рассчитана на 4 частоты вращения: 50, 75, 100 и 150 мин⁻¹. Для переключения скоростей на ходу прибора поднимают приспособление 4,

затем переключатель 2 скоростей устанавливают на необходимую скорость и опускают приспособление 4 в исходное положение. Установку верхних зажимов в нулевое положение 5 осуществляют ручкой вала электродвигателя 8.

Для испытания стандартного участка вырезают прямоугольные образцы кожи размером 45 x 80 мм и выдерживают их в течение 24 часов в эксикаторе над серной кислотой (плотностью 1,3-1,32 г/см³), затем образец сгибают в середине в продольном направлении, вставляют в верхний зажим прибора и зажимают винтом. Часть образца, возвышающуюся над зажимом, отворачивают вниз за зажим так, чтобы край изгиба спадал вертикально вниз.

Свободный конец образца без натяжения закладывают в нижний зажим и плотно зажимают винтом. На приборе ИПК-2 одновременно испытывают 8 образцов. В зависимости от условий эксперимента выбирают одну из четырех скоростей вращения (50, 75, 100 или 150 мин⁻¹).

Проверку лицевой поверхности образцов кож производят при включенном приборе и дополнительном освещении. Испытания заканчивают по достижению устойчивости к многократному изгибу, равной 500 изгибов для кож, выработанных из шкур свиного сырья; 800 изгибам – для кож из козлины; 1500 изгибам – для кож из шкур КРС. Использование лаковых кож заканчивают при появлении трещин.

Лицевую поверхность лаковых кож осматривают после 3000 изгибов.

При отсутствии нарушения покрытия испытания продолжают, образцы проверяют через каждые 500 изгибов. При отсутствии нарушения покрытия и после 7000 изгибов испытания продолжают, а образцы проверяют через каждые 1000 изгибов.

Оценку результатов испытания всех кож, кроме лаковых, производят в балльной системе: 4 балла – отсутствие трещин; 3 балла – мелкая сетка; 2 балла – мелкие трещины без разрушения поверхности кожи и без осыпания покрытия; 1 балл - явно выраженная трещина с разрушением поверхности кожи и осыпанием покрытия.

Определение устойчивости к сухому и мокрому трению. Метод определения устойчивости покрытия на коже к сухому и мокрому трению заключается в истирании лицевой поверхности образца кожи до нарушения покрытия. Определение этого показателя производят на приборе ИПК-1 (рисунок 2.4).

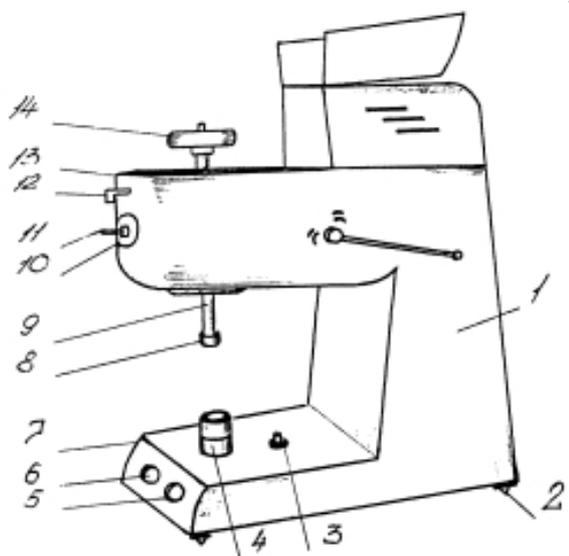


Рис. 2.4. Прибор ИПК-1

Прибор состоит из корпуса 1, установленного на четырёх ножках 2, три из которых регулируются. В корпусе имеется уровень 3 для установки прибора в горизонтальное положение. На передней части корпуса внизу расположены кнопки управления. Кнопка 4 служит для включения прибора, кнопка 5 - для пуска прибора с вращением шпинделя 6 по часовой стрелке кнопка 7 - с вращением шпинделя против часовой стрелки. На передней части корпуса вверху находится счётчик 8 и ручки 9 и 10 для установки нулевого положения счётчика. Тумблер 11 служит для включения и выключения счётчика. В нижней части корпуса расположен стол 12, в котором зажимается испытуемый образец кожи. Внутри шпинделя 6 вставляется войлочная подушка 13. Подъём или опускание шпинделя производится пу-

тём поворота ручки 9 на 180°. Через червячный редуктор, который находится внутри корпуса и соединён через муфту с валом электродвигателя, шпиндель приводится во вращение. При испытании на верхней части шпинделя 6 устанавливается груз 14 массой от 0,7 до 2,5 кг.

Образцы кож для определения устойчивости покрытия к сухому и мокрому трению отбирают из участков, прилегающих к месту отбора проб для физико-механических испытаний (ГОСТ 937.0-75). Образцы имеют форму круга диаметром 40 мм.

Перед проведением испытания вырубленный образец (диаметром 25 мм) войлока выдерживают в воде при комнатной температуре не менее 4 часов. В 200 мл воды замачивают не более 10 образцов войлока.

Намокший войлок подсушивают следующим образом: образец на фильтровальной бумаге (8 слоев) кладут на стол прибора и на него опускают шпиндель на 3 с. Затем подсушенный войлок вставляют в паз шпинделя.

Образцы кож закрепляют на столе прибора. На закреплённый образец кожи опускают шпиндель с войлоком. Счётчик устанавливают на ноль и включают прибор. Испытания проводят без дополнительной нагрузки на шпиндель. Образцы проверяют через каждые 100 оборотов, для эмульсионного покрытия через каждые 20 оборотов, периодически меняя направление вращения шпинделя. Испытания заканчивают при появлении первого признака нарушения покрытия. При отсутствии нарушения покрытия испытания прекращают после 500 оборотов для кож с эмульсионным покрытием.

Определение адгезии к сухой и мокрой коже. Для характеристики прочности прилипания покрытия на основе эмульсионных плёнообразователей и нитролаков следует производить испытания на 5-10 кожах из партии.

От каждой кожи (из приполярных участков) отбирают по два образца размером 7x5 см. Полоски миткаля такого же размера равномерно намазывают клеем (из расчёта около 5 г на 50 см² площади) с помощью стеклянной палочки или острого шпателя. В качестве клея используют раствор полиметилакриламида в толуоле и бутиловом спирте (90:10). Затем ткань проклеен-

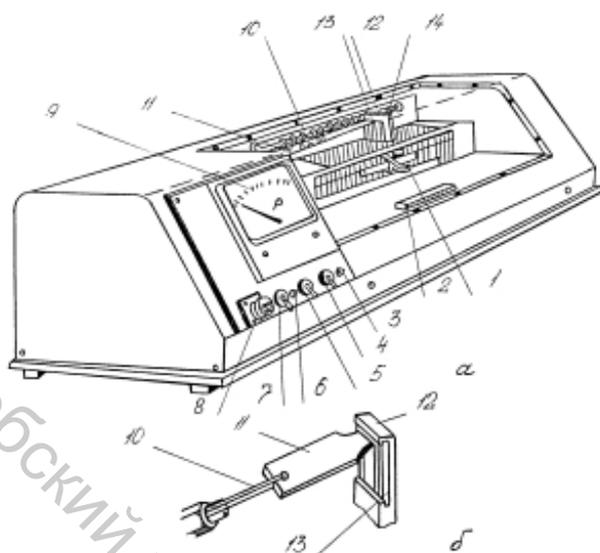
ной стороной накладывают на кожу и приклеивают её таким образом, чтобы клей равномерно распределился по всей поверхности и между тканью и кожей не оставалось пузырьков воздуха. Образцы подсушивают на воздухе при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, прессуют и подсушивают в сушильном шкафу при $T = 50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3-4 часов.

После остывания склеенных поверхностей образцы проверяют на пригодность к испытанию. Пригодными считаются те склеенные образцы, в которых при пробе на отрыв покрывная плёнка остаётся на поверхности ткани и отрыв происходит на границе соприкосновения покрытия с кожей. Из пригодных для определения склеек выштамповывают полоски шириной 1 см и длиной 7 см. Перед испытанием на расслаивание на одном из концов каждой из полосок намечают рабочий участок длиной 5 см, который в свою очередь разделяют поперечными линиями на 5 участков длиной 1 см. Затем каждую полоску вручную расслаивают с одной стороны до начала рабочего участка. Четыре склеенных образца подвергают испытанию на расслаивание в сухом состоянии, а четыре других погружают в тёплую воду (температура $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) на три часа.

Прочность прилипания сухих и мокрых склеек испытывают, отрывая ткань от кожи на разрывной машине РМ-3. При расслаивании склеек отмечают нагрузки, при которых происходит отрыв в конце 1, 2, 3 и 4-го участков. За результат испытания четырёх сухих и четырёх мокрых склеек принимают среднее арифметическое из четырёх найденных средних нагрузок по каждой склейке. Адгезия выражается в Ньютонах на сантиметр.

Принцип действия адгезиометра МК-1 (рисунок 2.5) основан на регистрации усилия отрыва от кожи плёнки покрытия, причём последняя остаётся на склеенной пластинке.

Для определения адгезии на склеенную пластинку размеров 43×10 мм и толщиной $1,9 \pm 0,1$ мм и на образец отделанной кожи размером 15×70 мм наносят тонкий слой клея (адгезива). Стеклопластиковая пластинка плотно прижимается к образцу, так, чтобы между ними не оставалось пузырьков воздуха.



- 1 – каретка;
- 2 – гнездо для лупы;
- 3 и 6 – сигнальные лампочки;
- 4 – выключатель мотора;
- 5 – выключатель шкалы;
- 7 – главный выключатель прибора;
- 8 – корректор для подсоединения регистрирующего устройства;
- 9 – измерительная шкала;
- 10 – крючок;
- 11 – испытуемый образец;
- 12 – держатель;
- 13 – стеклянная пластинка;
- 14 – радиатор

Рис. 2.5. Общий вид (а) и рабочая часть (б) адгезиометра МК-1

Край пластинки на четыре миллиметра должен выступать за образец (рисунок 2.6 а). Склейку (пластинкой вверх) кладут на горизонтальную поверхность и выдерживают 5 минут под грузом 49Н, избыток клея по краям удаляют. После этого склейки зажимают в винтовой пресс и оставляют на 3 часа в термостате при температуре $70 \pm 2^\circ\text{C}$.

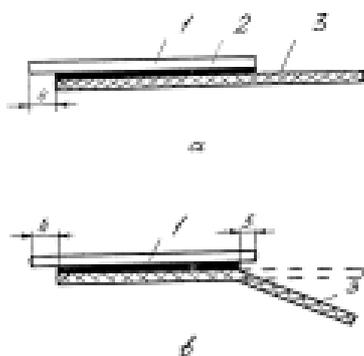


Рис. 2.6. Склейка, окончательный и предварительный надрыв образца

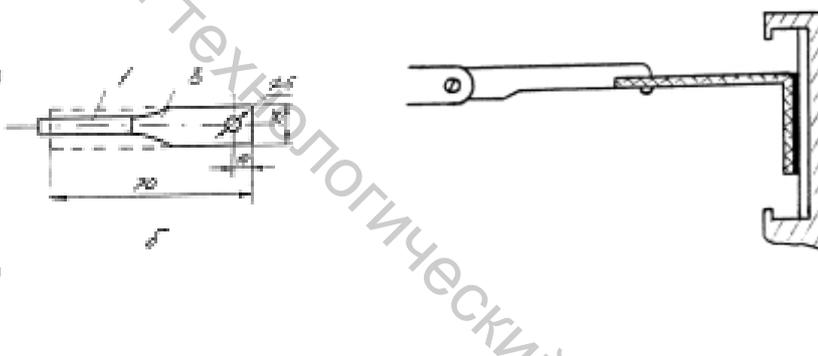


Рис. 2.7. Положение крючка адгезиометра в момент замера адгезии

Цифрами на рис. обозначены: 1 – стеклянная пластинка; 2 – слой клея; 3 – образец кожи.

Затем склейки вынимают из пресса, боковые края образца выравнивают точно по граням пластинки (рисунок 2.6 б) на свободном конце его пробивают отверстие и выдерживают ещё один час при комнатной температуре на воздухе.

За 10 минут до определения адгезиометр включается в сеть, при этом загорается сигнальная лампочка. Натягивая на свободный конец, образец отслаивают от стеклянной пластинки на длину 5 мм (рисунок 2.6 в). Склейку

вставляют в держатель, а противоположный (свободный) конец образца закрепляют крючком за отверстие. С помощью каретки держатель отводят вправо, пока конец образца не натянется. Стрелка регистрирующего устройства должна быть на нуле. При включении мотора загорается вторая сигнальная лампочка, держатель начинает перемещаться вправо, а плёнка покрытия остаётся на стекле, отделяясь от поверхности образца кожи. Усилие, необходимое для отрыва, указывается на шкале прибора и может записываться регистрирующим устройством (МК-2) в течение всего испытания. Величину адгезии в Ньютонах на сантиметр фиксируют в тот момент, когда свободный конец образца окажется под прямым углом к стеклянной пластинке (рис. 2.7).

Испытанию подвергают 10 образцов, в расчёт принимают те образцы, у которых отрыв покрытия происходит по всей площади. На величину адгезии большое влияние оказывает вид клея и толщина его слоя.

В ЦНИИКПе прибор несколько видоизменён и приспособлен для разрыва образцов кожи склеенных с тканью.

Определение толщины покрытия на коже. Толщину покрытия определяют условно по массе покрывной краски, мг, приходящихся на 1 дм² кожи. Образцы кожи размером 3x10 см, вырезанные из огузочной части, помещают на чистое стекло и обильно смачивают с бахтармянной стороны органическим растворителем (ацетоном, бутилацетатом), в случае применения нитроцеллюлозных красок на основе эмульсионных плёнкообразователей, или тёплым 1%-ным раствором едкого натра в случае применения казеиновых красок. Набухшую или растворившуюся краску с поверхности кожи тщательно счищают ножом или скальпелем, не допуская срезания волокон кожи, и количественно переносят во взвешенные и высушенные боксы, которые высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при $T = 65-70^{\circ}\text{C}$.

Определение липкости покрытия. При покрывном крашении, а также при пропитке, иногда лицевая поверхность кожи характеризуется липкостью, что ведёт к снижению качества, браку, а также невозможности длительного хранения.

К более серьёзным последствиям приводит липкость, возникающая в производственных условиях в процессе обработки кож при повышенных температурах (прессование). В связи с этим появляется необходимость контроля липкости покрытий на кожах как при комнатной, так и при повышенной температуре. Однако в настоящее время липкость покрытий на коже определяют органолептически, так как нет устройства по определению липкости её в заводских условиях.

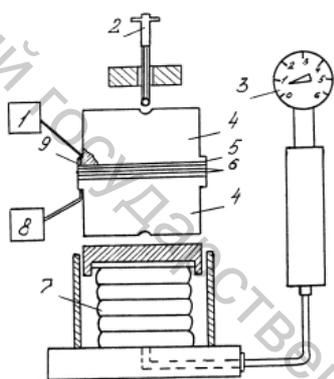


Рис. 2.8. Прибор для определения липкости покрытия
 ием прибора ЛАТР - 8 и контролируется с помощью термопары 9 и потенциометра 1. Давление на образец кожи, задаваемое закручиванием винта 2, передаётся через сильфон 7 и измеряется с помощью масляного манометра 3.

Образцы представляют собой полоски кожи размером 50x50 мм. Их складывают лицевой поверхностью друг к другу и помещают в блок нагрева. Образцы могут и не вырезаться, если использовать в устройстве дугообразные стойки.

При испытании образцов кожи при комнатной температуре их выдерживают под давлением в течение определённого времени, затем определяют липкость. Если опыты проводят при повышенной температуре, то блок нагрева предварительно доводят до заданной температуры, затем внутрь его помещают исследуемые образцы кожи и задают необходимое давление и время выдержки. После этого образцы проверяют на липкость, которая может проявляться или не проявляться.

Для качественной оценки липкости образцы разъединяют вручную.

Для количественной характеристики слипшиеся образцы разрезают на полоски шириной 10x10 мм, испытывают на разрывной машине РМ-30 для определения усилия, необходимого для сдвига этих полосок относительно друг друга, и определяют напряжение сдвига σ .

Оптимальными параметрами для определения липкости акриловых покрытий (немодифицированных) на данном приборе является температура 333К, давление $1,5(10^{-5}) \text{ Н/м}^2$, продолжительность 120 с. При этом напряжении сдвига в образцах колеблется в пределах $(1,7 \pm 0,2)(10^{-5}) \text{ Н/м}^2$.

Экспресс-прибор для определения качества покрывной плёнки. Созданный экспресс-прибор позволяет контролировать качество покрывной плёнки, путём соскребания её специальными ножами.

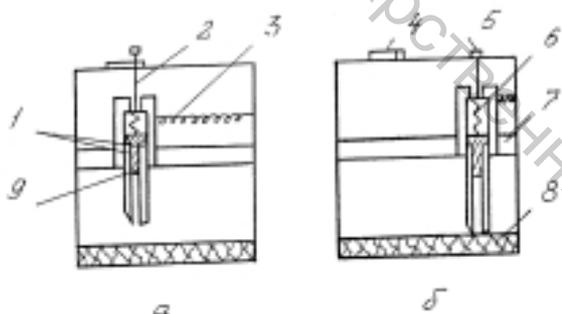


Рис. 2.9. Экспресс-прибор для определения качества покрывной пленки

Таблица 2.11 - Зависимость разрушения пленки от величины нагрузки

| Показатель | Величина показателя | | | |
|---------------------------------|---------------------|-----|-----|-----|
| | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Нагрузка ножей, Н | | | | |
| Разрушение покрывной пленки, ДН | 30 | 130 | 230 | 350 |

Действует прибор следующим образом. Ручкой 5 (рисунок 2.9) прибора натягивают пружины 3 до крючка 4. Крючок захватывает и закрывает шпильку 2, которая приподнимает держатель ножей 9 и ножи 1. Прибор готов к работе и может соскребать покрывную плёнку 8 (рис. 2.9, положение а). Прибор подводится к сложенной вдвое лицом вверх коже и закрепляется на ней. Затем открывается крючок, одновременно действует пружина 6 – на сжатие и 3 - на растяжение, ножи опускаются и соскребают покрывную плёнку (рис. 2.9, положение б). Через пружину 6 и ножи передаётся нагрузка на плёнку. Для правильной передачи заданной величины нагрузки на плёнку ножи должны иметь строго вертикальное положение, которое обеспечивают направляющие 7. Чем больше нагрузка, при которой разрушается покрывная плёнка, тем лучше качество кожи. Экспериментально установлена зависи-

мость разрушения плёнки (в днях) от величины нагрузки, передаваемой ножами экспресс-прибора (таблица 2.11).

Стойкость ножей зависит от формы (геометрии), отделки и доводки, метода и режима соскребания, материала и термообработки ножей, усилия соскребания. Присадка 1% Cr и 0,5% N₃ стали с содержанием C 1,3% повышает её стойкость в 2 раза [62].

На обувной фабрике «Белвест» с помощью прибора проводится контроль всех кож, поступивших из ОАО «Бобруйский кожевенный комбинат». Выявлен дефект осыпания покрывной плёнки.

Экономический эффект от внедрения экспресс-прибора составил около 20% от стоимости обуви [63, 64].

Определение адгезии. Часто на кожах, уже сданных на склад, обнаруживается дефект - осыпание плёнки покрытия - низкая адгезия к коже.

На испытуемых кожах намечают определённые участки для определения адгезии покрытия к коже (рисунок 2.10). Кожу кладут на стол бахтармой вниз. С катушки сматывают и отрезают полоску клеящей ленты длиной 8 см и шириной 3 см, липкой стороной её прижимают к коже так, чтобы длинная сторона была параллельна хребтовой линии.

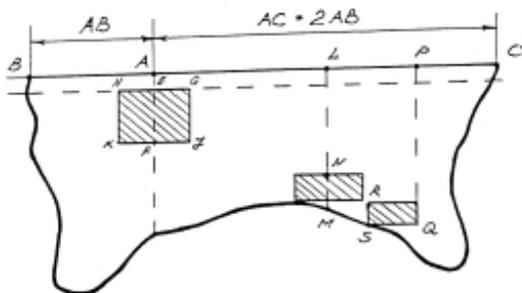


Рис. 2.10. Участки кожи для ускоренного определения адгезии

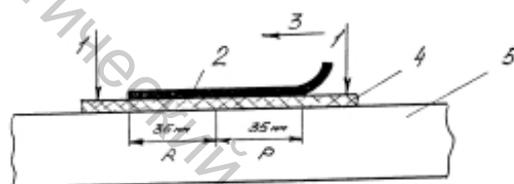


Рис. 2.11. Способ отрыва полоски от кожи

Расстояние между краями полоски и хребтовой линией - не менее 50 мм. Полоску слегка разглаживают рукой, а затем прижимают двукратным движением (туда и обратно) по полоске фотографического валика в направлении, перпендикулярном хребтовой линии. После этого один из краёв по-

лоски аккуратно отделяют от поверхности кожи на длину около 1 см. Вблизи концов приклеенной полоски 2 (рисунок 2.11) испытуемую кожу 4 пальцами одной руки 1 прижимают к рабочему столу 5, а другой рукой плавно, в течение 5 с отделяют половину полоски от кожи в направлении 3 (участок Р); оставшуюся половину R быстро, в течение полсекунды, отрывают от кожи. Оторванную полоску, липкой стороной прижимают к белой бумаге. Оценку адгезии производят по остаткам плёнки покрытия, которое перешло на клееную полоску, а также по изменению покрытия после отрыва от него полоски.

Если покрытие не затронуто, а размеры повреждения не превышают «булавочную головку», то результат испытания оценивают показателем «без нарушений» и адгезия считается удовлетворительной. Если покрытие повреждено и места повреждения его превышают размеры «булавочной головки», то результат испытания оценивается словами «покрытие осыпается». Если покрытие в целом не затронуто, но потеряло блеск, то результат испытания оценивают словами «потеря блеска».

Определение водостойкости покрытия. Водостойкость покрытия определяют по изменению внешнего вида и целостности покрытия после выдерживания образца в дистиллированной воде. Метод позволяет быстро определить отставание и осыпание покрытия на коже.

Полоски кожи размером 70x15 мм (направление образца не нормируется) кладут в колбу вместимостью 600 мл так, чтобы они не соприкасались и наливают 40 мл дистиллированной воды температурой 23 ± 2 °С. Вода должна полностью покрывать образец, поэтому в одну колбу помещают не более 8 образцов. Через один час воду сливают, образцы вынимают, слегка обсушивают фильтровальной бумагой и определяют внешний вид. Если покрытие полностью сохранилось, то результат оценивают словами «без изменений», если же на покрытии появились «пузырьки», то это отмечается; если же часть или вся плёнка покрытия отделилась, то результат оценивают словами «покрытие сходит».

В двух первых случаях определения продолжают - образцы уклады-

вают на твёрдую горизонтальную подложку длинной стороной к исследователю. Длинный конец образца крепко придерживают пальцами одной руки, а указательным пальцем другой руки с нажимом проводят по поверхности образца в направлении «на себя». Если покрытие не нарушается, то считается, что оно «не осыпается», если же частично или полностью повреждается, то отмечают: «покрытие осыпается».

Испытания можно проводить при более высоких температурах воды: 50 ± 2 °С или 70 ± 2 °С, при этом продолжительность выдерживания образцов в воде сокращается соответственно до 10 и 15 минут. Для поддержания заданной температуры используют водяную баню [59].

Оценка блеска поверхности покрытий. Качественную и количественную оценку блеска поверхности покрытий проводят на приборе люксметре Ю-16.

Объективный люксметр Ю-16 предназначен для измерения плоскостной освещённости материала. Схема установки для оценки мощности светового излучения покрытий представлена на рисунке 2.12.

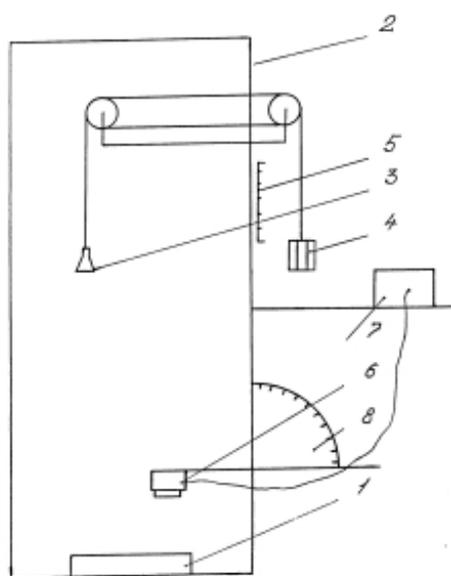


Рис. 2.12. Схема установки для измерения плоскостной освещённости

миллиамперметра. Световой поток, падая на фотоэлемент, вызывает в электрической цепи ток, величина которого зависит от освещённости фотоэлемента. Шкала миллиамперметра, измеряющего этот ток, проградуирована непосредственно в люксах и имеет три предела: 5-25, 20-100, 100-500 Лк и зеркального милли-

Люксметр Ю-16 представляет собой сочетание селенового фотоэлемента и зеркального миллиамперметра. Световой поток, падая на фотоэлемент, вызывает в электрической цепи фотоэлемента ток, величина которого зависит от освещённости фотоэлемента. Шкала миллиамперметра, измеряющего этот ток, проградуирована непосредственно в люксах и имеет три предела: 5-25, 20-100, 100-500 Лк и зеркального милли-

ственно в люксах и имеет три предела: 5-25, 20-100, 100-500 Лк.

Для оценки мощности светового излучения покрытия (рисунок 2.12) образец испытуемого покрытия 1 помещается в отсек 2 с искусственным освещением. Освещение испытуемого образца производится с помощью светильника 3, который благодаря вариатору высоты подвеса 4 может устанавливаться при помощи измерительной линейки 5 на любую желаемую высоту. Для оценки мощности светового излучения над испытуемым покрытием устанавливается фотоэлемент 6, соединённый с люксметром 7. Для установки угла падения световых лучей в фотоэлемент предусмотрено наличие угломера 8.

При включении люксметра 7 по шкале миллиамперметра записывают конечные результаты освещённости в люксах. При этом высота светильника H ($H=1,2$ м) и угол падения световых лучей B ($B=0^\circ$) остаются постоянными.

Определение устойчивости покрытия к сухому и мокрому трению. Устойчивость покрытия к сухому и мокрому трению определяют на приборе ИТ-3. Прибор ИТ-3 позволяет осуществлять неориентированное

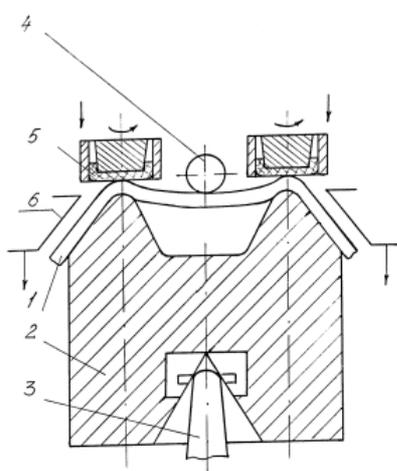


Рис. 2.13. Схема истирающего узла прибора ИТР-3

истирание материала по кольцеобразной поверхности. Образцы кожи 5 с аппретирующим покрытием (рисунок 2.13) выкраивают в форме круга диаметром 25 мм и заправляют вместо абразивных дисков. Таким образом, истиранию подвергаются одновременно два образца. Шинельное сукно диаметром 90 мм помещают в пальцы 2 и закрепляют зажимным кольцом 6.

Давление между образцами и сукном создаётся с помощью грузов, расположенных на рычаге, соединённом с корпусом 3.

Неориентированное истирание осуществляется за счёт сложного движения - вращения абразивов с образцами вокруг общей и собственной оси.

Число циклов истирания фиксируется специальным счётчиком.

За конечный результат, определяющий устойчивость покрытий к сухому и мокрому трению, принимают среднее арифметическое число циклов истирания. При работе на приборе ИТ-3 создаётся давление между образцами и сукном равное 3000 сН, а натяжение - 200 сН.

Для определения устойчивости покрытия к мокрому трению, кроме указанного выше, в качестве истирающего агента применяется шинельное сукно, смоченное по всей поверхности водой.

2.3. Технология приготовления аппретур из отходов пенополиуретанов

До настоящего времени не проводилось разработок по использованию отходов полиуретанов в качестве обувных аппретур – как одного из возможных направлений вторичного использования полиуретанового сырья.

Повторное использование отходов полиуретанов обеспечит снижение объема закупок импортного дорогостоящего сырья, даст определенный экономический эффект и позволит решить важную экологическую проблему утилизации отходов полиуретанов.

Выполненными ранее исследованиями [65, 66] было установлено, что отходы обувных полиуретанов (ОПУ) могут быть растворены в целом ряде органических растворителей или их смесях. При температурах 20-25 °С отходы полиуретанов в течение 24-72 часов лишь ограниченно набухали. При повышенных температурах, близких к температуре кипения растворителя, процесс растворения значительно ускорился.

В таблице 2.12 приведены данные по исследованию растворимости отходов полиуретанов в различных растворителях при повышенных температурах. Учитывая, что ДМФА хорошо совмещается со многими органическими растворителями, доступен, применяется в промышленности, а растворы полиуретанов в ДМФА обладают однородностью и сохраняют агрегативную устойчивость при длительном хранении, этот растворитель был выбран для приготовления раствора.

Таблица 2.12 – Растворение отходов полиуретанов

| № опыта | Наименование растворителя | T_k растворителя, °С | Режимы растворения | |
|---------|-------------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | | | интервал температур, °С | Время растворения, °С |
| 1 | Диметилформамид (ДМФА) | 153 | 126-150 | 8 |
| 2 | Диэтиленгликоль | 245 | 185-200 | 3-5 |
| 3 | Этиленгликоль | 197,6 | 125-135 | н.р. |
| 4 | Циклогексанон | 155,6 | 129-155 | 12 |
| 5 | Орто-ксилол | 144,4 | 135-144 | н.р. |
| 6 | Смесь ц.гексанон : ДМФА (2:1) | | 122-149 | 30 |
| 7 | Метилэтилкетон | 79-80,5 | 76-77 | н.р. |
| 8 | Ацетоуксусный эфир | 180,8 | 120-143 | 7 |
| 9 | Ацетон | 56,24 | 54-56 | н.р. |
| 10 | Уайт-спирит | 165-200 | 155-165 | н.р. |
| 11 | Смесь ДМФА : этилацетат (2:1) | | 92-106 | 33 |
| 12 | Этилацетат | 77,15 | 76 | н.р. |
| 13 | Бутиловый спирт | 117,5 | 109 | н.р. |
| 14 | Пропиловый спирт | 97,2 | 93-97 | н.р. |
| 15 | Формамид | 210,5 | 184-205 | 7 |
| 16 | Растворитель РС-2 | | 104-147 | н.р. |
| 17 | Растворитель Р-12 | | 106-110 | н.р. |
| 18 | Акмосол | | 126-154 | 15 |
| 19 | Дибутилфталат (ДФБ) | | 235-255 | 5 |

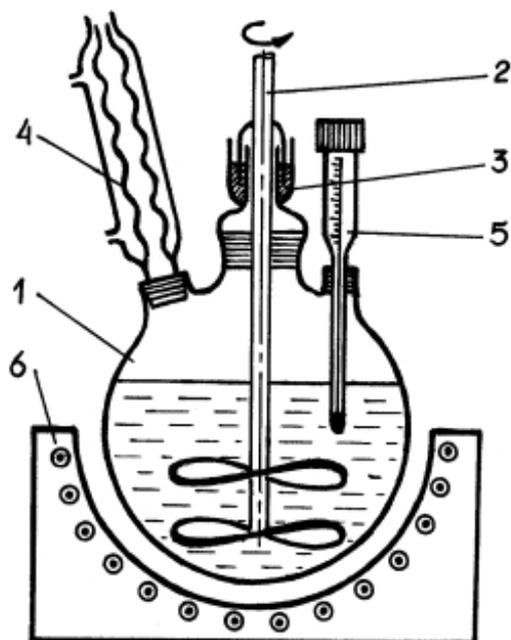


Рис. 2.14. Схема лабораторной установки для растворения отходов полиуретанов

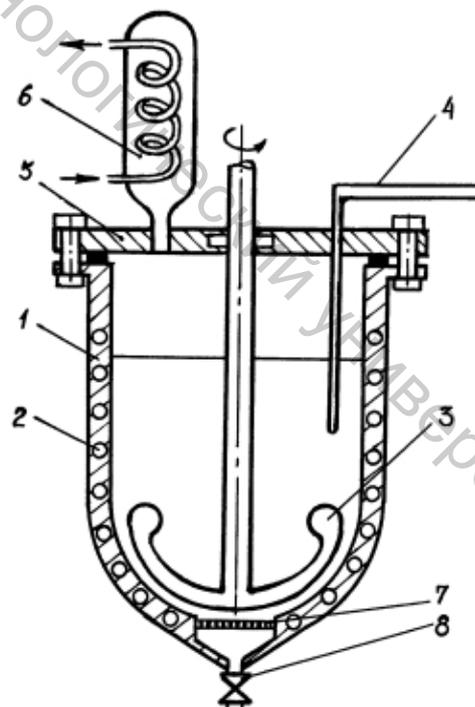


Рис. 2.15. Схема промышленного реактора для растворения отходов полиуретанов

На рисунке 2.14 изображена лабораторная установка периодического действия для растворения отходов полиуретанов. В трехгорлую круглодонную колбу 1, снабженная механической мешалкой 2 с жидкостным затвором 3, обратным холодильником 4 и контактным термометром 5, загружали растворитель – диметилформамид и предварительно измельченные до крошки (3-5 мм) отходы обувных полиуретанов. Соотношение растворитель – отходы ПУ выдерживалось от 3:1 до 5:1, в зависимости от заданной концентрации получаемых растворов. Процесс растворения проводили при атмосферном давлении, механическом перемешивании (60-80 об/мин) и температуре 140-150 °С, близкой к температуре кипения растворителя. T_k ДМФА 153 °С. Обратный холодильник использовали для конденсации паров растворителя. Обогрев реакционной колбы осуществляли электрическим колбонагревателем 6, заданную температуру поддерживали с помощью контактного термометра. Процесс растворения в указанных режимах заканчивается за 25-30 мин. Готовый раствор сливали и фильтровали от взвешенных нерастворимых частиц, которые могут содержаться в отходах полиуретанов.

В производственных условиях растворение отходов полиуретанов можно осуществлять в реакторе периодического действия 1 (рис. 2.15), оборудованном рубашкой с электроподогревом 2, механической мешалкой 3 и термопарой 4 для поддержания необходимой температуры. В крышку реактора 5 должен быть вмонтирован обратный холодильник 6 для конденсации паров растворителя. Слив образующихся растворов целесообразно осуществлять через данную часть реактора, оборудованную сетчатым фильтром 7 и затвором 8.

В качестве основного пленкообразователя при приготовлении аппретур использовали растворы отходов обувных полиуретанов 45-46%-ных концентраций в диметилформамиде. В состав аппретуры также вводили в различных соотношениях другие компоненты: растворители, разбавители, пластификаторы, азеотропные добавки, поверхностно-активные вещества.

Подбор компонентов в составе аппретуры был обусловлен следующими требованиями [67]: аппретура

- должна быть однородной жидкостью, не содержащей взвешенных частиц, при использовании и хранении не должна давать больших осадков;

- должна легко наноситься на обувь и быстро высыхать с образованием на поверхности материала блестящей пленки, устойчивой к внешним воздействиям при эксплуатации изделия;

- должна обладать хорошей адгезией к поверхности кожи и иметь цвет, соответствующий цвету верха обуви;

- не должна содержать веществ, раздражающих кожу человека;

- не должна изменять своих свойств и цвета при хранении в соответствующих условиях.

На основании этих требований при подборе компонентов учитывались: совместимость всех химических веществ, входящих в состав аппретуры; технологические режимы нанесения и сушки; свойства покрытий: блеск, эластичность, устойчивость к сухому и мокрому трению, термо-, морозо-, водостойкость, адгезия к поверхности. Подбор растворителей и разбавителей проводился на основании литературных источников [68, 69-71]. При выборе компонентов аппретуры учитывались также их стоимость, токсичность, летучесть, доступность и использование в промышленности.

Свойства некоторых растворителей, пластификаторов, ПАВ и их предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе приведены в табл. 2.13.

Аппретуру готовят, выбрав необходимый состав компонентов. В таблице 2.14 приведены девять различных составов аппретур, полученных на основе отходов полиуретана.

Пленкообразователь – 45%-ный раствор отходов полиуретана в диметилформамиде предварительно фильтруют и к нему постепенно при перемешивании добавляют смесь растворителей, разбавителя, пластификатора и поверхностно-активного вещества.

Таблица 2.13 – Виды химических веществ и их характеристики

| Наименование химического вещества | T кипения, °C | T плавления, °C | Плотность d , г/см ³ | Растворимость в других веществах | ПДК, мг/м ³ |
|-----------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------------------------|--|------------------------|
| Диметилформамид (ДМФА) | 153 | -61 | 0,9445 | вода, органические растворители | 10 |
| Ацетон (А) | 56 | -95 | 0,7908 | вода, органические растворители | 200 |
| Метилэтилкетон (МЭК) | 79 | -86 | 0,8050 | вода, органические растворители | 200 |
| Циклогексанон (ЦГ) | 155 | -40 | 1,4507 | органические растворители – 7% | 10 |
| Этилацетат (ЭА) | 77 | -84 | 0,9010 | органические растворители, вода – 8,5% | 200 |
| Бутилацетат (БА) | 126 | -73 | 0,8813 | органические растворители | 200 |
| Этиловый спирт (ЭС) | 78,4 | -114 | 0,7890 | вода, органические растворители | 1000 |
| Пропиловый спирт (ПС) | 97 | -127 | 0,8035 | вода, спирты, эфиры, бензол | 10 |
| Изопропиловый спирт (ИПС) | 82 | -89 | 0,7851 | вода, органические растворители | 980 |
| Бутиловый спирт (БС) (1-бутанол) | 117 | -89 | 0,8098 | вода- 14%, спирты, эфиры | 10 |
| Бутиловый спирт (БС) (2-бутанол) | 99 | -114 | 0,8060 | вода –13%, органические растворители | 150 |
| Дибутилфталат (ДБФ) | 340 | -40 | 1,042 | спирты, эфиры, бензол, ацетон | 0,5 |
| Диоктилфталат (ДОФ) | 340 | -40 | 0,978 | бензин, хлороформ | 0,5 |
| Дибутилсебацат (ДБС) | 344 | -12 | 0,935 | органические растворители | 0,5 |
| ОП-10 | - | - | - | вода | - |
| ОП-7 | - | - | - | вода | - |

Состав аппретуры № 8 на основе отходов полиуретана:

| | м.ч. |
|------------------------|------|
| 45% раствор ОПУ в ДМФА | 16 |
| ацетон | 50 |
| бутиловый спирт | 7 |
| бутилацетат | 7 |
| спирт этиловый 95%-й | 7 |
| этилацетат | 11 |
| ПАВ-ОП-10 | 2 |

Состав аппретуры № 9 на основе отходов полиуретана:

| | м.ч. |
|------------------------|------|
| 45% раствор ОПУ в ДМФА | 16 |
| ацетон | 50 |
| бутиловый спирт | 5 |
| бутилацетат | 5 |
| этилацетат | 9 |
| пластификатор - ДБФ | 5 |

Таблица 2.14 – Составы аппретур из отходов полиуретана

| Номер рецепта аппретуры | Количество плёнкообразователя, м.ч. (45% ОПУ в ДМФА) | Разбавители, м.ч. | | | | | | | Другие добавки, м.ч. |
|-------------------------|--|-------------------|-----|----|----|----|----|----|----------------------|
| | | А | МЭК | ПС | БС | БА | ЭС | ЭА | |
| 1 | 50 | 50 | - | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 25 | 75 | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | 33 | 44 | 22 | 1 | - | - | - | - | - |
| 4 | 33 | 50 | - | - | 1 | 16 | - | - | - |
| 5 | 12 | 87 | - | 1 | - | - | - | - | - |
| 6 | 20 | 73 | - | - | 2 | - | 5 | - | - |
| 7 | 33 | 44 | - | - | - | - | 3 | 20 | - |
| 8 | 16 | 50 | - | - | 7 | 7 | 7 | 11 | 2 (ОП-10) |
| 9 | 16 | 50 | - | - | 5 | 5 | - | 9 | 5 (ДБФ) |

Данные составы, для выбора оптимального, сравнивают в дальнейшем по различным показателям (раздел 2.4).

Рассматривался вопрос получения цветных аппретур для первичного покрытия кож. Для этой цели в их состав было введено по одной массовой части красящего пигмента «Кендафоам» немецкой фирмы «Байер» для каждого цвета. Производилось пробное окрашивание кож в качестве разведывательного эксперимента. Как показали органолептические оценки - аппретура возможна к применению. Нужно избежать попадания воды в аппретуру, так как раствор полиуретана коагулирует в воде, поэтому ухудшается блеск и качество покрытий. Готовую аппретуру хранят в металлической герметически закрытой таре. Жизнестойкость раствора - несколько месяцев, аппретуры - около трёх суток.

Применяют данную аппретуру вместо импортных для кож хромового дубления с жирностью не более 5%, особенно для кож с небольшими дефектами на лицевом покрытии, для любых видов обуви данного расцветки, назначения и рода. Нанесение аппретирующего состава производят с помощью пульверизатора марки СО-71 Б в специальной камере с интенсивной вытяжкой.

Обувь покрывают аппретурой тонким равномерным слоем под давлением 0,3-0,4 МПа на расстоянии 15-25 см от обрабатываемой поверхности.

Аппретирование можно осуществлять и вручную текстильными тампонами или губкой (морской или резиновой).

Во избежание попадания аппретуры на поверхность вкладной стельки и подкладки и их загрязнения (особенно в открытой и ремешковой обуви) рекомендуется перед аппретированием в обувь вставлять картонные вкладыши, закрывающие внутреннюю поверхность.

Обувь после аппретирования ставят на тележки и выдерживают до полного высыхания покрытия 3-4 минуты, после чего отправляют на дальнейшие операции.

2.4. Физико-механические свойства аппретур из отходов полиуретанов

Различные составы аппретур, полученные из отходов полиуретанов, сравнивались по комплексу показателей с аппретурой-эталоном «Дрессинг» фирмы «Байер».

Изучены свойства полученных аппретур в виде свободных пленок по следующим показателям:

- скорость высыхания аппретуры;
- прочность плёнок при растяжении;
- набухаемость плёнок в воде;
- вязкость аппретуры.

Получение плёнок и методики определения этих показателей описаны в разделе 2.2 «Методы исследования покрывных аппретур».

Скорость высыхания. Скорость высыхания аппретуры - это время в минутах (считая с момента нанесения), нужное для того, чтобы плёнка аппретуры, нанесённая на стекло, подсохнув, перестала быть липкой. Для испытания на чистую, сухую стеклянную пластинку размером 9x12 мм наливают из пипетки 3 мл аппретуры, равномерно распределяя её по всей площади пластинки. Затем пластинку ставят вертикально (при этом часть аппретуры стекает). Через 5 минут после нанесения аппретуры к пластинке осторожно прикасаются пальцем на расстоянии 5 см от верхнего края. Дальнейшие

проверки производят через уменьшающиеся промежутки времени - до момента, пока прилипание не прекратится. Испытание должно производиться при температуре 18-20°C и влажности воздуха 50-70%, кроме того, около пластинки не должно быть заметного движения воздуха.

Результаты исследования представлены на рис. 2.16.

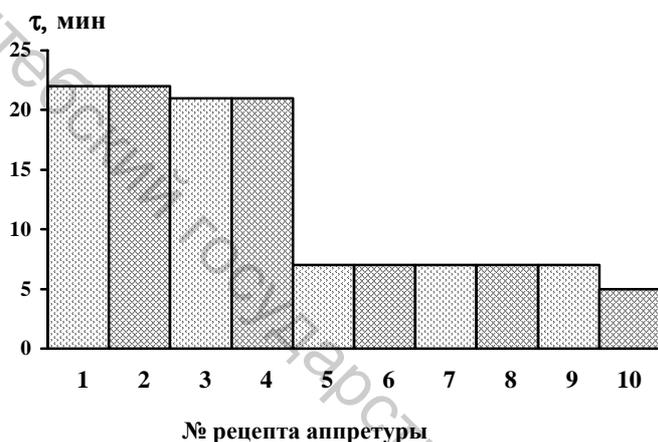


Рис. 2.16. Скорость высыхания аппретур

Примечание: под номером 10 указана аппретура «Дрессинг» фирмы «Байер».

значения скорости высыхания к эталону № 10 у аппретур №№ 5, 6, 7, 8 и 9 и составляют 7 минут. Это можно объяснить тем, что в указанных аппретурах использовались более легколетучие растворители, а их количество в рецептуре значительно превышает количество пленкообразователя. Эти аппретуры были выбраны для проведения дальнейших исследований.

Прочность пленок при растяжении. Этот показатель определяют при помощи разрывной машины РТ-250. Испытания проводят при скорости движения нижнего зажима 25 мм/мин.

Пленки нарезают на образцы длиной 55 мм и шириной 20 мм. Рабочая длина образца 25 мм. Пленка заправляется в верхний и нижний зажимы. Между зажимами и образцом прокладывают пористую резину в виде небольших прямоугольников для предотвращения образцов от пережатия при их зажимании.

В процессе растяжения пленок по шкале нагрузок и по шкале удлинения снимают значения прочности и удлинения.

На рис. 2.17 представлены результаты испытаний прочности пленок из аппретур различных составов при разрыве, а на рис. 2.18 – соответствующие значения относительного удлинения.

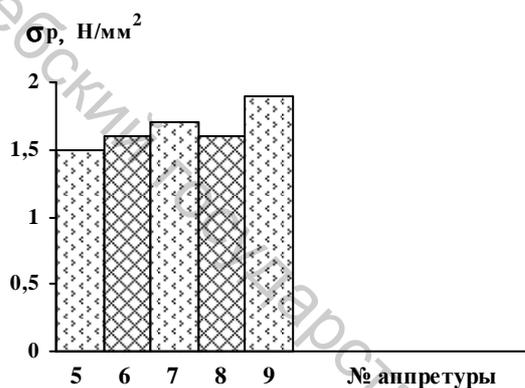


Рис. 2.17 - Предел прочности пленок при разрыве

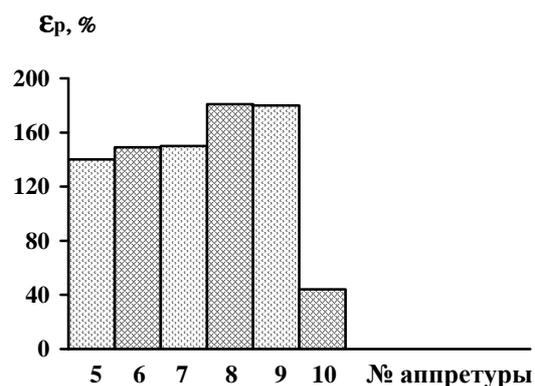


Рис. 2.18 - Относительное удлинение пленок из аппретур

Полученные результаты показывают, что аппретуры из отходов полиуретана по прочности практически не уступают аппретуре – эталону, а по величине относительного удлинения превосходят ее более чем в 3,5 раза. Такое удлинение позволяет уменьшить вероятность осыпания аппретуры в процессе носки обуви и характеризует аппретуры из отходов полиуретанов как более эластичные.

Набухаемость пленок в воде. Методика определения этого показателя подробно описана в разделе 2.2.

Впитывание воды в структуру, по данным таблицы 2.15, характерно для плёнок аппретур из отходов полиуретана. Следовательно, кожа, при нанесении на неё таких аппретур, будет обладать хорошими гигиеническими свойствами.

Таблица 2.15 – Набухаемость пленок в воде

| № аппретуры | Набухание, % | | Кол-во вымываемых водой веществ, % |
|-------------|--------------|---------------|------------------------------------|
| | через 2 часа | через 24 часа | |
| 5 | 4,5 | 13,6 | -5,6 |
| 6 | 4,2 | 16,7 | -5,5 |
| 7 | 4,9 | 14,4 | -5,9 |
| 8 | 4,5 | 7,8 | -3,3 |
| 9 | 4,1 | 7,2 | -3,0 |
| 10 | 1,7 | 0,6 | 0,7 |

Примечание: знак «минус» указывает на то, что вещества не вымываются водой, а наоборот, вода впитывается в структуру.

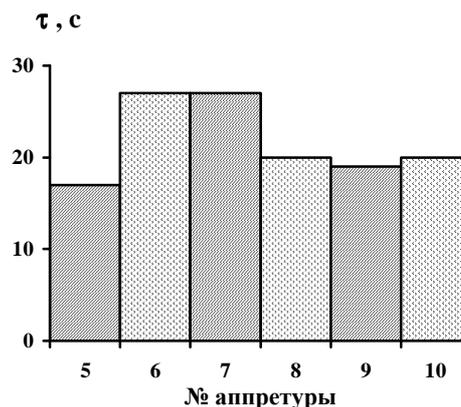


Рис. 2.19. Вязкость аппретур

Вязкость аппретуры. Для определения вязкости (внутреннего трения) используют капиллярный вискозиметр Оствальда. Испытуемую аппретуру заливают в вискозиметр определённого объёма, имеющего специальное капиллярное отверстие. Открывают заслонку капилляра и засекают время вытекания всего объёма аппретуры. Вязкость, в данном случае, выражается в секундах вытекания определенного количества аппретуры (рисунок 2.19).

Как видно из данных, представленных на рисунке 2.19, вязкость аппретур различна для разных составов. Чем ниже концентрация плёнкообразователя в аппретуре, тем меньше её вязкость. Следовательно, в этом случае будет наблюдаться более равномерное растекание аппретуры по поверхности кожи в процессе аппретирования.

Для исследования качества покрытий на коже производилось её аппретирование составами из отходов полиуретана и аппретурой «Дрессинг». Образцы кож аппретировали в производственных условиях с соблюдением всех технологических режимов.

Оценку качества покрытия аппретурами из отходов полиуретана осуществляли путём сравнения их с покрытием аппретурой «Дрессинг» по следующим основным показателям:

- блеск поверхности;
- скорость высыхания аппретуры;
- адгезия аппретуры к поверхности кожи;
- устойчивость покрытия к сухому трению;
- устойчивость покрытия к мокрому трению;

Выбор данных методов исследования произведён на базе основных эксплуатационных характеристик готовой обуви.

Блеск поверхности. Для качественной и количественной оценки блеска поверхности покрытий из различных аппретур производили сравнительный анализ результатов эксперимента с помощью прибора люксметра Ю-16 по методике, описанной в разделе 2.2. На рисунке 2.20 приведены результаты исследований плоскостной освещенности покрытий аппретурами различных составов.

Полученные данные показывают, что мощность светового излучения покрытий из отходов полиуретана выше, чем для покрытий из аппретуры «Дрессинг», поэтому и лучше блеск поверхности.

Кинетика сушки аппретур. Определение данного показателя производилось следующим образом. На образцы кож размером 20x20 мм равномерным тонким слоем наносили аппретуры различных составов. Через каждые 10 с на протяжении трёх минут фиксировали скорость высыхания поверхностей образцов по изменению их веса. По полученным значениям строи-

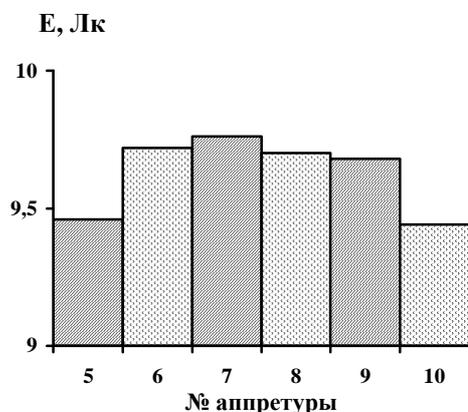


Рис. 2.20. Плоскостная освещенность различных покрытий

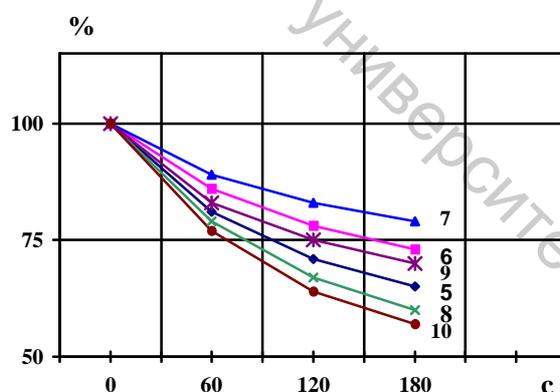


Рис. 2.21. Кинетика сушки аппретур

ли графики (рис. 2.21), анализируя которые можно сделать вывод, что наиболее близкими к эталону по скорости высыхания являются аппретур № 5, 8, 9, так как в этих составах наименьшая концентрация плёнкообразователя.

Адгезия аппретуры к поверхности. Метод определения адгезии заключался в следующем. Определяли величину разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

Подготовка образцов к испытанию и условия проведения эксперимента детально описаны в разделе 2.2.

На рисунке 2.22 приведена зависимость нагрузки образцов от их удлинения. Представленные графики указывают на то, что адгезия аппретур из образцов полиуретана к коже в среднем в 1,5 раза больше, чем у аппретуры-эталона. Следовательно, снижается вероятность осыпания данных аппретур с поверхности.

Результаты испытаний образцов, аппретированных различными составами, на прочность связи покрытия с кожей при сдвиге представлены на рисунке 2.23.

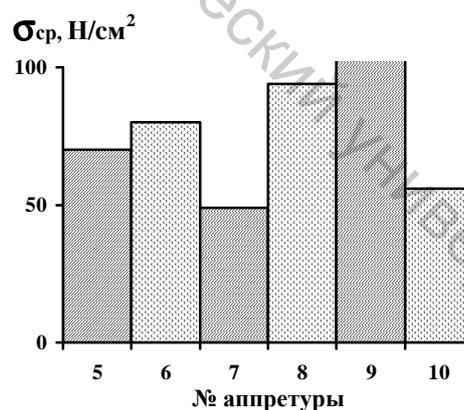
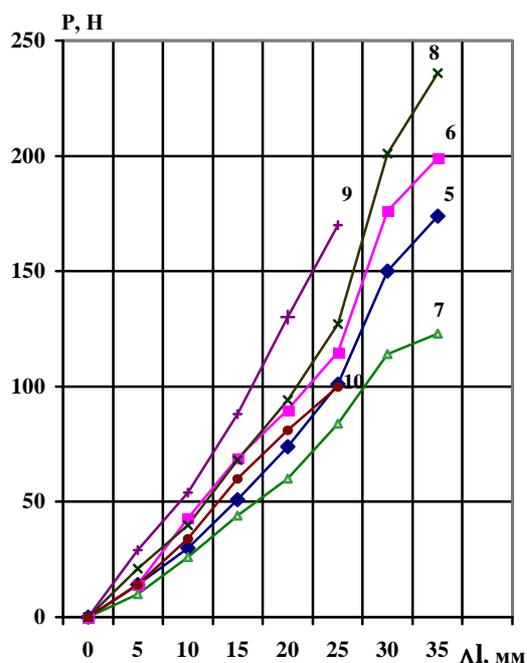


Рис. 2.23. Предел прочности при сдвиге для покрытий на коже аппретурами различных составов

Рис. 2.22. Зависимость нагрузки образцов от их удлинения

Во всех случаях характер разрушения образцов – когезионный по субстрату.

На основании обобщения данных, полученных предыдущими исследованиями, для проведения дальнейших испытаний были выбраны две аппретуры из отходов полиуретана: № 8 и № 9, так как они обладают наилучшими показателями и значительно превосходят аппретуру «Дрессинг».

Устойчивость покрытия к сухому и мокрому трению. Определение устойчивости покрытий проводили на приборе ИТ-3 по методике, описанной в разделе 2.2. Результаты эксперимента представлены на рис. 2.24.

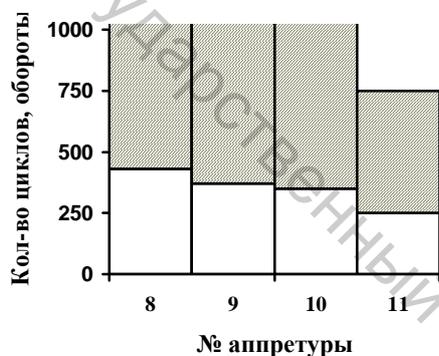


Рис. 2.24. Устойчивость покрытий к сухому и мокрому трению

□ и мокрому трению ■ трению

Данные эксперимента показывают, что и аппретуры из отходов полиуретана, и аппретура № 10 «Дрессинг» превысили нормативные значения по сухому трению в 2 раза, а по мокрому трению – укладываются в норматив.

Проведенные эксперименты по изучению свойств аппретур из отходов полиуретана дают возможность говорить о том, что изделия, обработанные данными составами, под воздействием внешних факторов будут сохранять свой внешний вид достаточно длительное время.

Проведенный корреляционно-регрессионный анализ экспериментальных данных показал, что существует достаточно тесная взаимосвязь между следующими качественными показателями:

- прочность и удлинение плёнок при разрыве - скорость высыхания аппретуры;
- устойчивость покрытия к сухому трению - вязкость аппретуры;

Примечание: оценку качества покрытий по показателю устойчивости их к сухому и мокрому трению осуществляли путем сравнения полученных данных с данными для типовой полиуретановой аппретуры «Полодерм» (№ 11) по той причине, что в литературе нет единых нормативов исследуемого показателя.

- устойчивость покрытия к мокрому трению - вязкость аппретуры.

Для изучения связи между указанными выше показателями был проведен их комплексный анализ.

Определение комплексного показателя качества аппретуры. Значение комплексного показателя качества изделия даёт возможность определить уровень его качества, сравнивая показатели качества оцениваемых образцов с соответствующими базовыми показателями.

Для того чтобы определить уровень качества изделия необходимо провести следующие работы [72]:

- устанавливают перечень показателей качества;
- определяют численные значения показателей качества;
- устанавливают коэффициенты весомости (значимости) каждого показателя;
- рассчитывают комплексный показатель качества;
- определяют уровень качества изделия.

Комплексный показатель оценки качества покрытия определяли по методу А. Блажея. Сущность этого метода заключается в построении треугольников или четырёхугольников и определении их площадей. Полученные результаты площадей сравнивают с эталоном площади уже известного материала.

По степени весомости выбирали 5 основных показателей качества:

- блеск поверхности;
- скорость высыхания;
- адгезия к поверхности;
- устойчивость покрытия к мокрому трению;
- устойчивость покрытия к сухому трению.

Эти 5 показателей качества обозначали соответственно через x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 . При этом каждый показатель качества покрытия-эталона $x_1^0, x_2^0, x_3^0, x_4^0, x_5^0$ условно принимали за единицу, а оцениваемого покрытия в соответствующих долях.

При построении пятиугольников (так как пять показателей качества)

относительные показатели параметров $x_1 = \frac{x_1}{x_1^0}$; $x_2 = \frac{x_2}{x_2^0}$; $x_3 = \frac{x_3}{x_3^0}$; $x_4 = \frac{x_4}{x_4^0}$;

$x_5 = \frac{x_5}{x_5^0}$, откладывали по осям X и Y в соответствующем масштабе. Затем

строили пятиугольники, определяли их площади и подсчитывали комплексный показатель оценки качества покрытий.

Комплексный показатель оценки качества покрытий (КПОКП) рассчитывают как площадь пятиугольника в процентах, и она может быть в данном случае определена из выражения:

$$КПОКП = \frac{1}{5} \cdot (x_1x_2 + x_1x_3 + x_1x_4 + x_1x_5 - x_2x_3 + x_2x_4 + x_2x_5 - x_3x_4 + x_3x_5) \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

где x_1, x_2, x_3, x_4, x_5 - относительные показатели оцениваемого материала в долях от соответствующего материала-эталона.

В качестве материала-эталона выбрали немецкую аппретуру «Дресинг». Эта аппретура имеет следующие значения показателей:

- блеск поверхности - 9,44 Лк;
- скорость высыхания - 5 мин;
- адгезия к поверхности - 56,3 Н/см;
- устойчивость покрытия к сухому трению — 1000 об.;
- устойчивость покрытия к мокрому трению - 270 об.

Данный выбор произведён по той причине, что найти конкретные литературные данные значений качества этих показателей невозможно. Кроме того, задачей нашей работы является получение аппретур из отходов полиуретана, которые по качественным показателям будут не хуже импортной. Следовательно, достаточно сравнить показатели качества этих видов аппретур. Значения показателей качества аппретур из отходов полиуретана в долях от соответствующих показателей качества материала-эталона приведены в таблице 2.16.

Таблица 2.16 - Значения показателей качества в долях от материала-эталона

| Значение | Параметр | Аппретура из отходов полиуретана №8 | Аппретура из отходов полиуретана №9 | Аппретура-эталон «Дрессинг» |
|----------------------------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| Абсолютное | x_1 | 9,70 | 9,68 | 9,44 |
| | x_2 | 0,14 | 0,14 | 0,20 |
| | x_3 | 94,5 | 104,0 | 56,3 |
| | x_4 | 1000 | 1000 | 1000 |
| | x_5 | 286 | 276 | 270 |
| В долях | x_1 | 1,03 | 1,02 | 1 |
| | x_2 | 0,70 | 0,70 | 1 |
| | x_3 | 1,68 | 1,85 | 1 |
| | x_4 | 1 | 1 | 1 |
| | x_5 | 1,06 | 1,02 | 1 |
| Значение комплексного показателя | | 99 | 103 | 88 |

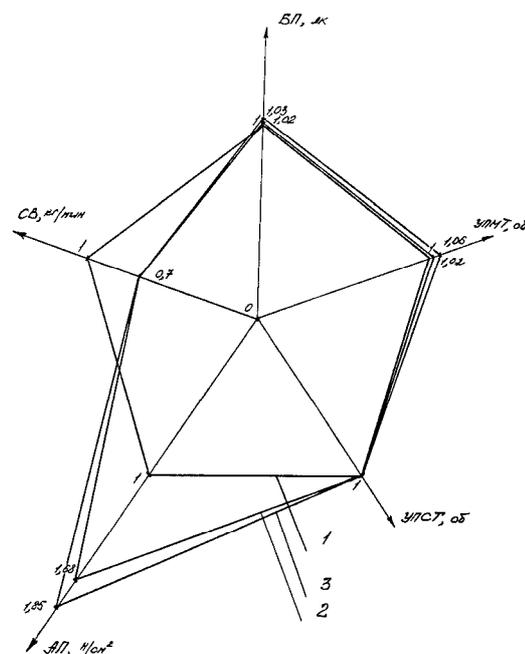


Рис. 2.25. Схема КПОКП трех видов аппретур
 1 – аппретура эталон «Дрессинг»
 2 – аппретура из отходов ПУ № 8
 3 – аппретура из отходов ПУ № 9

На рисунке 2.25 представлена схема комплексного показателя оценки качества покрытия по трём видам аппретур.

Далее определяли площади полученных пятиугольников или комплексный показатель оценки качества покрытий и сравнивали полученные результаты. Значения комплексного показателя оценки качества покрытий соответственно 99, 103 и 88, а это свидетельствует, что комплексный показатель оценки качества покрытий аппретур из отходов полиуретана в 1,2 раза лучше, чем аппретуры-эталона «Дрессинг». Следовательно, качество покрытия аппретурами из полиуретановых отходов не только не уступает импортному, но и превосходит его по свойствам.

В результате проведенных исследований:

подробно изложены виды отделки кож, составы отделочных аппретур для обуви, методы их применения. Описаны методики исследований качества покрытий на кожах. Анализ литературы показал отсутствие разработок по

применению продуктов переработки отходов полиуретанов в качестве аппретур для отделки обуви.

Предложен способ переработки отходов полиуретанов путем растворения их в органических растворителях. Разработаны технологические режимы получения растворов полиуретанов в диметилформамиде.

Исследована возможность использования растворов ОПУ для изготовления аппретур. Разработаны составы аппретур, осуществлен подбор растворителей, разбавителей и других модифицирующих добавок. Предложены рецептуры отделочных составов для обуви, в том числе и цветных, методика их приготовления и использования.

Проведены исследования качества пленок, изготовленных из аппретур, и качества покрытий на кожах по следующим показателям: скорость высыхания аппретур, прочность пленок при растяжении, набухаемость пленок в воде, вязкость аппретур; блеск поверхности, адгезия аппретур к поверхности кожи, устойчивость покрытий к сухому и мокрому трению. Установлена зависимость скорости высыхания аппретур из отходов полиуретанов от концентрации пленкообразователя и соотношения растворителей и разбавителей разной летучести в составе аппретуры. Предложены оптимальные соотношения компонентов. Исследования прочности пленок при растяжении показали, что для пленок из отходов полиуретанов она не уступает нормативной, а удлинение этих пленок в 3,5 раза выше нормативов, что характеризует их высокую эластичность. Исследована набухаемость пленок в воде. Для пленок из отходов полиуретанов наблюдали впитывание небольших количеств воды их структурой. Это предполагает, что кожи с таким покрытием будут обладать влаго- и воздухопроницаемостью, то есть хорошими гигиеническими свойствами. Установлена зависимость вязкости аппретур от концентрации пленкообразователя и показано, что снижение вязкости обеспечивает более равномерное распределение аппретуры по поверхности кожи, упрощает ее нанесение и снижает расход. Определено, что существует определенная зависимость между такими качественными показателями как: прочность и уд-

линение пленок при растяжении – скорость высыхания аппретуры; устойчивость покрытия к сухому и мокрому трению – вязкость аппретуры.

Определен комплексный показатель оценки качества покрытий по А. Блажею. Установлено, что КПОКП аппретур из отходов полиуретана в 1,2 раза выше, чем немецкой аппретуры «Дрессинг». Это подтверждает вывод о том, что по всему комплексу показателей качество покрытия из отходов полиуретана лучше, чем качество покрытия из импортной аппретуры.

Производственные испытания аппретур на основе отходов полиуретана, разработанных в Витебском государственном технологическом университете, были проведены в условиях производства ООО Предприятие Марко», а также в цехе обувного производства экспериментально-опытного предприятия ВГТУ.

Ориентировочный расчет экономической эффективности показал, что при замене дорогостоящих импортных аппретур для обуви на аппретуры из отходов полиуретанов может быть получен определенный экономический эффект. При этом должны учитываться расход и стоимость тех материалов и реактивов, которые рекомендуется использовать при приготовлении аппретуры.

Ориентировочная стоимость компонентов аппретуры приведена ниже: стоимость 1 кг немецкой аппретуры «Дрессинг» составляет 5 долларов США. Расход аппретуры на одну пару обуви – примерно 10 г.

На обувном предприятии, выпускающем в год 1-1,5 млн. пар обуви, расход аппретуры составит от 1 до 1,5 тонны, общей стоимостью 50-75 тыс. долларов США. Отходы полиуретана вводили в аппретуру в виде 45%-ного раствора в ДМФА. В этом случае стоимость 1 кг аппретуры составит 1,85 долларов США.

Годовая стоимость этой аппретуры при потребности предприятия 1-1,5 тонны и расходе 10 г на одну пару обуви составит 18500 – 27750 долларов США, что позволит экономить в год от 31500 до 47250 долларов США. Безусловно, необходимо учесть первоначальные затраты на приобретение обо-

рудования для приготовления аппретуры, затраты на оплату рабочим и т.д. Однако, эти затраты невелики и срок окупаемости указанной выше технологии будет меньше 1 года. В результате исследований можно сделать заключение о том, что отходы полиуретана можно применять в качестве обувных аппретур, причем по показателям качества покрытия они не уступают покрытиям из импортных аппретур.

Рекомендуется:

- применять аппретуры рецептов № 8 и № 9 вместо импортных, т.к. они превосходят импортные аппретуры по качественным показателям;
- данные аппретуры можно применять для всех типов кож хромового дубления с жирностью не более 5%, особенно для кож с небольшими дефектами на лицевом покрытии;
- применять аппретуры для любого вида, рода и назначения обуви данного цвета;
- при работе избегать попадания воды в аппретуру, особенно при аппретировании на установках с водопоглощающим эффектом;
- необходимо соблюдать меры предосторожности при работе с аппретурами, так как в их состав входят вредные вещества.

Применение аппретур из отходов полиуретанов позволит несколько снизить себестоимость обуви, уменьшить расход дорогостоящих импортных материалов и позволит частично утилизировать отходы полиуретана. Расход предлагаемых аппретур на пару обуви аналогичен расходу применяемых в настоящее время зарубежных аппретур, а для нанесения их, на обувь не требуется дополнительного оборудования и каких-либо приспособлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии обобщены данные по методам переработки отходов обувных пенополиуретанов и возможным направлениям их вторичного использования.

Приводятся составы полиуретановых композиций, которые используются в обувной промышленности, методы их синтеза, а также физико-механические свойства подошв из этих материалов.

Оцениваются достоинства и недостатки различных способов регенерации пенополиуретановых отходов. Приведены данные по физико-механическим свойствам материалов, полученных из отходов пенополиуретанов. Описываются варианты модифицирования получаемых материалов, путем введения полимерных добавок.

Показаны работы, проведенные сотрудниками Витебского государственного технологического университета связанные с переработкой отходов пенополиуретана, которые включают внедренные в производство технологии получения вкладыша в пяточную часть обуви, а также изготовление подошвенного материала. Предложен технологический процесс переработки отходов пенополиуретанов.

Проведен анализ оборудования для переработки отходов пенополиуретанов. Оцениваются достоинства и недостатки машин для дробления отходов. Показываются достоинства термомеханической деструкции и пластификации отходов обувных пенополиуретанов.

Приводятся параметры оборудования для термомеханической деструкции и пластификации отходов пенополиуретанов. Оценивается конструкция оборудования, применяемого для переработки отходов. Показано влияние режимов переработки на физико-механические свойства получаемых материалов.

Описывается оборудование, внедренное на ООО «Предприятие Марко», ОАО «Красный Октябрь», СП «Белвест». Опыт внедрения оборудования

для переработки отходов обувных пенополиуретанов показывает, что оно окупается за 5-7 месяцев.

Предложен способ переработки отходов пенополиуретанов путем растворения их органических растворителях и разработаны технологические режимы получения аппретур. Разработаны составы аппретур, осуществлен подбор растворителей и других модифицирующих добавок. Предложены рецептуры отделочных составов для обуви, методика их приготовления и использование.

Проведено исследование качества пленок и покрытий на кожах, которое показало, что разработанные аппретуры обладают достаточно хорошими показателями. Кроме того, аппретуры на базе отходов пенополиуретанов, согласно расчета их себестоимости, будут в 2-3 раза дешевле.

Таким образом, авторами настоящей монографии показаны направления и разработана технология переработки отходов обувных пенополиуретанов. Проблема заключается в том, что в настоящее время отсутствуют варианты малотоннажных технологий переработки отходов обувных предприятий. Вариант решения этой проблемы должен быть в самом предприятии, то есть создание технологий переработки отходов в материалы, которые могут быть использованы для производства обуви.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование вторичных ресурсов. Экономические аспекты. Под ред. Давида У. Пирса и Инго Уолтера. – New York: University Press, 1977. – М.: Экономика, - 1981. – 288 с.
2. Свойства полимерных пластикатов с применением дробленых отходов/ Абалихина Т.М. и др.// Кожевенно-обувная промышленность. – 1984. № 11. – с. 23-24.
3. Буркин А.Н., Матвеев К.С. Проблемы переработки отходов обувных предприятий: Материалы научно-технической межвузовской конференции. – т.1/ СПГУТД. - Санкт-Петербург: СПГУТД, 2000. – 164 с.
4. Ростов Е.Ф., Баршиполец В.Т. Пути интенсификации использования вторичного сырья. – К.: УкрНИИНТИТЭИ, 1987. – 52 с.
5. Буркин А.Н., Матвеев К.С., Смелков В.К. Переработка твердых отходов обувных предприятий г. Витебска. – Витебск: ВГТУ, 2000. – 118 с.
6. Ренно Д. Формование деталей и изделий в обувной и кожгалантерейной промышленности. - Пер. с нем. – М.: Легкая индустрия, 1979. – 184 с.
7. Технология переработки вторичного полиуретанового сырья методом литья под давлением. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1984. – 21 с.
8. Вейнберг И.А. Новое в производстве обуви высокого качества методом жидкого формования. – М.: Легкая индустрия, 1980.
9. Повышение морозостойкости пенополиуретана для низа обуви/ Вейнберг И.А.// Кожевенно-обувная промышленность.- 1983. - № 8.- с. 32-34.
10. Зыбин Ю.П. и др. Технология изделий из кожи. – М.: Легкая индустрия, 1975, 464 с.
11. Производство цветного полиуретанового низа на обуви методом жидкого формования/ Швецова Т.П., Румакина Т.В., Лоев Л.М.// Кожевенно-обувная промышленность. – 1981. - № 8. - с. 23-25.
12. Лоев Л.М. Новое в производстве полиуретанового низа обуви/ Обувная промышленность. Выпуск 3. – М., 1979. с. 38-48.

13. Раяцкас В.Л., Нестеров В.П. Технология изделий из кожи. – М.: Легпромбытиздат, 1988. - 320 с.
14. Шварц А.С., Гвоздев Ю.М. Химическая технология изделий из кожи. – М.: Легпромбытиздат, 1986. - 240 с.
15. Предварительная памятка использования продуктов пенополиуретана фирмы «Байер». – Леверкузен, 1989. - 520 с.
16. Способы утилизации отходов полиуретанов/ Гриценко Г.М. и др.// Пластические массы. – 1980. - № 7. - с. 51-52.
17. Кирьянов Г.Л. и др. Регенерация отходов производства полиуретановых изделий: Обзор. Информ.; Вып. 7. - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1985, 28 с.
18. Възможности за оползотворяване на полиуретанови отподъци и изоцианати от обувната промишленост в България/ Кожа и обув. – 1113. - № 2. с. 19-20.
19. Еремеев В.С. и др. Использование продуктов механодиспергирования полиуретанов в подошвенных композициях: Развитие и совершенствование технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи. Тематический сборник научных трудов МТИЛ/ МТИЛП. – М., 1981. с. 101-103.
20. M. Claus, H. Krell, H-J. Radasch. Aufbereitung von Abfällen aus teilvernetzten Polyurethanintegralschäumen. Plaste und Kautschuk, 1980, № 5. - s. 276-278.
21. Цимбаленко А.И. и др. Использование этажных вулканизационных прессов для переработки отходов пористого полиэфируретана// Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделия: Тезисы докладов Всесоюзной НТК. т 2/ МИХМ. – М., 1982. - с. 17.
22. Чебунин А.И. и др. Метод переработки полиуретановых отходов: Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделия. Тезисы докладов Всесоюзной НТК, т 1/ МИХМ. – НТК, М. 1982. - с. 103.
23. Использование производственных полиэфирных отходов в народном хозяйстве/ Островский В.С. и др.// Кожевенно-обувная промышленность. – 1980. - № 11. - стр. 31-33.

24. Износоустойчивые набойки из полиуретановых отходов/ Островский В.С. и др.// Кожевенно-обувная промышленность. – 1982. - № 6. с. 29-30.

25. Влияние различных добавок на свойства полимерного материала для набоек/ Серeda О.В. и др.// Кожевенно-обувная промышленность. – 1990. - № 3. - с. 24-26.

26. Патент РБ № 3361 С1, А43В 13/04, А43В 21/00. Низ обуви/ Н.В. Мартынов, Н.С. Ковальков; В.В. Залесский; Д.Р. Амирханов, К.С. Матвеев; В.В. Савицкий; А.Л. Коваленко; О.В. Стайнов; В.В. Пятов; О.Н. Ахтанин. - № 970168. Заявлено 1977.03.24, опубл. 2000.06.30, ОБ № 2.

27. Амирханов Д.Р., Матвеев К.С., Пятов В.В., Савицкий В.В., Ахтанин О.Н. Разработка и внедрение технологии переработки отходов обувного производства: Сборник статей XXX НТК «Совершенствование технологических процессов и организации производства в легкой промышленности и машиностроении»/ ВГТУ. - Витебск, 1997. – 144 с.

28. Буркин А.Н., Матвеев К.С. Проблемы переработки отходов обувных предприятий: Материалы научно-технической межвузовской конференции. – т.1/ СПГУТД. - Санкт-Петербург: СПГУТД, 2000. – 164 с.

29. Швецов Г.А. и др. Технология переработки пластических масс. - М.: Химия, 1988. - 512 с.

30. Буркин А.Н., Смелков В.К., Матвеев К.С. Установка для переработки отходов пенополиуретана: Тезисы докладов МНТК «Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности»/ МГУДТ. – М., 2000. – 378 с.

31. Патент РБ № 170U, С086 18/00. Экструдер для переработки отходов пенополиуретана/ А.Н. Буркин, К.С. Матвеев; В.В. Савицкий; А.К. Новиков; О.В. Стайнов, № V 19990140. Заявлено 1999.12.28. Опубл. 2000.09.30 ОБ № 3.

32. Буркин А.Н., Матвеев К.С. Применение полиуретанового материала из отходов обувного производства: Материалы МНТК «Вклад вузовской науки в развитие приоритетных направлений производственно-хозяйственной деятельности, разработку экономичных и экологически чис-

тых технологий и прогрессивных методов обучения»/БГПА. – Мн., 2000. - 156 с.

33. Буркин А.Н., Матвеев К.С. Подошвенный материал из отходов пенополиуретанов: Тезисы докладов IV НТК «Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов»/ 11-13 октября 2000 г. Гродн. Отд. Бел. Инж.-технолог. Акад. - Гродно, 2000. – с. 24-25.

34. Vladykin A., Burkin A., Matviejev K., Pierierabodka pienopoliiuurieta-nowych otchodow prajzvodstwa niza obvwi: XXI SYMPOZJVM - AQVA 2000. – PŁOCK, 2000. – с. 238-241.

35. Ким В.С., Скачков В.В. Оборудование подготовительного производства заводов пластмасс. – М.: Машиностроение, 1977. - 183 с.

36. Маленко К.С. и др. Современное состояние и тенденции развития оборудования для переработки вторичного полимерного сырья. – К.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1981. – 58 с.

37. Альтзицер В.С. и др. Производство обуви из полимерных материалов. – Л.: Химия, 1987. - 232 с.

38. Пальгунов П.П., Сумароков М.В. Утилизация промышленных отходов. – М.: Стройиздат, 1990. - 352 с.

39. Альтзицер В.С., Михайлов В.А. Производство и применение подошвенного регенерата. – М.: Легкая индустрия, 1968. - 164 с.

40. Регенерация и другие методы переработки старой резины. Под ред. В.Е. Гуля. - М.: Химия, 1966.

41. Вторичное использование полимерных материалов. – М.: Химия, 1985. - 192 с.

42. Бернхардт Э. Переработка термопластичных материалов. Пер. с англ. - М.: Госхимиздат, 1962. - 747 с.

43. Бухгалтер В.И. и др. Экструзия. – Л.: Химия, 1980. – 112 с.

44. Яковлев А.Д. Технология изготовления изделий из пластмасс. Л.: Химия, 1977. - 360 с.

45. Завгородний В.К. и др. Оборудование предприятий по переработке пластмасс. Л.: Химия, 1972. - 464 с.

46. Козулин Н.А и др. Оборудование для производства и переработки пластических масс. – Л.: Химия, 1967. - 784 с.

47. Рябинин Д.Д., Лукач Ю.Е. Смесительные машины для пластмасс и резиновых смесей. - М.: Машиностроение, 1972. - 272 с.

48. Справочник обувщика / Проектирование обуви, материалы. – М.: Легпромбытгиздат, 1988. – 432 с.: ил.

49. ГОСТ 269-66. Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний. Переизд. Апр. 1966 с изм. – Взамен ГОСТ 269-53. Введ. 01.07.66. – М.: Изд-во стандартов, 1966. – 10 с. УДК 678.4:620.17. Группа Л 69. СССР.

50. ГОСТ 267-73. Резина. Методы определения плотности. Переизд. Июнь 1988. – Взамен ГОСТ 267-73. Введ. 20.06.88. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 9 с. УДК 678.4. Группа Л 64. СССР.

51. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. Переизд. Ноябрь 1975. – Взамен ГОСТ 270-64. Введ. 01.01.78. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 14 с. УДК 678.4. Группа Л 69. СССР.

52. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. Переизд. Июнь 1988. – Взамен ГОСТ 263-53. Введ. 01.11.88. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 4 с. УДК 678:620.178:006.354. Группа Л 69. СССР.

53. ГОСТ 10642-63. Кожа для низа обуви. Метод испытания подошвенной кожи на сопротивление истиранию в воздушно-сухом состоянии. Переизд. Сентябрь 1982. – Взамен ГОСТ 10642-63. Введ. 01.09.82. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 6 с. УДК 678.4. Группа Л 69. СССР.

54. ГОСТ 23016-78. Резина. Метод определения сопротивления раздиру на образцах-полосках. М.: Изд-во стандартов, 1978. – 5 с. УДК 678:539.412. Группа Л 69. СССР.

55. ГОСТ 422-75. Резина. Методы испытания на многократный изгиб. - Взамен ГОСТ 422-41. Введен 01.08.89. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 7 с. УДК 678.4:685:312.12:620.163.3:006.354. Группа Л 69. СССР.

56. ГОСТ 22307-77. Клеи обувные. Испытания прочности клеевых соединений на сдвиг и расслаивание. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 5 с. УДК 668.395.001.4:685.31.006.354. Группа Л 69. СССР.

57. Елисеева В.И., Жарков М.Н., Разумовская Е.В. Новые пленкообразователи для отделки кожи. – М.: Легкая индустрия, 1967. - 156 с.

58. Крашение и отделка кож. – Лехеркузен, 1980. – 403 с.

59. Головтеева А.А. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии кожи и меха. Учебное пособие. – М.: Легпромбытиздат, 1987.– 312 с.

60. ГОСТ 938.12-70. Кожа. Метод подготовки образцов к физико-механическим испытаниям. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – 45 с.

61. Методы испытания обувных материалов и обуви. Часть 1. Физические и механические испытания основных обувных материалов и обуви. – М., 1954.

62. Капустин И.И. Резание и режущий инструмент в кожевенно-обувном производстве. – М.; 1950.

63. Калита А.Н., Кузнецова Л.И., Щербаков В.В. Разработка экспресс-методов контроля качества материалов и обуви. Кожевенно-обувная промышленность, 1994, № 5. - с. 15.

64. Калита А.Н., Кузнецова Л.И. Экспресс-прибор для определения качества покрывной пленки. Кожевенно-обувная промышленность, 1999, №1. - с. 30.

65. Солтовец Г.Н., Платонов А.П., Смелков В.К. Методы утилизации отходов полиуретана: Сборник статей «Совершенствование технологических процессов, оборудования и организации производства в легкой промышленности и машиностроении». Мн., 1994. – с. 186.

66. Смелков В.К., Солтовец Г.Н., Потапова К.Ф. Комплексная утилизация отходов обувного производства: Тезисы международной научной кон-

ференции «Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства»/ ВГТУ. - Витебск, 1995. - с. 122.

67. Левенко П.И. Отделочные материалы для обуви. – М.: Легкая индустрия, 1967. – 78 с.

68. Краткая химическая энциклопедия. Часть 1. – М.: Советская энциклопедия, 1961. – 1263 с.

69. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. В 3-х т. – Л.: Химия, 1976.

70. Текстильно-вспомогательные вещества. - Л.: Химия, 1965. – 88 с.

71. ГОСТ 8433-81. Вещества вспомогательные ОП-7 и ОП-10. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 10 с.

72. Краснов Б.Я. Методы комплексной оценки качества обувных материалов за рубежом. – М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1973. – 24 с.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Подписано к печати 06.11.2001. Формат 1/16. Уч-изд. лист 10,85.
Печать ризографическая, тираж 120, заказ № 435.

Отпечатано на ризографе ВГТУ. Лицензия ЛП № 89 от 21 января
2001 г.

210035, Витебск, Московский пр-т, 72.