

**МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА
MATERIALS FOR BOTTOM SHOES MODIFIED BY PRODUCTION
WASTE**

**Радюк А.Н., Буркин А.Н., Ковальков Н.С.
Radyuk A.N., Burkin A.N., Kovalkov N.S.**

¹*Витебский государственный технологический университет,
Республика Беларусь, г. Витебск*

¹*Vitebsk State Technological University, Republic of Belarus, Vitebsk
(e-mail: ana.r.13@mail.ru)*

²*ЧПУП «Обувное ремесло», Республика Беларусь, г. Витебск*

²*Private Industrial Unitary Enterprise "Shoe Craft", Republic of Belarus, Vitebsk*

Аннотация: в работе предложен рецептурно-технологический вариант получения материалов для подошв обуви на основе полиуретанов. В качестве модификатора используют отходы обувной промышленности – вторичные пенополиуретаны. С использованием разработанных рецептур полиуретановых композиций получены подошвы обуви. Определены характеристики изготовленных подошв и рекомендована композиция для дальнейшего применения в обувной промышленности.

Abstract: The paper proposes a recipe-technological option for obtaining materials for shoe soles based on polyurethanes. Waste from the footwear industry – secondary polyurethane foams – is used as a modifier. Using the developed formulations of polyurethane compositions, shoe soles were obtained. The characteristics of the made soles are determined and the composition is recommended for further use in the footwear industry.

Ключевые слова: композиции, полиуретан, модификация, отходы, свойства, подошвы обуви.

Keywords: compositions, polyurethane, modification, waste, properties, shoe soles.

Полимерные материалы в настоящее время являются одними из основных, применяемых в производстве изделий легкой промышленности, полностью или частично заменяя натуральные. Наибольший удельный вес среди них имеют материалы и изделия из полиуретана. Анализ мирового рынка полиуретана показывает, что он будет расти и по прогнозам достигнет в денежном выражении 149,91 млрд. долл. США к 2023 году при среднегодовом темпе роста, равным 12 %. На сегодняшний день мировой рынок полиуретана оценивается в 95,13 млрд. долл. США [1].

На сегодняшний день производство обуви считается в мире одним из наиболее динамично развивающихся секторов промышленности. По данным ежегодника World Footwear 2020, выпущенного APISCAPS» [2] в 2019 году в мире было произведено 24,3 млрд. пар обуви, при этом прогнозируется, что производство будет расти и к 2026 году объем мирового рынка обуви достигнет 440 млрд. долл. США [3].

Выбор материала для подошв является ключевым фактором производства, поскольку подошвы играют важную роль в обеспечении комфорта по-

ребителя. Использование полиуретана в подошвах обеспечивает высокую гибкость, износостойкость и долговечность обуви, что является движущей силой спроса в этом сегменте. Ожидается, что уникальные свойства полиуретана в качестве материала подошвы обуви, рост продаж обуви и рост производства в странах с растущей экономикой будут способствовать росту рынка этих изделий. В 2019 году объем рынка подошв из полиуретана оценивался в 4,2 млрд. долларов США и, по прогнозам, к 2024 году достигнет 5,9 млрд. долларов США, при среднегодовом показателе роста 7,6 % [4].

В связи с тем, что в настоящее время рынок легкой промышленности переполнен импортным товаром, актуальной проблемой является повышение качества отечественной продукции и обеспечение ее конкурентоспособности.

На сегодняшний день накоплен достаточно большой опыт применения полиуретанов и их отходов для изготовления деталей низа обуви. Однако их использование тормозится рядом объективных причин. Выпускаемые в промышленном масштабе детали на основе полиуретанов имеют высокие гигиенические свойства, характеризуются устойчивостью к истиранию и многократному изгибу, но в тоже время обладают недостаточной эластичностью, прочностью и формоустойчивостью.

Улучшение и изменение физико-механических свойств готовых изделий возможно за счет использования традиционных методов модификации полиуретанов в композиции.

Работа направлена на решение актуальной проблемы получения подошв обуви с улучшенными физико-механическими свойствами за счет модифицирования состава полиуретановых подошв. Это позволит продлить срок эксплуатации и снизить стоимость готовых изделий.

Данное направление является принципиально новым, так как предусматривает использование отходов как модифицирующих добавок в полиуретановые композиции, используемые для производства деталей низа обуви.

Научными сотрудниками Учреждения образования «Витебский государственный технологический университет» была разработана композиция для обувных подошв [5], содержащая термоэластопласт, полимер, пластификатор и пигмент. Отличительной особенностью композиции является то, что в качестве полимера она содержит отходы полиуретана, образующиеся при производстве обуви. Технология получения композиции включает в себя: измельчение твердых компонентов (термоэластопласта и отходов полиуретана), смешивание и литье подошв. Свойства полученных подошвенных материалов с различным содержанием отходов полиуретана и свойства подобных материалов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства подошвенных материалов

Показатель	Полученный материал			ПУ композиция	ТЭП
	10 % отходов	15 % отходов	20 % отходов		
ρ , г/см ³	0,7–0,9	0,7–0,8	0,65–0,75	0,5–0,7	0,8–1,0
H, усл. ед.	45–70	45–65	45–55	55–70	45–70
f_p , МПа	2,0–3,4	2,0–3,0	1,8–2,6	4,5–4,8	2,0–3,8
ε_p , %	280–340	260–320	220–300	380–420	280–400

Θ, %	20–25	20–25	25–30	10–20	15–20
Стоимость, усл. ед.	0,5	0,45	0,42	1,0	0,8

Из таблицы 1 видно, что по мере увеличения содержания отходов в композиции ее механические свойства ухудшаются, а стоимость материала уменьшается, при этом полученный материал по основным показателям незначительно уступает стандартным при заметно более низкой себестоимости и плотности.

На сегодняшний день также имеется информация о разработках, позволяющих путем модификации отходов полиуретана другими отходами получить различные детали обуви. Сравнительный анализ таких деталей представлен в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительный анализ деталей низа обуви, полученных путем модификации отходов полиуретанов другими отходами

	Низ обуви [6]	композиция для низа обуви [7]	набойки [8]
1	2	3	4
состав	– связующее – отходы низа обуви (отходы ПУ) – 40-90%; – наполнитель – отходы кожи, картона, тканых и нетканых материалов, резиновой крошки – 10-60%.	– отходы ППУ; – наполнитель – отходы стелечного картона 3-30 мас. %.	– отходы полиуретана; – модификатор – сополимер винилхлорида с винилацетатом (вторичное сырье) – 10–30 %.
показатели	ρ – 0,65–0,68 г/см ³ ; f_p – 4,5–4,6 МПа; ε_p – 185–210%; Θ – 7–10%; P_p – 5,8–6,0 кН/м; N – 27–32 килоциклов.	ρ – 1,14–1,17 г/см ³ ; f_p – 4,0–8,5 МПа; ε_p – 150–380%; Θ – 15–28%; H – 72–90 усл. ед.; β – 2,1–4,3 Дж/мм ³ ; N – 8–>15 тыс. цикл	ρ – 1,18–1,21 г/см ³ ; H – 84–96 усл. ед.; β – 153–210 см ³ /кВт·ч; мТ сух. – 0,35–0,46; мТ мокр. – 0,34–0,44
анализ результатов	Процентное соотношение компонентов не оказывает существенное влияние на физико-механические показатели вкладыша и сопоставимы с характеристиками вкладыша из ПУ и превышают значения вкладыша из дерева.	С увеличением содержания наполнителя снижаются эксплуатационные характеристики материала, в связи с этим композиции с содержанием отходов картона до 20 % рекомендуется использовать для стелек и подошв обуви, 20–30 % – для набоечных материалов.	С увеличением содержания модификатора достигается требуемая твердость, при этом целесообразно использование модификатора в количестве до 30 %.

Целью данной работы является получение подошв обуви на основе ППУ, модифицированных отходами ППУ и не уступающих по своим свойствам материалам, используемым в производстве обуви. Объектом исследования являлись полимерные материалы для низа обуви (подошвы обуви), модифицированные отходами производства. Предметом исследования – физи-

ко-механические свойств полученных подошв обуви и зависимость их от содержания отходов полиуретанов.

В качестве основного компонента материалов использовали ППУ: первичный и вторичный в определенной пропорции. С целью повышения технологичности переработки материала применяли дополнительные ингредиенты: масло индустриальное и стеарат кальция.

Технология получения полиуретановых композиций для низа обуви включала в себя следующие этапы:

- измельчение – осуществляется на измельчителе универсальном роторном ИУР 200В (отходы ППУ дробили до размеров (5-7) мм);

- смешивание – обеспечивает безотходную переработку материала, осуществляется в лопастной мешалке;

- гранулирование – осуществляется на шнековом экструдере ЭШ-80Н4 при температурах от 150°C до 165°C с получением гранул размером (2-4) мм;

- литье – осуществляется на машине Main Group SP345/3.

В ходе промышленной апробации были получены подошвы обуви плотностью 0,7–0,75 г/см³. Для оценки качества полученных подошв определяли физико-механические и эксплуатационные показатели в соответствии с ГОСТ на методы испытания. Были определены твердость (ГОСТ 263-75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А»), упругопрочностные характеристики (ГОСТ 270-75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении»), сопротивление истиранию (ГОСТ 426-77 «Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении»), представленные в таблице 3.

Таблица 3. Физико-механические свойства подошв

Подошва	H, усл. ед.	f _p , МПа	ε _p , %	Θ, %	β, Дж/мм ³
Из первичного ПУ	39,4–42,3	2,0–2,3	185–200	13	6
ПУ + 10 % отходов ППУ	43,4	2,4	213	10	9
ПУ + 20 % отходов ППУ	44,8	2,4	200	8	15
ПУ + 30 % отходов ППУ	48,2	2,0	165	8	21
ПУ + 40 % отходов ППУ	50,2	2,4	158	8	13
ПУ + 50 % отходов ППУ	56,2	3,4	210	8	19
Пористые резины	40,0–60,0	2–2,5	165–200	не более 15	3,0–3,5

Анализируя данные таблицы 3, можно отметить, что:

- значения твердости находится в пределах значений для пористых резин;

- относительное удлинение при разрыве находится в пределах нормируемых значений, кроме подошв обуви, наполненных 40 % отходами ППУ;

- условная прочность находится в пределах нормируемых значений;

– относительное остаточное удлинение должно быть не более 15%. В указанных пределах находятся все испытанные образцы подошв;

– сопротивление к истиранию должно быть не менее 2,5 Дж/мм³. Для пористых резин 3,0–3,5 Дж/мм³. Все композиции имеют значение выше нормируемого;

– наилучшими значениями свойств обладают подошвы обуви, полученные из ПУ + 50 % отходов ППУ.

Необходимо отметить, что использование отходов ППУ в полиуретановых композициях позволит снизить стоимость отечественной обуви, повысить ее конкурентоспособность на мировом рынке, способствует снижению материалоемкости продукции и организации безотходного обувного производства. Таким образом, установлено, что полиуретановые композиции для подошв обуви можно модифицировать отходами ППУ. При этом их содержание должно быть оптимальным с точки зрения их влияния на физико-механические и эксплуатационные свойства. При содержании в композиции 50 % отходов ППУ достигается наилучшие значения физико-механических и эксплуатационных свойств готовых изделий. Благодаря использованию отходов значительно повышаются физико-механические и эксплуатационные свойства подошв обуви, расширяется их ассортимент, снижается себестоимость данного вида продукции вследствие замены дорогостоящих полиуретанов дешевыми отходами ППУ.

Список литературы

1. *Polyurethane Global Market Report 2020* [Electronic resource]: Research and markets. – Mode of access: <https://www.researchandmarkets.com/categories/polyurethanes> – Date of access: 20.08.2021.

2. *World Footwear production resumed growth* [Electronic resource]: World Footwear. Yearbook. – Mode of access: <https://www.worldfootwear.com/news/footwear-production-with-new-record-of-243-billion-pairs/5356.html> – Date of access: 10.08.2021.

3. *Обувь - траектория глобального рынка и аналитика* [Электронный ресурс]: RESEARCH AND MARKETS. – Режим доступа: <https://www.researchandmarkets.com>– Дата доступа: 10.08.2021.

4. *PU sole (Footwear Polyurethane) Market by Raw Material (Methylene Diphenyl Diisocyanate, Toluene Diphenyl Diisocyanate, and Polyols), Application (Casuals, Boots, Slippers & Sandals, Sports and Formals), and Region - Global Forecast to 2024* [Electronic resource]: Markets and markets. – Mode of access: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/pu-sole-footwear-polyurethane-market-141590067.html>. – Date of access: 10.18.2021.

5. *Композиция для обувных подошв*: пат. ВУ 4393 / Д. Р. Амирханов, В. В. Пятов, В.В. Савицкий, О. Н. Ахтанин, К. С. Матвеев, Г. С. Энтин, Н. А. Ринейский. – Оpubл. 30.03.2002.

6. *Низ обуви*: пат. ВУ 3361 / 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. – Оpubл. 30.06.2000.

7. *Композиция для деталей низа обуви*: пат. ВУ 5190 / А. Н. Буркин, Г. С. Энтин, К. С. Матвеев. – Оpubл. 30.06.2003.

8. *Серета О.В.* Технология комплексного использования первичного и вторичного полиэфируретанового сырья / О. В. Серета, М. Н. Коваленко // Кожевенно-обувная промышленность. – 1985. – № 9. – С. 32–33.