

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

А.Н. Радюк, Е.А. Ковальчук, А.Н. Буркин

**МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОДОШВ
ОБУВИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА**

МОНОГРАФИЯ

Под общей редакцией А.Н. Буркина

Витебск
2022

УДК 685.34.082

ББК 37.255-3

P15

Рецензенты:

действительный член Российской и Международной инженерной академии, председатель научно-методического совета по направлению «Технологии и проектирование текстильных изделий», член Президиума ФУМО ВО УГСН «Технологии легкой промышленности», доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и товарной экспертизы ФГБОУ ВО Российский государственный университет имени А. Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство) Шустов Ю. С.;

доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник Института механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси Гольдаде В. А.

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № 4 от 29.12.2021.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом УО «ВГТУ», протокол № 6 от 21.12.2021.

Радюк, А. Н.

P15 Материалы для подошв обуви на основе отходов производства : монография / А. Н. Радюк, Е. А. Ковальчук, А. Н. Буркин, под общ. ред. А. Н. Буркина. – Витебск : УО «ВГТУ», 2022. – 320 с.
ISBN 978-985-481-726-2

В монографии приведен материал, связанный с переработкой отходов искусственных кож с ПВХ покрытием и отходов пенополиуретанов. Рассмотрены также вопросы комплексной оценки качества подошв на основе отходов производства.

Монография может быть полезна в качестве учебного материала при изучении курсов «Материаловедение», «Технология изделий из кожи», «Товароведение кожевенно-обувных товаров» и других дисциплин.

Монография рекомендована для научных сотрудников, инженерно-технических работников обувных предприятий, студентов, магистрантов и аспирантов.

**УДК 685.34.082
ББК 37.255-3**

ISBN 978-985-481-726-2

УО «ВГТУ», 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ВТОРИЧНЫХ, ДЛЯ НИЗА ОБУВИ	9
1.1 Анализ ассортимента и свойства полимерных материалов для подошв	11
1.2 Анализ требований, предъявляемых к подошвенным материалам и определение номенклатуры потребительских свойств	31
1.3 Анализ методов и средств оценки физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств полимерных материалов и подошв обуви	41
1.4 Технологии производства полимерных материалов и подошв обуви	58
1.5 Анализ отходов, образующихся на обувных предприятиях Республики Беларусь	63
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И ПОДОШВЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ИЗ ОТХОДОВ ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ	85
2.1 Состояние вопроса расширения ассортимента материалов для низа обуви	85
2.2 Переработка отходов искусственных кож с ПВХ покрытием методом литья под давлением	94
2.3 Переработка отходов искусственных кож с ПВХ покрытием методом прокатки	96
2.4 Объекты исследования и их характеристика	101
2.5 Выбор и обоснование методов исследования вторичных композиционных материалов	106
2.6 Методика определения длины волокон вторичных композиционных материалов	117
2.7 Исследование влияния параметров технологического процесса на свойства изделий	123
2.7.1 Метод литья под давлением	123
2.7.1.1 Исследование влияния температуры литья на свойства вторичных композиционных материалов	123
2.7.1.2 Исследование влияния пластифицирующих добавок на свойства вторичных композиционных материалов	131
2.7.1.3 Исследование влияния кратности переработки на свойства вторичных композиционных материалов	135
2.7.2 Метод прокатки	139
2.7.2.1 Исследование влияния пластифицирующих доба-	139

вок на свойства вторичных композиционных материалов	
2.7.2.2 Исследование влияния степени диспергирования и кратности переработки на свойства вторичных композиционных материалов	142
2.7.2.3 Исследование влияния кратности переработки на свойства вторичных композиционных материалов, полученных на разработанном оборудовании	150
ГЛАВА 3. МАТЕРИАЛЫ И ПОДОШВЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА	166
3.1 Аналитический обзор работ, проведенных сотрудниками УО «ВГТУ»	167
3.2 Разработка технологий получения изделий на основе отходов пенополиуретанов	174
3.2.1 Ингредиенты полимерных композиций и их подготовка к переработке в изделия	175
3.2.2 Разработка технологий получения изделий монолитной, пористой и волокнисто-наполненной структур	194
3.2.3 Разработка технологий получения изделий с гранулированием полимерной композиции	201
3.3 Исследование структуры и свойств материалов на полимерной основе из вторичного пенополиуретана	207
3.3.1 Выбор, обоснование и описание методов исследования структуры и свойств материалов	208
3.3.2 Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на основе вторичного пенополиуретана	215
3.3.3 Исследование структуры материалов на основе вторичного пенополиуретана	227
3.4 Оценка свойств подошв обуви	233
3.4.1 Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств подошв	234
3.4.2 Оценка свойств подошв	244
ГЛАВА 4. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ОЦЕНКА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ И КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ	260
4.1 SWOT-анализ вовлечения в производство вторичных ресурсов	262
4.2 Определение ресурса подошв	267
4.2.1 Определение срока службы обуви на подошве из вторичного композиционного материала на основе отходов ИК с ПВХ покрытием	268
4.2.2 Определение срока службы подошв обуви из отходов пенополиуретанов расчетным путем	273

4.2.3 Оценка свойств подошв из отходов пенополиуретанов при хранении в естественных климатических условиях	276
4.3 Комплексная оценка качества подошв на основе отходов производства	281
4.3.1 Комплексная оценка качества вторичного композиционного материала на основе отходов ИК с ПВХ покрытием	288
4.3.2 Комплексная оценка качества подошв обуви из отходов пенополиуретанов по сравнению с подошвами обуви из первичного сырья	290
4.4 Эффективность использования отходов пенополиуретанов в обувной промышленности	294
4.5 Расчет экономической эффективности при изготовлении материалов на основе отходов производства	298
4.5.1 Расчет экономической эффективности при замене кожволонна на вторичный композиционный материал на основе отходов ИК с ПВХ покрытием	298
4.5.2 Расчет экономической эффективности при замене подошв из полиуретана на подошвы из отходов пенополиуретана	300
4.6 Расчет конкурентоспособности изделий на основе отходов производства	302
4.6.1 Расчет конкурентоспособности вторичного композиционного материала на основе отходов ИК с ПВХ покрытием	304
4.6.2 Расчет конкурентоспособности подошв обуви из отходов пенополиуретанов	306
4.7 Внедрение результатов работы	309
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	318

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных производственных задач, требующей постоянного внимания, является обеспечение непрерывного технологического процесса необходимыми сырьевыми ресурсами. Специфика кожевенно-обувной промышленности заключается в больших объемах перерабатываемых материалов и полуфабрикатов с целью получения конечного товарного продукта.

Удельный вес использования полимерных материалов при изготовлении обуви непрерывно возрастает. Это обусловлено высокой экономической эффективностью их применения, а также широкой возможностью механизации и автоматизации процессов изготовления обуви.

Улучшение качества обуви в значительной степени зависит от качества и ассортимента применяемых материалов, от рационального их сочетания, от правильного соблюдения режимов производства с учетом их свойств, требований эксплуатации готовых изделий в разных сезонных и климатических условиях.

Несмотря на ряд преимуществ использования синтетических и искусственных материалов возникают проблемы с переработкой образующихся при этом отходов. Это связано с наличием в их составе неразлагающихся компонентов.

Проблема рациональной утилизации и переработки отходов стоит в числе приоритетных во всех странах мира и рассматривается на государственном уровне. С 28 июля 2017 года вступило в силу Постановление Совета Министров Республики Беларусь № 567 «Об утверждении Национальной стратегии по обращению с твердыми коммунальными отходами и вторичными материальными ресурсами в Республике Беларусь на период до 2035 года». Основной целью программы является рациональное использование ресурсов путем предотвращения накопления отходов и максимального вовлечения их в оборот в качестве вторичного сырья.

Данная проблема актуальна и для обувных предприятий Республики Беларусь, где наибольший объем образующихся отходов приходится на полимерные материалы различного назначения. При этом значительный удельный вес имеют отходы пенополиуретанов (ППУ) и отходы искусственных кож, которые запрещено вывозить на полигон твердых бытовых отходов (ТБО) ввиду их токсичности.

Решение этой проблемы предполагает разработку рецептурно-технологических аспектов производства материалов и подошв обуви на основе вышеупомянутых отходов, отвечающих требованиям ТНПА, уровню качества и конкурентоспособности аналогичных изделий.

В настоящее время на обувных предприятиях переработке подвергаются, в основном, отходы кожи, меха, картонов. Незначительные объемы картонов без пропитки, тканых и нетканых материалов, жестких кож и резин собираются организациями вторсырья. Однако все это не снимает остроту проблемы, особенно когда речь идет об отходах, содержащих клеевые пропитки, термопластичные покрытия. Наличие в составе отходов химических реагентов, препятствующих разложению материалов, вызывает ограничения в возможности захоронения их на полигонах твердых бытовых отходов.

Проблема применения в производстве отходов предприятий связана с различными ее аспектами, такими как слабая изученность физико-химических свойств тех или иных видов отходов, недостаточная экономическая заинтересованность предприятий, отсутствие стимулов для переработки отходов производства, а также необходимых для этого мощностей и др.

Однако следует заметить, что использование технологий по переработке отходов является значительным резервом расширения сырьевой базы, экономии денежных и трудовых ресурсов, предотвращения загрязнения окружающей среды, а также расширения ассортимента материалов для выпускаемой продукции.

Наиболее прогрессивным является рециклинг, когда отходы предыдущего производственного цикла непосредственно включаются в следующий цикл производства полезных продуктов, минуя операцию длительного складирования.

Настоящая монография содержит введение, 4 главы, заключение и построена по следующей схеме:

- в первой главе представлен ассортимент и свойства различных полимерных материалов для подошв обуви, проанализированы требования, предъявляемые к ним, а также методы и средства оценки свойств, технологии получения полимерных материалов и подошв обуви и образующиеся при этом отходы (составлена автором А.Н. Радюк);

- во второй главе (составлена автором Е.А. Ковальчук) и третьей главе (составлена автором А.Н. Радюк) систематизирован материал в виде аналитического обзора литературных источников как публикаций составителей монографии, так и иных авторов по вопросам получения материалов и подошв обуви на полимерной основе ИК и ППУ;

- четвертая глава посвящена определению срока службы подошв обуви на полимерной основе ИК и ППУ, оценке эффективности их производства с точки зрения системы «ресурсы – производство – потребление» и конкурентоспособности (составлена авторами А.Н. Радюк и Е.А. Ковальчук).

Представленный в монографии материал предназначен для широкого круга читателей, специализирующихся в области обувного произ-

водства, а также смежных отраслей промышленности. Разделы монографии касаются вопросов материаловедения и технологии обувного производства и могут быть полезны не только научным сотрудникам, а также инженерно-техническому персоналу предприятий, но и, безусловно, студентам, магистрантам и аспирантам учебных заведений соответствующего профиля.

Эта монография может быть использована как учебное пособие для изучения возможности переработки различных полимерных отходов обувного производства.

От имени авторов монографии хотелось бы выразить признательность многим людям и организациям, которые способствовали завершению данной работы. В частности, талантливому инженеру Матвееву К.С. и команде, которая работала над проектированием и изготовлением оборудования для рециклинга отходов обувного производства. В особенности выражаем свою признательность за помощь и поддержку сотрудникам ИММС им. В. А. Белого НАН Беларуси д.т.н., проф. В. М. Шаповалову и к.т.н. С. В. Зотову, а также главному специалисту по реорганизации и развитию производственных процессов и новых технологий СООО «Белвест» Н. С. Ковалькову и главному инженеру ОАО «Красный Октябрь» В.М. Тетереву.

В разные годы рецензентами публикаций и иных научных работ авторов монографии были: д.т.н., проф. Сыцко В.Е., д.т.н., проф. Серенков П.С., д.т.н., проф. Петрище Ф.А., д.т.н., проф. Карабанов П.С., д.т.н., проф. Прохоров и многие другие, которым авторы выражают благодарность за участие в оценке работы.

Глубокую признательность авторы также выражают зав. кафедрой материаловедения и товарной экспертизы РГУ им. А. Н. Косыгина, д.т.н., проф. Шустову Ю. С. и ведущему научному сотруднику ИММС НАН Беларуси Гольдаде В. А. за ценные замечания, сделанные при рецензировании рукописи монографии.

ГЛАВА 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ВТОРИЧНЫХ, ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

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 [1.1].

На сегодняшний день производство обуви считается в мире одним из наиболее динамично развивающихся секторов промышленности. По данным ежегодника World Footwear 2020, выпущенного APICCAPS» [1.2], 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 [1.3].

Выбор материала для подошв является ключевым фактором производства, поскольку подошвы играют важную роль в обеспечении комфорта потребителя. 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 % [1.4].

В настоящее время объем производимой обуви в Республике Беларусь составляет 11442 тыс. пар, что на 6,8 % выше предыдущего года. Импорт обуви за 2018 год составил 38232 тыс. пар, а экспорт – 29844, при этом импорт вырос на 60,8 %, а экспорт – на 68,3 % [1.5].

Производство любой продукции сопровождается образованием отходов, при этом одной из основных его задач 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 полуфабри-

катов с целью получения конечного товарного продукта обуви [1.6]. На сегодняшний день Республика Беларусь не располагает многими сырьевыми и материальными ресурсами для производства обуви, поэтому предприятия обувной промышленности вынуждены закупать сырье, материалы и комплектующие в странах ближнего и дальнего зарубежья, что является одной из основных статей затрат. Поэтому дефицит и высокая стоимость сырья для производства деталей обуви наряду с необходимостью постоянного обновления ассортимента изготавливаемой продукции способствуют поиску альтернативных сырьевых источников, одним из которых, может быть, использование отходов производства для изготовления новых материалов (переработка вторичного сырья в исходный продукт).

На сегодняшний день общий объем производства различных полимерных материалов в Республике Беларусь составляет около 500 тыс. т., при этом образуется порядка 50 тыс. т промышленных полимерных отходов, однако только не более 20 % перерабатывается и применяется на предприятиях в конечные продукты [1.7].

На предприятиях концерна «Беллеглапром» в среднем образуется 20–23 тыс. т отходов в год, около 70 % из которых составляют отходы кожевенно-обувной отрасли [1.8]. Из них наиболее трудно утилизируемыми являются отходы пенополиуретанов (ППУ). Эти отходы запрещено вывозить на полигоны для захоронения [1.9], поэтому до сих пор не удается полностью решить проблему использования отходов ППУ, которых в год на обувных предприятиях Республики Беларусь образуется около 50 тонн.

Наиболее значимые результаты научных исследований в области переработки полимерных отходов достигнуты В.М. Шаповаловым, А.Н. Буркиным, В.В. Пятовым, Н.Р. Прокопчуком, В.Т. Липиком, К.С. Матвеевым и др. Эффективная практическая реализация изготовления деталей из вторичных материалов осуществляется на предприятиях СООО «Белвест», Белорусский производитель обуви холдинг «Марко», ОАО «Труд». Проведенные ранее работы касались переработки отходов полиуретанов в изделия и полуфабрикаты с невысокой стоимостью, например, вкладыши в пяточную часть подошвы, но не касались вопросов масштабного промышленного производства готовых изделий.

В связи с вышесказанным, в данной главе рассматривается ассортимент и свойства полимерных материалов, особое внимание уделяется материалам на основе полиуретанов, предназначенных для производства подошв обуви как из первичного, так и вторичного сырья, а также основные направления переработки отходов обувного производства.

1.1 Анализ ассортимента и свойства полимерных материалов для подошв

В настоящее время развитие обувного производства направлено на преодоление сильной зависимости отечественных производителей от импортного сырья и повышение качественных характеристик выпускаемой продукции при сохранении ее доступности для широких слоев населения. В связи с этим осуществляется расширение ассортимента выпускаемой продукции с приданием ей новых потребительских и функциональных свойств; освоение производства принципиально новых видов материалов с заданными свойствами; освоение новых технологий проектирования, производства и сборки обуви, новых видов ее отделки с использованием современных синтетических и натуральных материалов [1.10].

Одним из основных факторов, определяющих и формирующих качество изделий, являются исходные материалы и сырье [1.11]. В настоящее время в обувном производстве используется широкий ассортимент различных полимерных материалов, практически вытесняющих натуральные материалы. По разным оценкам около 70–95 % обуви массового производства изготавливается с использованием полимерных материалов [1.12–1.15]. Основными группами при этом являются: резины на основе различных каучуков, композиции на основе пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), композиции на основе термоэластопластов (ТЭП), литые полиуретановые композиции (ПУ), термопластичные полиуретановые композиции (ТПУ), композиции на основе сополимеров этиленвинилацетата (ЭВА) [1.16, 1.17].

Помимо данной градации все синтетические полимеры, из которых изготавливают подошвы обуви, подразделяют на две основные группы: это резина и пластмассы [1.18]. Пластмассы подразделяют на термопласты, термоэластопласты и полиуретаны. К термопластам относят ПВХ и ЭВА, к термоэластопластам – ТЭП, а к полиуретанам – ПУ и ТПУ [1.18].

При этом, независимо от классификации, каждая из этих групп представлена в обувной промышленности достаточным количеством марок полимерных подошв, обладающих различной структурой и комплексом свойств, что обуславливает определенные области их применения в производстве различных видов обуви. Основные полимерные материалы для подошв и их характеристика представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные полимерные материалы для подошв и их характеристика

Материал подошвы	Достоинства	Недостатки	Применение
1	2	3	4
Резины пористые: В, ВШ, ИШ С улучшенными физико-механическими свойствами – «малыш», «мипора», «эластопора», «эвапора», «талка» и др.	– мягкость; – низкая плотность и небольшая масса; – хорошие теплозащитные свойства; – гидрофобность; – практически влаго- и газонепроницаемы за счет замкнутых и тупиковых пор; – хорошие амортизационные свойства за счет высокой упругости	– невысокая прочность при растяжении; – большая усадка; – изломы подошв при эксплуатации; – низкое сопротивление истиранию и многократному изгибу (кроме ИШ)	Применяют при изготовлении обуви клеевого и ниточного методов крепления низа
Резины непористые: А, Б, В Транспарентные резины: «Транспарент» – на основе натурального каучука, «Стиронип» – на основе синтетических каучуков	обладают высокой износостойкостью, прочностью, сопротивлением многократному изгибу и истиранию – отличаются высоким пределом прочности при растяжении (более 6 МПа), низкой истираемостью (4–6 Дж/мм³), высоким сопротивлением изгибу и характерным внешним видом (прозрачностью)	– высокая плотность (1,3 г/см³ – черные и 1,55 г/см³ – цветные); – низкие теплозащитные свойства и сопротивление прорыву швом; – невысокий коэффициент трения по грунту	Их используют в основном для подошв рабочей обуви, а также широко применяют для изготовления формованных подошв. Для подошв туристской, производственной и других видов обуви
Кожеподобные резины: Кожволон, Термоволон, Дарнит, Вулканит, Волокнит, Релак и др.	– сравнительно небольшая плотность (низкие гигиенические свойства); – повышенная твердость; – значительная пластичность; – высокая износостойкость и теплопроводность	– пониженные теплозащитные свойства; – характерна термопластичность, которая приводит к их размягчению при повышенных температурах, а при плохой обработке, к вылеганию следа обуви	Применяются для производства модельной и повседневной осенне-весенней и летней обуви

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4
Термоэластопласты (ТЭП): ДСТ-30, ДМСТ, ДМСТ-Р, ИСТ-30, Sofprene, Elastofran, Gumifran, Adifran, Solplast, Тэпогран и др.	– обладают высокой морозостойкостью, прочностью, эластичностью, твердостью и износоустойчивостью; – имеют высокое сопротивление раздиру и высокий коэффициент трения; – невысокая стойкость; – возможность многократной переработки; – возможность эксплуатации в интервале температур от -45 до +50 °С	– невысокая термостойкость, приводящая к снижению прочностных показателей при температуре 50–70 °С; – неудовлетворительная стойкость к воздействию агрессивных сред	Широко применяются для подошв повседневной зимней и осенне-весенней обуви, спортивной обуви и даже летней обуви
Полиуретан (ПУ или PU): ПУ системы Voralast, Extra, Norma, Bayflex, Elastopan S	– низкая плотность материала и малая масса подошвы; – высокие прочностные характеристики; – высокое сопротивление истиранию, устойчивость к многократному изгибу и раздиру; – высокая адгезия к материалам верха обуви; – морозостойкость; – устойчивость к действию масел, жиров, нефтепродуктов, щелочей, многих видов растворителей; – высокая амортизационная способность	– высокая стойкость сырья; – низкий коэффициент трения по мокрому и обледенелому грунту, что вызывает необходимость в глубоком рифлении подошв; – в ряде случаев отмечается излом подошв при носке в зимнее время при температурах ниже минус 100 °С; – недостаточная стойкость к воздействию кислот	Для производства подошв для летней и весенне-осенней повседневной обуви, а также для формирования внутренних пористых элементов комбинированных подошв. Широко используются для изготовления низа спортивной и специальной обуви методом прямого литья

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4
Поливинилхлорид (ПВХ или PVC): ПЛ-2, ПЛ-2М, ПЛП-2, ПЛП-2М	– гибкость; – эластичность; – стойкость к действию агрессивных сред; – высокое сопротивление истиранию; – небольшая стоимость	– низкая морозостойкость; – низкая термостабильность (высокая теплопроводность); – быстрое старение под воздействием внешних факторов; – большая плотность ($> 1,3 \text{ г/см}^3$); – повышенное скольжение (при носке в зимних условиях)	Применяют для подошв осенне-весенней повседневной и рабочей обуви, а пористый ПВХ для подошв летней и домашней обуви. ПВХ-пластики применяются и для производства цельноформованной обуви
Термопластичный полиуретан (ТПУ или TPU): Avalon, Desmopan, Elastolan, Smartlite, Эстан, Ройлар	– самые высокие показатели механических свойств среди всех подошвенных материалов; – высокое сопротивление истиранию при умеренных температурах; – высокая адгезия к материалам верха; – высокая стойкость к действию агрессивных сред, термо- и морозостойкость; – высокий коэффициент трения	– высокая стойкость	Для производства наружных (ходовых) слоев комбинированных конструкций подошв, моноподошв для спортивной обуви
Этиленвинилацетат (ЭВА или EVA): Композиции Microexpan, Rubberflex, Goomwall, Dakkak	– высокие механические, теплозащитные, термоизоляционные свойства; – легкость, гибкость, эластичность, устойчивость к воздействию агрессивных сред; – высокое сопротивление истиранию и адгезионная прочность	– нестабильность размеров формованных изделий	Изготавливают суперлегкие подошвы, внутренние элементы комбинированных подошв и цельноформованную обувь типа сланцев и сандалий

Ниже представлен ассортимент и свойства полимерных материалов для подошв согласно таблице 1.1.

Первым полимерным материалом для деталей низа обуви был синтетический каучук, полученный в 1931 г. академиком С. В. Лебедевым, и, начиная с 1932 г., в СССР был освоен массовый выпуск синтетических каучуков, которые явились основой для производства резин.

Резиновые изделия выпускаются в виде пластин, из которых вырубаются детали низа, и формованных деталей – подошв, каблучков, набоек, рантов. Наиболее широко применяют резину как подошвенный материал.

Для подошвенной резины существуют различные ее классификации: по назначению, цвету (черные, цветные), методу крепления низа к верху, структуре, условиям эксплуатации, виду изделий и т.д. [1.19], данные признаки отражены на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Классификация обувных резин

Предпочтительной для целей данной работы является классификация подошвенной резины по структуре материала, так как данный признак является определяющим при характеристике основных потребительских свойств подошвы. В обувном материаловедении [1.19] по структуре подошвенные резины делят на пористые, непористые (монолитные) и кожеподобные (волокнисто-наполненные) виды (согласно ТНПА только пористые [1.20] и непористые [1.21]).

Пористые пластины изготавливаются в пресс-формах размерами 470×550, 470×590 и 525×690 мм. Толщина готовых пластин колеблется от 3,0 до 24 мм. Допускаемые отклонения по длине и ширине пластин установлены в интервале от 2 до 9 %. Ходовая (лицевая) сторона пластин может быть гладкая или рифленая. В зависимости от метода креп-

ления вырубаемых из пластин деталей низа пластины изготавливают следующих марок: Б – для ниточных, В – для клеевого метода крепления. Пластины для набоек имеют марку Г, для каблучков – Д. Пористые пластины повышенных толщин раздваивают (шпальтуют), поэтому их марки включают дополнительно букву Ш. Пластины выпускаются и под торговыми названиями: Новопора, Мипора, Порокреп и др.

Резины марки ИШ, так же, как и марки ВШ, предназначены только для клеевого крепления вырубленных подошв. В отличие от резин ВШ резины марки ИШ содержат больше каучука.

Поскольку пористые резины применяют при изготовлении обуви клеевого и ниточного методов крепления низа, то для них нормируются показатели сопротивления прорыву швом, раздиру и прочности склеивания с тканью. Физико-механические показатели основных видов пористых резиновых пластин приведены в таблице 1.2. Резиновые пластины марок Б, БШ, В и ВШ являются основными пористыми подошвенными резинами.

Таблица 1.2 – Показатели физико-механических свойств пористых резиновых пластин

Резина	ρ , 10^3 кг/м^3	σ , МПа	ε , %	ε_0 , %	Н, усл. ед.	$N_{\text{и}}$, кило- циклы	$R_{\text{н}}$, кН/м	$R_{\text{р}}$, кН/м	F , кН/м	β , Дж/мм ³	$N_{\text{р}}$, кило- циклы
В черная	0,2–0,5	2,2	185	25	40–60	25	17	2,5	2,7	3,0	8,5
В цветная	0,2–0,5	2,1	185	35	40–60	25	13	2,5	2,7	3,5	8,5
ВШ черная	0,2–0,5	2,0	165	25	34–52	25	–	2,5	2,7	3,7	8,5
ВШ цветная	0,2–0,5	1,9	165	35	34–52	–	–	2,2	2,7	3,7	8,5
ИШ черная	0,3–0,5	2,5	200	15	38–60	30	–	2,2	2,4	3,5	57
ИШ цветная	0,3–0,5	2,5	200	15	38–60	–	–	2,2	2,4	3,5	57
«Мипора»: черная	0,35–0,55	2,3	185	25	34–60	–	–	3,0	2,7	3,0	30
цветная	0,35–0,55	2,3	190	35	34–60	–	–	3,0	2,7	3,8	30
«Порокреп» (цветная)	0,5–0,7	2,4	300	30	55–75	–	–	3,3	2,4	2,7	5,0
«Эластопора»	0,25–0,4	2,8	195	25	40–54	–	–	3,4	2,6	10,7	8,0
Бессерная	0,45	4,3	480	17	48	–	–	6,6	6,3	8,4	1,0

ρ – плотность; σ – предел прочности при одноосном растяжении; ε – относительное удлинение при разрыве; ε_0 – остаточное удлинение; Н – твердость по ТМ-2; $N_{\text{и}}$ – сопротивление многократному изгибу; $R_{\text{н}}$ – сопротивление прорыву ниткой; $R_{\text{р}}$ – сопротивление раздиру; F – прочность склеивания с тканью; β – сопротивление истиранию; $N_{\text{р}}$ – сопротивление многократному растяжению

Непористые пластины выпускаются размерами 525×525 и 720×340 мм толщиной от 1,7 до 6,8 мм. В зависимости от метода крепления деталей низа пластины выпускаются следующих видов: А – для гвоздевого и винтового, Б – ниточного, В – клеевого методов крепления.

Основные физико-механические характеристики непористых резиновых пластин приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Показатели физико-механических свойств непористых резиновых пластин

Резина	ρ , 10^3 кг/м^3	σ , МПа	ε , %	ε_0 , %	H, усл. ед.	N _и , ки- ло- циклы	R _н , кН/м	F, кН/м	β , Дж/мм ³
А черная	1,3	6,0	160	13	75–85	15	–	–	3,0–4,0
Б черная	1,3	5,0	170	20	75–85	15	4,3	–	2,5–3,5
Б цветная	1,55	4,0	170	35	70–80	15	3,8	–	2,0–3,0
В черная	1,3	4,5	170	20	70–80	15	–	2,4	2,5–3,5
В цветная	1,55	4,0	170	30	70–80	15	–	2,4	2,0–3,0

В обувной промышленности получает также распространение новый вид резины повышенной пластичности, изготовленной на основе каучука с высоким содержанием стирола (до 80 %), – кожеподобная резина.

В обувном производстве подошвы из кожволонна получают вырубанием их из пластин материала.

Кожеподобные резиновые пластины выпускают следующей толщины: непористые от 2,5 до 4,4 мм, пористые от 3,1 до 4,4 мм и пористые с волокнистым наполнителем более 3,0 мм.

К кожеподобным резинам относятся Кожволон, Термоволон, Дарнит, Вулканит, Волокнит, Релак и др.

Физико-механические свойства кожволонна представлены в таблице 1.4 [1.16].

Таблица 1.4 – Показатели физико-механических свойств кожволонна

Резина	ρ , 10^3 кг/м^3	σ , МПа	ε , %	ε_0 , %	H, усл. ед.	N _и , кило- циклы	R _н , кН/м	F, кН/м	β , Дж/мм ³
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Непористая черная	1,2	7,5	230	20	85	20	–	–	4,0
Непористая цветная	1,3	7,0	210	25	85	20	–	–	4,0
Пористая черная	0,9–1,1	6,0	180–300	40	75–90	20	2,7	12	4,0
Пористая цветная	0,9–1,1	6,5	210–240	75	75–90	20	2,7	12	4,0
Кожволон:									
черная	0,9–1,1	6,5	180–300	15–30	80–95	20	2,7	14	5,9
цветная	0,9–1,1	6,0	200–400	15–30	80–95	20	2,7	10	5,0
Кожволон КО	0,7–0,9	4,5	180–400	10–25	75–85	–	–	–	3,0

Окончание таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Мальш:									
черная	0,5–0,7	2,5	180	30	45–75	–	2,9	2,2	4,6
цветная	0,5–0,7	–	180	30	45–75	–	2,9	2,2	4,5
Релак гладкий:									
черная	1,36	–	–	–	92	–	–	–	
цветная	1,35	–	–	–	91	–	–	–	
Релак с накладкой:									
черная	1,35–1,39	–	–	–	86–93	–	–	–	
цветная	1,36–1,38	–	–	–	85–90	–	–	–	

Из резин изготавливают формованные подошвы, каблучки, набойки, декоративный рант и обводку. Формованные подошвы классифицируют по конструкции, цвету и виду декоративных элементов. Подошвы подразделяются на профилированные и непрофилированные (плоские). Непрофилированные подошвы изготавливаются без каблучка и имеют на ходовой поверхности декоративный рисунок.

Толщина непрофилированных подошв одинакова на всех участках. Такие подошвы имеют припуск на механическую обработку уреза, которая производится после прикрепления подошвы к верху обуви. Профилированные подошвы формуется совмещенными с другими деталями (каблучком, простилкой, декоративным рантом). По форме и размерам неходовая поверхность профилированных подошв соответствует следу затянутой заготовки обуви, поэтому их механическая обработка не требуется. Толщина профилированных подошв неодинакова: в носочно-пучковой части она наибольшая, в геленочной – наименьшая. Такая конструкция обусловлена условиями износа подошв и, кроме того, снижает массу низа обуви, улучшает ее внешний вид. Однако некоторые профилированные подошвы с каблучком имеют в геленочной части ребра жесткости, которые выполняют функцию геленка. К профилированным относятся также подошвы без каблучка, имеющие язычок под каблук. В настоящее время профилированные подошвы применяются более широко, чем непрофилированные.

Профилированные подошвы с неходовой стороны, как правило, имеют выемки в пяточной и геленочной частях, а в носочнопучковой – решетчатые ребра, заменяющие простилки. Это значительно снижает массу подошв и расход материала для их изготовления, а также улучшает теплозащитные свойства обуви. Ходовая поверхность подошв выполняется рифленой или с различными рельефными рисунками. Выступы и рельефные рисунки на ходовой поверхности имеют функциональное и декоративное назначение. Во-первых, они повышают сцепление подошв с грунтом и улучшают их теплозащитные свойства за счет сни-

жения площади контакта подошв с холодной поверхностью. Во-вторых, улучшают эстетические свойства подошв и обуви в целом.

Формованные подошвы изготавливают в основном из непористой или кожеподобной резины. За счет подбора каучуков и других ингредиентов резиновых смесей для производства формованных деталей низа они обладают высокими показателями износостойкости, теплостойкости, стойкости к действию агрессивных сред и другими специфическими свойствами (маслобензостойкостью, жиростойкостью, токопроводимостью и др.). Поэтому резиновые формованные детали низа (за исключением деталей из кожеподобных резин) применяются в основном для специальной рабочей и спортивной обуви.

Из резины «Стиронип» в основном изготавливают монолитные формованные подошвы методом прессования или литья. Для школьной и дошкольной обуви литьевого метода крепления разработаны непористые резины марок ДС и ДМ-1.

Основные показатели свойств формованных подошв представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Показатели физико-механических свойств формованных подошв

Резина	ρ , 10^3 кг/м^3	σ , МПа	ε , %	ε_0 , %	H , усл. ед.	N_{10} , кило- циклы	F , кН/м	β , Дж/мм ³
формованные цветные для туристской обуви	1,21	7,4	640	23	88	50	–	6,9
непористые для горнолыжных ботинок	1,2–1,3	5,9	200	50	65–85	50	2,4	4,5–10
непористые жиростойкие из бензостойкой резины	1,4	9,0–9,5	200	10	75–85	50	2,4	6,5–7,4
-/- жиростойкой резины	–	7,5	180	20	75–85	15	–	4
-/- износостойкой резины	1,4	9	200	10	75–85	20	2,4	4
-/- токопроводящей резины	1,25	10,5	250	20	75–85	50	–	8,9
-/- прозрачной резины	1,25	10,5	250	20	70–80	25	2,4	8,9
-/- резины Стиронип	1,2	13,5	300	35–70	70–90	50	2,4	7,1
пористые масло-нефтестойкие	1,3	6,9	200	43	68	50	3,25	7,9

Поливинилхлорид – один из старейших синтетических полимеров, который был синтезирован еще в 1835 г. Однако промышленное производство ПВХ было начато в 30-е годы XX века.

Из поливинилхлорида (ПВХ) изготавливают формованные подошвы пористой и непористой структур, каблуки, цельноформованную литую обувь (рабочие сапоги, пляжную обувь), декоративный рант.

ПВХ – термопластичный полимер, получаемый полимеризацией винилхлорида. Из ПВХ изготавливают два типа композиций – жесткие (винипласты) и мягкие, содержащие пластификаторы (пластикаты).

Для производства деталей низа обуви применяются в основном ПВХ-пластикаты. Пластикаты ПВХ – первые термопластичные композиции для деталей низа обуви. Эти материалы начали применяться в обувном производстве с начала 50-х годов прошлого века и широко используются до сих пор. Широкое применение ПВХ-пластиков в различных отраслях промышленности обусловливается уникальной способностью поливинилхлорида к модифицированию, в результате чего композиции приобретают самые разнообразные технологические и технические свойства.

Наличие пластификаторов придает ПВХ мягкость и гибкость, повышенную ударную вязкость при изгибе, высокую деформационную способность, облегчает переработку. В отличие от чистого ПВХ его пластикат при обычных температурах имеет высокую эластичность, а при повышенных приобретает текучесть, что дает возможность легко формировать из него изделия.

Пластмассы на основе ПВХ используют для изготовления деталей низа обуви методом литья под давлением, а также при производстве цельноформованной обуви. Для производства этих деталей и изделий разработан широкий ассортимент ПВХ-пластиков, классификация которого представлена на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Классификация подошвенных ПВХ-пластиков

Необходимо отметить, что отдельные производители помимо марки присваивают пластикам торговое название, например, пласти-каты Винилан (ОАО «Полигран»), Тефлекс (ОАО «Уралхимпласт») – композиции на основе смеси ПВХ с бутадиен-нитрильным каучуком. Эти пластикаты предназначены прежде всего для производства масло- и бензостойкой обуви и обуви для военнослужащих. Могут применяться также для производства повседневной обуви.

Показатели физико-механических свойств ПВХ-пластиков представлены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Показатели физико-механических свойств ПВХ-пластиков

Пластикат	Структура	ρ , 10^3 кг/м ³ , не более	H, усл. ед., не более	σ , МПа, не менее	ϵ , %, не менее
ПЛ-2	монолитный	$\approx 1,2$	60-80	7,8-10,2	270
ППП-2	пористый	0,8–0,9	40-80	–	–
ППП-2М	пористый	0,85	80	–	–
ППП-2 мод.	пористый	0,65	57	–	–
Тефлекс	монолитный	–	45-55	5,0-7,5	340
Тефлекс	пористый	0,85	80	–	–
Винилан П	монолитный	1,3	90	8	270
	пористый	0,8	90	–	–
Винилан В	монолитный	1,2	75	7	300
	пористый	0,8	75	–	–

Термоэластопласты (ТЭП) составляют особую группу синтетических подошвенных материалов, в которых эластичность каучука сочетается с термопластичностью термопласта. Термоэластопласты представляют собой блок-сополимеры типа А–В–А или (А–В)_n, где А – жесткие термопластичные блоки (полистирольные, полиэтиленовые, полипропиленовые и др.), В – гибкие эластомерные блоки (полибутадиеновые, полиизопреновые и др.) [1.16, 1.22]. В качестве термопластичных блоков наиболее часто применяют полистирол и поли- α -метилстирол, а эластомерных блоков – полибутадиен и полиизопрен [1.23].

Подошвы на основе ТЭП бывают разных видов: стандартные; монолитные, полувспененной, вспененной и супервспененной структур; для повседневной, производственной и спортивной обуви; для формования подошв с высоким, средним, низким каблуком, без каблука; легкоформуемые; черные, цветные прозрачные. Для изготовления подошвенных композиций используют бутадиенстирольные (ДСТ), изопренстирольные (ИСТ), бутадиен-аметилстирольные линейные (ДМСТ) и разветвленные (ДМСТ-Р) термоэластопласты. При обозначении типа термоэластопласта с блоком его гомополимеров обычно указывают содержание связанного термопласта. Например, ДСТ-30 обозначает бута-

диенстирольный термоэластопласт с содержанием связанного стирола, равным 30 %. В таблице 1.7 представлены некоторые показатели физико-механических свойств термоэластопластов нескольких марок [1.16].

Таблица 1.7 – Показатели физико-механических свойств ТЭП

ТЭП	σ , МПа, при 20/50/70 °С	ε , %, при 20/50/70 °С	ε_0 , %	Н, усл. ед.	K_m , при -50/-60 °С	P_p , кН/м	U_v , циклы
ДСТ-30	25,5 5,5 –	830 830 –	11	70	0,64 0,54	20	981250
ДМСТ	28,0 – 4,6–9,7	960 – 1100	30	56	– 0,4	–	1440000 (не раз- руш.)
ДМСТ-Р	26,5–27,5 18,0 9,7–11,2	1063 1098 1030	30	54	0,6 0,48	37	1425000
ИСТ-30	32,0 – 2,4	1000 – 970	25	60	– 0,4	–	–

K_m – коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению; U_v – усталостная выносливость при многократном растяжении ($e = 50\%$)

Полиуретаны широко применяются в различных отраслях промышленности. Из них изготавливают самые разнообразные материалы и изделия: от мягких и твердых пенопластов до монолитных пластиков любой степени эластичности и жесткости. Комплекс свойств, которыми обладают полиуретаны, представляет особый интерес для обувной промышленности, поэтому значительный объем полиуретанов используется в производстве обуви.

В зависимости от способа переработки различают следующие типы полиуретанов:

- литьевые – жидкие низкомолекулярные полиуретаны, перерабатываемые в твердые изделия методом жидкого формования;
- термопластичные – уретановые эластомеры, которые можно перерабатывать как обычные термопласты;
- вальцуемые – высокомолекулярные твердые уретановые каучуки линейного строения, перерабатываемые по технологии резинового производства.

Для изготовления низа обуви применяются все три типа полиуретанов. Однако наибольшее распространение получили относящиеся к первому типу микроячеистые полиуретаны, переработка которых в готовые изделия осуществляется по прогрессивной и экономичной технологии жидкофазного литья.

В настоящее время чаще применяют полиуретановые подошвы на основе сложных полиэфиров (примерно 80 %), имеющие более высокие прочность, сопротивление истиранию и многократному изгибу, а также лучшие адгезионные свойства, чем подошвы из полиуретана на основе простых полиэфиров. Полиуретаны на основе простых полиэфиров дешевле, более стабильны по химическому составу, отличаются более высокой устойчивостью к гидролитическому старению (воздействию повышенной влажности и температуры) и микробиологическому воздействию, их производство более экологично.

Литьевые полиуретаны. Изделия из этого типа полиуретанов изготавливают методом жидкого формования, совмещающего в одном процессе получение высокомолекулярного полимера и формование из него изделий. При этом методе два основных олигомерных компонента (жидкие продукты с низкой молекулярной массой) и другие компоненты ПУ композиции дозируются и смешиваются в экструдере литьевого агрегата. Затем в жидком состоянии впрыскиваются в литьевую форму, в которой происходит синтез полиуретана, вспенивание и отверждение композиции, формование низа обуви.

Литьевые полиуретановые системы подразделяются на композиции для формования подошв отдельно и для прямого литья низа на заготовки верха обуви. Основными производителями полиуретановых композиций и систем для изготовления подошв являются Covestro AG (Leverkusen, Germany), BASF Polyurethanes GmbH (до 31.03.2010 – Elastogran GmbH) (Lemförde, Germany), Huntsman Corporation (Salt Lake City, The United States of America), The Dow Chemical Company (Midland, The United States of America), ELAchem (Vigevano PV, Италия), BCI Holding SA, Xuchuan Chemical (Suzhou) Co., Ltd., Zhejiang Heng Tai Yuan Pu Co., Ltd. и другие. Показатели физико-механических свойств полиуретановых систем для низа обуви приведены в таблице 1.8 [1.24–1.31].

Таблица 1.8 – Показатели физико-механических свойств полиуретановых систем

Системы	ρ , г/см ³	σ , МПа	ε , %	H, усл. ед.	ΔV , мг	ΔV , мм ³	N _и , кило- циклы
1	2	3	4	5	6	7	8
«Bayflex®» фирмы «Covestro AG»	0,48–1,05	3,1– 10,3	350–600	50–60	30–70	–	–
«Elastopan®» фир- мы «BASF Polyure- thanes GmbH»	0,3–0,6	1,9–7,0	280–520	40–50	30–60	<250	30–60
«Extra» фирмы «Huntsman Corporation»	0,42–1,00	–	–	45–65	100	–	>30

Окончание таблицы 1.8

1	2	3	4	5	6	7	8
«Norma» фирмы «Huntsman Corporation»	0,36–0,45	–	–	57–68	200	–	>30
«Gamma» фирмы «Huntsman Corporation»	0,45–1,00	>3	>250	40–55	<250	–	>30
«Green PU» фирмы «The Dow Chemical Company»	0,5	>7	>400	50–65	<120	–	–
«PU Compact» фирмы «The Dow Chemical Company»	1	>30	>700	60–65	<50	–	–
«PU Light» фирмы «The Dow Chemical Company»	0,45	>7	>400	50–55	<100	–	–
«PU Mono» фирмы «The Dow Chemical Company»	0,55	>8	>500	50–65	<100	–	–
«Rubber-Like PU» фирмы «The Dow Chemical Company»	0,55	>8	>500	50–65	<120	–	–
«Rubber-Like PU Compact» фирмы «The Dow Chemical Company»	0,9	>20	>750	60–65	<100	–	–
«VORALAST®» и «VORALAST™» фирмы «The Dow Chemical Company»	0,28–1,05	4–13	200–800	30–90	60–150	–	30–50
«ENERLYTE™» фирмы «The Dow Chemical Company»	0,32–0,38	4,0–4,8	380–400	40–50	–	<120	–
«ET ME» фирмы «ELAchem»	0,38–0,55	5–10	300–350	55–75	150–250	–	>30
«V» фирмы «ELAchem»	0,25–0,62	5–15	300–550	27–70	150–250	–	>30
«LIGHTEL» фирмы «ELAchem»	0,24–0,28	>6	>350	53±3	<250	–	>30
«System» фирмы «BCI Holding SA»	0,34–0,60	3–9	160–751	55–75	–	–	20–150
фирмы Xuchuan Chemical (Suzhou) Co	0,28–1,1	1,5– 18,0	250–750	28–95	–	60–240	30–100
фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu Co.»	0,25–1,2	3,0– 10,0	200–750	35–90	–	200–500	–

Термопластичные полиуретаны (ТПУ), или уретановые термоэластопласты, представляют собой блоксополимеры типа (А-В)_п. Блоки А, образуемые молекулами простых или сложных олигоэфиров, характеризуются слабым межмолекулярным взаимодействием и эластичностью. Уретановые блоки В, наоборот, обладают сильным межмолекулярным взаимодействием и жесткостью. Вследствие особенностей структуры ТПУ не обладают текучестью при умеренных температурах.

ТПУ могут перерабатываться всеми методами, разработанными для формования термопластов. Преобладающим методом формования изделий из ТПУ является литье под давлением.

Подошвенные композиции на основе ТПУ подразделяются на непористые и пористые, стандартные и с улучшенными механическими свойствами, эластичные и жесткие. Материалы на основе ТПУ наиболее широко применяются для наружных слоев комбинированных подошв, изготовления монолитных подошв для спортивной и специальной обуви и для набоек.

Наиболее известными марками ТПУ являются Avalon, Smartlite и Десмопан. Показатели физико-механических свойств ТПУ приведены в таблице 1.9 [1.26, 1.32].

Таблица 1.9 – Показатели физико-механических свойств ТПУ

ТПУ	На основе полиэфира	ρ , 10 ³ кг/м ³	H, усл. ед.	σ , МПа	ϵ , %	ΔV , мм ³	N _и , кило- циклы, не менее
Композиции «Avalon» фирмы «Huntsman»	Сложный	1,18–1,24	65–95	20–35	400–700	35–60	250
Композиции «Smartlite» фирмы «Huntsman»	Простой	0,5–0,6	50–55	–	–	150–200	70
Композиции «Десмопан» фирмы «Байер»	Сложный	–	85–100	35–40	400–450	30–40	

Композиции на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) чрезвычайно широко применяются в самых различных областях, в том числе и в обувной промышленности.

В зависимости от областей применения СЭВА можно разделить на следующие группы: твердые сополимеры, содержащие от 2 до 25 % винилацетатных звеньев, эластомерные сополимеры с содержанием винилацетата от 25 до 80 %, сополимеры для компаундов, содержащие от 15 до 70 % ВА-звеньев, и дисперсии, содержащие от 60 до 95 % винилацетатных звеньев.

Для производства подошвенных композиций используются эластомерные СЭВА с содержанием винилацетата от 25 до 80 %, которые применяются для формования подошв, изготовления сланцев, вкладывшей для низа спортивной обуви и производства внутренних слоев двухслойных подошв.

Эластомерные СЭВА могут перерабатываться подобно резиновым смесям. В настоящее время наиболее распространено литьевое формование микропористых изделий из СЭВА. При этом образование пористой структуры материала протекает в две стадии. На первой стадии происходит вспенивание материала в полости формы и её окончательное заполнение. Параллельно с этим осуществляется вулканизация композиции. На второй стадии материал расширяется при извлечении изделий из формы, которые принимают окончательные размеры.

В настоящее время из материалов на основе СЭВА изготавливают суперлегкие подошвы, внутренние элементы комбинированных подошв и цельноформованную обувь типа сланцев и сандалий. Для производства этих изделий применяются композиции, различающиеся по физико-механическим свойствам, средние значения показателей которых представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Средние значения показателей свойств подошвенных композиций на основе СЭВА различного назначения

Формуемые изделия	ρ , 10^3 кг/м ³	H, усл. ед.	P _p , кН/м	ϵ , %	K	У, %
Сланцы, сандалии	0,18–0,20	44	2,5–3,0	190	1,6	2
Подошвы	0,35	50	5,0	250–280	1,4	4
Внутренние слои подошв	0,20	35–40	3,0	180–200	1,6	2

K – коэффициент расширения; У – усадка при выдержке при 70 °С в течение 24 ч

Композиции на основе СЭВА выпускаются следующих марок: композиции Microexpan, материалы Rubberflex, Dakkak, Goomwall. Характеристика промышленных марок композиций на основе СЭВА приведена в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Показатели физико-механических свойств микропористых обувных композиций на основе СЭВА

Композиция	ρ , 10^3 кг/м ³	H, усл. ед.		σ , МПа	ϵ , %	ΔV , мм ³ , не более	N _и , килоциклы, не менее	P _p , кН/м, не менее
		поверхности	внутренних слоев					
Microexpan	0,15–0,35	45–60	35–50	–	–	150	20	5,0
Rubberflex	0,17–0,40	42–65	30–50	–	–	100–200	20	2,5–5,0
Goomwall	0,17–0,35	37–60	26–45	–	–	90–150	20	5,0–6,0
Dakkak	0,20–0,22	55–70	–	2,2–3,0	200–300	130	–	–

Из данных таблиц 1.10 и 1.11 следует, что изделия из композиций на основе СЭВА обладают исключительной легкостью при достаточно высоких показателях механических свойств материалов. Твердость поверхности изделий более высокая, чем внутренних слоев, что обеспечивает как формоустойчивость деталей, так и комфортность при эксплуатации.

Проанализировав ассортимент и свойства полимерных материалов для подошв обуви, можно отметить, что все полимерные подошвенные материалы включают в себя большое количество разнообразных видов наименований, обладающих уникальными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, а также различными достоинствами и недостатками. В связи с вышесказанным был проведен анализ использования различных материалов в производстве обуви.

В таблицу 1.12 были сведены некоторые основные характеристики материалов, используемых при производстве обувных подошв.

Таблица 1.12 – Материалы, используемые при производстве обуви

Характеристики	Кожа	ПВХ	ТЭП	ТПУ	ПУ	К	ЭВА
Эстетичность	О	У	У	У	Х	О	У
Мягкость	У	У	У	У	Х	У	У
Легкость	У	У	У	У	О	У	О
Способность «дышать»	О	У	У	У	У	У	Х
Теплоизоляция	У	У	Х	У	О	Х	Х
Экономическая эффективность технологии	У	О	О	У	Х	У	У
Сцепление с дорогой	У	У	Х	Х	Х	О	У
Долговечность	У	У	У	О	Х	Х	У
Усадка при сжатии	Х	У	Х	Х	Х	Х	У

О – отлично; Х – хорошо; У – удовлетворительно

Сегодня чаще всего полимерные материалы применяются в композиции друг с другом, что позволяет максимально использовать их уникальные свойства, сохраняя и подчеркивая лучшие характеристики материалов. Например, комбинация натуральной кожи с ПУ в подошвах подчеркивает традиционный блеск кожи матовостью ПУ. Последний придает таким подошвам легкость, хорошее сцепление с дорогой и долговечность. В спортивной обуви ПУ часто комбинируется с традиционной резиной, облегчая вес последней. Для туристической или защитной обуви характерно сочетание более дорогого термопластичного полиуретана (ТПУ) с обычным. Также часто встречается комбинация монолитного и вспененного полиуретана, характерная для самых разных видов обуви: от спортивной и защитной до повседневной [1.33] (данные об использовании различных материалов в отдельных видах обуви представлены в таблице 1.13).

Таблица 1.13 – Использование различных материалов в отдельных видах обуви

Тип обуви	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПВХ		+	+			+			
Вспененный ПВХ	+	+	+					+	
ТЭП			+						
Вспененный ТЭП		+	+						
ТПУ				+	+			+	
ПУ	+	+	+	+	+	+	+		+
Вспененная резина			+	+	+	+	+		
Резина	+			+	+				+
ЭВА	+		+						+
Натуральная кожа						+	+		

1 – домашняя обувь; 2 – пляжная обувь; 3 – спортивная обувь; 4 – защитная обувь; 5 – туристическая обувь; 6 – повседневная обувь; 7 – офисная обувь; 8 – лыжные ботинки; 9 – нарядная обувь

В таблице 1.14 приведена сравнительная себестоимость изготовления подошв в зависимости от технологии и материала.

Таблица 1.14 – Средняя себестоимость изготовления подошв в зависимости от технологии и материала, %

Средняя стоимость технологии	Оборудование	Пресс-формы	Электроэнергия	Сырье	Общая себестоимость
ВР (принята за эталон)	100	100	100	100	100
ПУ	50	25	50	150	70
ТПУ	50	50	25	75	65
НК	10	0	25	3000	300
ЭВА	25	45	20	100	30

ВР – вулканизированная резина

Приведенный выше анализ сделан по журналу про модную обувь, сумки, аксессуары из кожи – Step New. Данный журнал выбран исходя из того, что он является наиболее известным и популярным в странах СНГ периодическим научно-публицистическим и познавательным изданием, а также касается вопросов производства, торговли, тенденций и перспективных направлений развития кожевенно-обувной отрасли [1.34].

Для анализа наиболее часто встречаемых материалов для изготовления подошв проведен анализ ТНПА, распространяющихся на обувь. Так, ГОСТ 23251-83 «Обувь. Термины и определения» [1.35] предусматривает деление обуви по назначению на повседневную, модельную, домашнюю, дорожную, пляжную, для активного отдыха, национальную, круглосезонную, летнюю, зимнюю, весенне-осеннюю, обувь для

людей пожилого возраста, детскую, спортивную, специальную, производственную, ортопедическую, профилактическую, военную.

Согласно ТНПА [1.36–1.53] на каждый вид обуви по назначению для подошв обуви могут быть использованы следующие материалы: кожа, резина, ПВХ, ПУ, кожволон, стиронип и т.д.

В настоящее время на обувных предприятиях для производства модельной обуви используется кожволон, натуральная кожа и ПУ; для производства повседневной обуви – кожволон, ТЭП, ПУ, ТПУ, термопластичная резина (ТПР), ЭВА, резина пористая и непористая. ПВХ сейчас практически не используется, небольшой процент используется для производства обуви для людей пожилого возраста.

Как известно, на сегодняшний день отсутствуют рекомендации по использованию тех или иных материалов для подошв обуви в зависимости от назначения. В связи с этим в работе [1.54] был проведен анализ ассортимента полимерных материалов, применяемых для низа обуви на обувных предприятиях г. Витебска. Анализ проводился по 5 видам обуви (сапоги, ботинки, полуботинки, туфли и туфли летние) путем группировки материалов в три группы: для изготовления однослойных подошв, двухслойных и трехслойных. В результате анализа было выявлено, что для изготовления подошв для всех видов обуви могут использоваться кожеподобная резина, ПУ, полиуретановая композиция, резина, ТПР, ТПУ и ТЭП. Для создания низа обуви из комбинированных материалов наилучшим сочетанием является ПУ + ТПУ, из них изготавливают подошвы для обуви зимнего и весенне-осеннего сезона. Трехслойные подошвы из ЭВА + Р + ПУ используются для изготовления подошв весенне-осенней обуви.

Недостатком данного анализа является временной период – 2017 г., так как применение тех или иных материалов не стоит на месте, а также то, что анализ проводился без деления обуви по половозрастной категории.

В настоящей монографии представлен обновленный анализ ассортимента полимерных материалов. Для анализа рассматривались все полимерные материалы, применяемые в качестве подошвенных материалов на предприятиях СООО «Белвест» и ООО «Управляющая компания холдинга «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко» [1.55, 1.56].

Анализ проводился по мужской, женской и детской обуви, включая как весенне-осеннюю (ботинки и полуботинки), так и зимнюю (сапоги), круглосезонную и летнюю (туфли).

Результаты анализа представлены в таблице 1.15.

Таблица 1.15 – Использование различных материалов для изготовления подошв обуви на обувных предприятиях г. Витебска

	КР	НК	ПВХ	ПУ	ПУ _к	Р	ТПР	ТПУ	ТЭП	ЭВА	М
женская											
Сапоги	+	–	–	+	+	+	+	+	+	+	–
Ботинки	+	–	–	+	+	+	+	+	+	+	–
П/ботинки	+	–	–	+	+	+	+	+	+	+	–
Туфли	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	–
мужская											
Сапоги	–	–	–	–	+	+	+	–	+	+	–
Ботинки ¹	–	–	–	+	+	+	+	–	+	+	+
П/ботинки ²	–	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+
Туфли ³	–	–	–	+	+	+	+	–	+	+	–
детская											
Сапоги ⁴	–	–	–	+	+	+	+	–	+	+	+
Ботинки ⁵	–	–	–	+	+	+	+	–	+	+	+
П/ботинки ⁶	+	–	–	+	+	+	+	–	+	+	+
Туфли ⁷	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+

КР – кожеподобная резина, НК – натуральная кожа, ПВХ – поливинилхлорид, ПУ – полиуретан, ПУ_к – полиуретановая композиция, Р – резина, ТПР – термопластичная резина, ТПУ – термопластичный полиуретан, ТЭП – термоэластопласт, ЭВА – этилен винилацетат, М – микролайт

1 – ПУ + ТПУ, НК + ТПР, ПУ + Р, ПУ_к + Р, ПУ + ЭВА

2 – ПУ + ТПУ, ПУ + ТПР, ПУ + Р, ПУ + ЭВА, НК + ТПР, ЭВА + Р

3 – НК + ТЭП

4 – ПУ + ТПУ

5 – ПУ + ТПУ

6 – ЭВА + ТПР, ЭВА + Р

7 – ЭВА + Р

Анализируя данные таблицы 1.15, можно отметить, что для подошв женской, мужской и детской обуви чаще всего используют такие материалы, как ПУ, ПУ_к, Р, ТПР, ТЭП и ЭВА среди однослойных подошв обуви. Среди двуслойных подошв чаще всего встречается ПУ с другими полимерными материалами. Так для создания низа обуви из комбинированных материалов наилучшим сочетанием является ПУ + ТПУ, из них изготавливают подошвы для ботинок и полуботинок мужской обуви, а также сапоги и ботинки детской обуви. В настоящее время на обувных предприятиях г. Витебска применение комбинаций материалов низа (двухслойных подошв) имеет не только функциональное, но и декоративное назначение. Также необходимо отметить, что материалы на основе полиуретана представлены как ПУ и как полиуретановая композиция, а термоэластопласты как ТЭП и микролайт. Поэтому, если проанализировать все полимерные материалы, то можно отметить, что для изготовления подошв обуви чаще всего используют ПУ.

1.2 Анализ требований, предъявляемых к подошвенным материалам и определение номенклатуры потребительских свойств

Для контроля и достижения высокого качества любой продукции важно понимать, что означает сам термин «качество» и какие свойства входят в его структуру.

ГОСТ 15467-79 [1.57] определяет качество продукции как совокупность свойств продукции, обуславливающая ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением.

Потребности же в свою очередь выражаются в виде требований, предъявляемых к продукции и, в частности, к обуви, как со стороны потребителя, так и со стороны производителя [1.58]. Уровень качества продукции – это степень соответствия потребностям [1.59]. Показатель качества продукции, в частности обуви – количественная характеристика одного или нескольких свойств продукции, определяющих ее качество, применительно к определенным условиям создания и эксплуатации или потребления [1.58]. Таким образом, показатель качества обуви является комплексным и представляет собой систему конкретных свойств и характеристик, определяющих возможность нормального функционирования нижних конечностей в процессе ходьбы в обуви. Качество продукции необходимо уметь оценивать количественно для контроля и последующего сравнения со стандартами и нормативами.

Сегодня нет определенной ясности относительно номенклатуры показателей качества обуви, отсутствуют или недостаточно разработаны способы и средства измерения целого ряда показателей. Не вполне изучены факторы, обеспечивающие проектирование рациональных параметров конструкции обуви. Нуждаются в дальнейшем развитии и теоретическом обосновании вопросы оптимизации конструктивно-технологических параметров различных участков обуви с учетом свойств материалов, используемых для их изготовления [1.58].

Номенклатура показателей качества материалов в соответствии с ГОСТ 4.387 [1.60] предусматривает три группы показателей: надежность, эргономические, эстетические. Внутри этих групп выделяются конкретные единичные показатели. Использование показателей качества обуви по основным областям применения представлено в стандарте с учетом назначения.

Из множества классификационных структур показателей качества материалов [1.59, 1.61, 1.62] остановимся на иерархической схеме, как наиболее полно отвечающей задачам, поставленным в монографии.

В рамках настоящей работы интерес представляет ее второй уровень, на котором потребительские свойства подразделяются на показатели.

Потребительские свойства – это свойства, которые проявляются в процессе потребления или использования товара потребителем для удовлетворения материальных и культурных потребностей. Как правило, потребительские свойства являются сложными свойствами (удобство использования, надежность, безопасность товара), образованными совокупностью простых свойств. Потребительские свойства определяют потребительскую стоимость товара (ценность, полезность для человека).

Среди них это:

- назначения – характеризуют свойства продукции, определяющие основные функции, для выполнения которых она предназначена, и обуславливают область ее применения [1.58, 1.61];

- надежности – характеризуют свойство изделия выполнять заданные функции, сохраняя свои эксплуатационные показатели в заданных пределах в течение требуемого промежутка времени, т.е. сохраняемость во времени свойств изделия в заданных пределах, обеспечивая его нормальное использование [1.58, 1.61];

- безопасности потребления – характеризуют степень защищенности человека от воздействия опасных и вредных факторов, возникающих при потреблении продукции [1.58, 1.61];

- эстетические – характеризуют способность изделия удовлетворять эстетические потребности человека, соответствие его сложившемуся стилевому направлению, вкусам и моде [1.58, 1.61];

- эргономические – характеризуют систему «человек-изделие-среда» и обуславливают эффективность деятельности человека в этой системе, удобство пользования изделием [1.58, 1.61, 1.63].

Подошва – одна из самых важных частей обуви, которая предохраняет ее от износа и во многом определяет срок ее службы [1.64]. Именно подошва подвергается интенсивным механическим воздействиям, истиранию о землю и многократным деформациям. Поэтому материалы, применяемые для изготовления подошв, должны быть максимально устойчивы к воздействию окружающей среды.

Подошва – это основа любой обуви. Она должна быть достаточно жесткой и плотной, чтобы защитить стопу от повреждений, влаги и холода. Но также и удобной, чтобы не мешать движениям ноги.

Обеспечение требуемой комфортности, долговечности, сохраняемости, конкурентоспособности, безопасности и других свойств обуви достигается путём качественной проработки конструкции изделия и технологии его сборки, а также подбора материалов для производства соответствующих деталей обуви [1.65].

В первую очередь – это форма. Правильная подошва обуви должна иметь небольшой каблучок – высотой 5–10 мм. Его присутствие позволяет создать естественный перекал между носочной и пяточной ча-

стью. А это – дополнительная устойчивость, правильная осанка и оптимальное распределение нагрузки на суставы и мышцы.

Материалы, используемые при изготовлении изделий, относятся к листовым. Тело человека, в том числе стопа, имеет сложную объемную форму (кривизна поверхности может быть как положительная, так и отрицательная). При конструировании изделий из плоских материалов не удастся достичь полного соответствия между внутренним объемом изделия и объём тела человека. Поэтому в ходе проведения ряда технологических операций материалам придают требуемую объемную форму, соответствующую поверхности стопы. Применяемые материалы для производства изделий должны не только приобретать заданную объемную форму, но и сохранять её при эксплуатации.

Упругость и гибкость. Если говорить о всех подошвах обобщенно, то по правилам они должны быть гибкими ровно настолько, чтоб не препятствовать движениям ноги. Но они не могут быть чрезмерно мягкими, иначе стопа не получит необходимую поддержку и устойчивость. Низ обуви должен быть настолько упругим, чтобы защитить стопу от острых предметов, но не чересчур толстым или «деревянным», иначе сделает обувь очень громоздкой, тяжелой и неудобной. Оптимальные варианты по характеристикам упругости и гибкости: ТЭП, ПУ, ТПР.

Свойства *безвредности материалов* актуальны как для окружающей среды, так и для человека при производстве изделия и особенно при его эксплуатации. Материалы, применяемые для изготовления обуви, в течение всего периода их носки не должны выделять вредные для организма человека вещества.

К *экономическим требованиям* относятся такие показатели свойств материалов, как цена 1 м² материала, себестоимость обработки материала при проведении технологических операций и другие.

При эксплуатации обуви материалы, из которых она изготовлена, подвержены многократному воздействию механических, физических, химических и других факторов окружающей среды. Поэтому выпускаемые для использования человеком изделия должны иметь гарантированный срок эксплуатации. Выполнение этого требования обеспечивается способностью материалов сохранять исходные свойства при эксплуатации.

Согласно существующим техническим регламентам на материалы для обуви они должны быть безопасны для человека и окружающей среды, как в процессе изготовления обуви, так и при ее эксплуатации. Данное требование зависит от химического состава материала, его строения и свойств, а также условий эксплуатации обуви.

Износостойкость. Хорошая подошва должна обладать повышенной износостойкостью. Такие варианты не подвержены быстрым истираниям или деформациям даже после многократных сжатий и изгибов,

хорошо переносят перепады температуры, частые чистки и просушивание. Такими свойствами обладают подошвы из ПУ, ТПУ, ЭВА, ПВХ, ТЭП, ТПР.

Сцепление с поверхностью. Для любой обуви важно, чтоб ее подошва не скользила. Причем это касается не только зимних вариантов. Хорошим сцеплением должны обладать подошвы для теплых сезонов и предназначенные для ношения в помещении. Отличное сцепление с разными поверхностями создают такие материалы: ТЭП, ТПУ, ТПР.

Термо- и гидроизоляционные свойства. Для зимнего периода и демисезона очень важно выбирать обувь, подошва которой имеет хорошие теплоизоляционные свойства. Она должна сохранять тепло внутри обуви и не позволять холоду снаружи проникать внутрь изделия. Также очень важно, чтобы подошва не промокала. В этом плане лучшими образцами считаются изделия из ПВХ, ТЭП, ТПР.

Рассмотренные требования к материалам применяют при разработке любого вида обуви, однако количество показателей свойств, по которым оценивается рациональность использования того или иного материала, будет различна и зависит от вида, назначения, социальной направленности и условий эксплуатации изделия.

В работе проведен поиск ТНПА на подошвы, результаты которого представлены в таблице 1.16. Поиск производился с помощью электронного ресурса Национального фонда технических нормативных правовых актов [1.66].

Таблица 1.16 – Перечень ТНПА на подошвы

Уровень стандартизации	Вид ТНПА	Обозначение и наименование ТНПА
1	2	3
Международный	Международные стандарты	–
Региональный	Региональные (межгосударственные стандарты)	EN 12743:1999 Обувь. Методы испытаний подошвы. Измерение энергии сжатия; EN 14602:2012 Обувь. Методы испытаний для оценки экологических критериев; ГОСТ ISO 17708-2014 Обувь. Методы испытаний готовой обуви. Прочность крепления подошвы; ГОСТ 7296-2003 Обувь. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение; ГОСТ ISO 20872-2011 Обувь. Методы испытания подошв. Прочность на разрыв; ГОСТ 9134-78 Обувь. Методы определения прочности крепления деталей низа; ГОСТ 9292-82 Обувь. Метод определения прочности крепления подошв в обуви химических методов крепления

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3
Региональный	Региональные (межгосударственные стандарты)	ГОСТ 9289-78 Обувь. Правила приемки; ГОСТ 4.387-85 Система показателей качества продукции. Синтетические материалы для низа обуви. Номенклатура показателей; ГОСТ 7926-75 Резина для низа обуви. Методы испытаний; ГОСТ 422-75 Резина для низа обуви. Метод испытаний на многократный изгиб; ГОСТ 2891-78 Резина для низа обуви. Метод определения сопротивления вырыванию шпильки; ГОСТ 2892-82 Резина для низа обуви. Метод определения сопротивления прорыву; ГОСТ 269-66 Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний; ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении; ГОСТ 263-75 Резина. Метод определения твердости по Шору А; ГОСТ 267-73 Резина. Методы определения плотности; ГОСТ 426-77 Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении; ГОСТ 10124-76 Пластины и детали резиновые непористые для низа обуви. Технические условия; ГОСТ 12632-79 Пластины и детали резиновые пористые для низа обуви. Общие технические условия; ГОСТ 17311-71 Подошвы, каблуки и набойки резиновые формованные износостойчивые. Технические условия; ГОСТ 25899-83 Материалы для низа обуви. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение; ГОСТ 26580-85 Материалы синтетические для низа обуви. Правила приемки; ГОСТ 27420-87 Материалы синтетические для деталей низа обуви. Метод определения морозостойкости в динамических условиях; ГОСТ 29277-92 Кожа для низа обуви. Технические условия

Окончание таблицы 1.16

1	2	3
Национальный	Технические регламенты	ТР ТС 017/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности продукции легкой промышленности»; ТР ТС 019/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности средств индивидуальной защиты»; ТР ТС 007/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков»
	Технические кодексы установившейся практики	—
	Государственные стандарты	СТБ 1741-2007 Обувь. Применяемые материалы. Маркировка пиктограммами и символами
	Национальные стандарты других государств	ГОСТ Р 56965-2016 (ISO/TR 20880:2007) Обувь. Требования к характеристикам деталей обуви. Подошвы; ГОСТ Р 57491-2017 Обувь. Методы испытаний подошв. Определение энергии сжатия; ГОСТ Р ИСО 17707-2016 Обувь. Методы испытаний подошв. Устойчивость к многократному изгибу; ГОСТ Р ИСО 20872-2009 Обувь. Методы испытания подошв. Прочность на разрыв
Уровень организации	Технические условия	—
	Стандарты организаций	—

При выборе номенклатуры потребительских свойств важно правильно выбрать из всего многообразия такие, которые имеют решающее значение для определенных целей.

На сегодняшний день номенклатура показателей для синтетических материалов представлена в ГОСТ 4.387-85 [1.60] и включает в себя шесть групп показателей: назначения, надежности, устойчивости к внешним воздействиям, экономического использования сырья и материалов, эстетические и технологичности. Данная номенклатура представлена в таблице 1.17.

Таблица 1.17 – Номенклатура основных показателей качества синтетических материалов для низа обуви

Наименование показателя качества	Обозначение показателя качества	Наименование характеризуемого свойства
1	2	3
1. Показатели назначения		
1.1 Условная прочность при разрыве, МПа	f_p	Механическая прочность материала
1.2 Относительное удлинение при разрыве, %	ϵ_p	Эластичность (пластичность) материала
1.3 Относительная остаточная деформация после разрыва, %	Θ	То же
1.4 Толщина пластины, мм	—	Применяемость по видам обуви
1.5 Коэффициент сопротивления скольжению	—	Фрикционные свойства
1.6 Твердость, усл. ед.	—	—
1.7 Плотность, г/см ³	ρ	—
1.8 Сопротивление вырыванию шпильки (ГОСТ 2891-78), даН/мм		Прочность крепления деталей низа к заготовке верха обуви
1.9 Сопротивление прорыва металлической скобой (ГОСТ 2892-82), даН/мм		То же
1.10 Прочность склейки резины с тканью (ГОСТ 6768-75, ГОСТ 7926-75), Н/см		
1.11 Сопротивление раздиру (ГОСТ 7926-75) н/см	-	Механическая прочность материала
1.12 Эластичность по отскоку (СТ СЭВ 108-74), %	-	Упругость
1.13 Остаточный угол изгиба (ГОСТ 7926-75), градусы	-	Пластичность
1.14 Линейные размеры детали (длина, ширина, толщина), мм	-	Соответствие детали чертежу
2. Показатели надежности		
2.1 Срок хранения, мес., год	-	Способность материала сохранять свои свойства во времени в установленных пределах
3. Показатели устойчивости к внешним воздействиям		
3.1 Сопротивление многократному изгибу, килоциклы	N	Износоустойчивость
3.2 Морозостойкость, килоциклы при минусовых температурах	—	Способность материала сохранять эластичные свойства при пониженных температурах
3.3 Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	β	Износоустойчивость
3.4 Сопротивление многократному растяжению (ГОСТ 261-79), циклы		То же

Окончание таблицы 1.17

1	2	3
3.5 Деформируемость при нагреве (ГОСТ 13662-77), %		Теплостойкость
4. Показатели экономного использования сырья и материалов		
4.1 Линейные размеры пластины (длина, ширина), мм	-	Экономичность при раскрое
5. Эстетические показатели		
5.1 Показатель соответствия художественно-колористического оформления современному направлению моды, балл	-	Внешний вид
6. Показатели технологичности		
6.1 Усадка (ГОСТ 7926-75), %		Способность материала сохранять размеры и форму при переработке

Представленная выше номенклатура касается всех синтетических материалов для низа обуви, то есть распространяется на все полимерные материалы и детали низа обуви. Однако для подошв обуви не все перечисленные показатели применимы и необходимы. Необходимо также отметить, что приведенная номенклатура содержит только перечень нормируемых единичных показателей качества, показатели большинства групп потребительских свойств не затрагиваются, а, следовательно, и не учитываются при входном контроле качества комплектующих материалов для низа обуви (в данном случае подошв).

В связи с названным недостатком, в работе [1.67] была разработана и приводится номенклатура показателей качества для полимерных подошвенных материалов. Данная номенклатура представлена в таблице 1.18.

Таблица 1.18 – Номенклатура показателей качества полимерных материалов для низа обуви

Групповой показатель первого уровня	Групповой показатель второго уровня	Единичный показатель третьего уровня
1	2	3
1. Функциональные показатели	1.1. Показатели совершенства выполнения основных функций	1.1.1. Коэффициент трения, % 1.1.2. Стабильность коэффициента трения
2. Эргономические показатели	2.1. Гигиенические показатели	2.1.1. Влагоемкость, % 2.1.2. Теплопроводность, % 2.1.3. Водопроницаемость, %
	2.2. Физиологические показатели	2.2.1. Масса, кг 2.2.2. Эластичность, баллы 2.2.3. Твердость, условные единицы

Окончание таблицы 1.18

1	2	3
3. Показатели надежности	3.1. Показатели со-храняемости	3.1.1. Срок хранения материала, дней
	3.2. Показатели долговечности	3.2.1. Устойчивость к многократному изгибу, килоциклы 3.2.2. Жесткость, гс 3.2.3. Упругость, % 3.2.4. Плотность, г/см ³ 3.2.5. Условная прочность при разрыве, МПа 3.2.6. Относительное удлинение при разрыве, % 3.2.7. Относительная остаточная деформация после разрыва, % 3.2.8. Сопротивление истиранию, Дж/мм ³ 3.2.9. Прочность склейки с тканью, кН/м 3.2.10. Морозостойкость в динамических условиях при -10 ± 2 °С, килоциклы 3.2.11. Устойчивость окраски к сухому и мокрому трению 3.2.12. Толщина, мм
4. Эстетические показатели	4.1. Информационная выразительность	4.1.1. Фактура материала, баллы 4.1.2. Цветовое решение, баллы
5. Технологические показатели	5.1. Показатели технологичности переработки	5.1.1. Температура плавления материала, °С 5.1.2. Предел текучести расплава, Н/мм ² 5.1.3. Влажность расплава, % 5.1.4. Усадка, % 5.1.5. Время формования в пресс-форме, с
6. Показатели безопасности	6.1. Показатели механической безопасности	6.1.1. Гибкость, Н/см 6.1.2. Ударная прочность, Дж
	6.2. Показатели химической безопасности	6.2.1. Содержание формальдегида в воздушной среде, мг/м ³
	6.3. Показатели биологической безопасности	6.3.1. Грибостойкость, баллы

Анализируя представленную выше номенклатуру, необходимо отметить: несмотря на то, что авторами и говорится о номенклатуре показателей качества для полимерных подошвенных материалов, но приведенная номенклатура больше касается полимерных материалов для низа обуви, и в ней не выделены наиболее важные показатели качества для подошв обуви, так как не всегда приведенные показатели могут быть необходимы при характеристике подошв. При этом снова хочется отметить тот факт, что как таковой номенклатуры для полимерных подошвенных материалов в литературных источниках и стандартах нет,

так как зачастую подошвы рассматриваются как составная часть обуви, поэтому показатели качества для подошв могут быть среди показателей качества обуви. Однако применение малоинформативных показателей может снизить качество номенклатуры.

В связи со сказанным выше в работе [1.68] была разработана усовершенствованная номенклатура показателей качеств полимерных подошвенных материалов и подошв при помощи экспертного метода. Данная номенклатура представлена в таблице 1.19.

Таблица 1.19 – Усовершенствованная номенклатура показателей качества

I уровень (обобщенные показатели)	II уровень (групповые показатели)	III уровень (единичные показатели)
Показатели назначения	Показатели устойчиво- сти к внешним воздей- ствиям материала по- дошвы	Сопротивление многократному изги- бу, килоциклы
		Сопротивление истиранию, Дж/мм ³
		Потеря объема при истирании, мм ³
		Устойчивость к износоусталостному повреждению, мм/ч
	Показатели механиче- ской прочности и эла- стичности материала по- дошвы	Условная прочность при разрыве, МПа
		Относительное удлинение при раз- рыве, %
		Относительная остаточная деформа- ция после разрыва, %
	Показатели, характери- зующие структуру мате- риала подошвы	Твердость, усл. ед.
		Плотность, г/см ³
Эргономические показатели	Показатели физиологи- ческих требований	Масса, г
		Гибкость, Н/см
Показатели надежности	Долговечность	Срок хранения, мес.
Эстетические показатели	Показатели внешнего вида материала подошвы	Показатель соответствия художе- ственно-колористического оформления современному направ- лению моды, балл
Экологические показатели	Показатели экологично- сти материала подошв в процессе производства и потребления	Концентрация выделенных при про- изводстве подошв токсичных газооб- разных продуктов, мг/м ³
		Содержание вредных примесей, вы- брасываемых в окружающую среду, мг/м ³
Экономические показатели	Показатели затрат на производство подошв	Себестоимость, руб./пара

Представленная номенклатура позволяет, по мнению автора, достоверно и точно охарактеризовать эксплуатационные показатели полимерных подошвенных материалов. Также номенклатура дополнена таким показателем, как «устойчивость к износоусталостному повреждению» и позволяет повысить объективность оценки свойств.

Проанализировав представленные номенклатуры, можно сделать вывод о том, что перечисленные в них показатели качества учитывают основные требования, которые предъявляют к полимерным подошвенным материалам и готовым подошвам.

1.3 Анализ методов и средств оценки физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств полимерных материалов и подошв обуви

В настоящее время оценка качества материалов обуви производится на основе нормативных документов, регламентирующих физико-механические показатели материалов, показатели прочности обуви и специфические показатели, характеризующие её эргономические свойства и др. [1.69].

Методы физико-механических испытаний обувных материалов более многочисленны, чем методы испытания обуви, что обусловлено неодинаковым назначением материалов в обуви и, следовательно, различными требованиями, предъявляемыми к их свойствам. Кроме того, это связано с необходимостью оценки не только тех свойств обувных материалов, которые определяют эксплуатационные свойства обуви, но и их технологические свойства.

Практический опыт использования методов оценки физико-механических свойств обувных материалов позволяет разделить их на две группы: 1) методы оценки механических свойств; 2) методы оценки физических свойств. В пределах каждой группы методы подразделяют по ряду признаков.

Группа 1 включает методы оценки деформационно-прочностных свойств, сопротивления истиранию, жесткости, твердости, способности удерживать крепители и др. Методы оценки деформационно-прочностных свойств в свою очередь подразделяют по виду деформации (одно- и двухосное растяжение, сжатие, изгиб и т.д.). Методы оценки сопротивления истиранию, жесткости делят по характеру деформации образца (истирание при сообщении образцу трения скольжения или трения качения, жесткость при деформации растяжения, изгиба, сжатия и т. д.). В группу 2 включены разнообразные методы, часть из которых предназначена для характеристики свойств, входящих в комплекс гиги-

енических (методы оценки влагообменных свойств, воздухопроницаемости, водостойкости, теплозащитных, фрикционных свойств, электризуемости, электропроводности и др.), а также ряд физических методов, характеризующих, например, их плотность и пористость. К этой группе относятся также методы оценки термо- и морозостойкости материалов. В каждой из рассматриваемых групп методы оценки конкретных свойств также подразделяют в зависимости от того, в каких условиях (статических или динамических) проводятся испытания. Также существует классификация механических свойств, в которой их можно разделить в зависимости от влияния технологических сил или человеческого фактора на технологические и эксплуатационные.

Изделия в процессе эксплуатации и хранения подвергаются различным воздействиям со стороны окружающей среды и постепенно утрачивают исходные эстетические и утилитарные свойства. Обувь при эксплуатации испытывает еще и разнообразные механические воздействия со стороны стопы. При ходьбе материалы обуви подвергаются многократным изгибам, растяжению и сжатию; детали – трению и ударам с внутренней и внешней сторон. Обувь многократно увлажняется и высушивается, покрывается пылью, грязью, выделениями пота. Причем все указанные факторы действуют одновременно. При этом ослабляется прочность конструкции, уменьшается толщина отдельных деталей. В итоге в местах наиболее сильных воздействий конструкция разрушается, образуются сквозные повреждения и потертости (в местах изгиба на союзке, на складках голенищ с внутренней стороны обуви, на подкладке в пяточном участке) [1.70].

К сожалению, последняя достаточно ёмкая по содержанию книга по методам испытания обуви [1.71] была издана в 1984 г. За прошедшее двадцатилетие появилось новое поколение исследовательской аппаратуры, ознакомление с которой будет способствовать повышению качества выпускаемой обуви.

Качество как интегральный показатель включает в себя ряд групповых характеристик, большая часть которых может определяться количественными показателями с помощью испытательно-измерительной аппаратуры. Измерение величин, характеризующих конструкторско-технологические и эксплуатационные параметры обуви, представляет собой весьма широкую область измерительной техники, охватывая практически все величины, служащие для оценки различных физико-химических явлений в производстве обуви.

Развитие производства неразрывно связано с совершенствованием измерительной техники. Измерение, как процесс познания путем опыта количественной стороны процесса, своими возможностями по точности, диапазону измеряемых величин, определяет в значительной степени качественный уровень производства. Современное производство характе-

ризуется строжайшим соблюдением технологии, что может быть обеспечено лишь при помощи измерительной техники, путем измерения тех параметров, которые характеризуют каждый этап технологического процесса.

Современная обувь является сложным изделием, включающем в себя новые материалы, отдельные узлы и разные детали, при этом качество каждого компонента обуви должно быть безупречным, что может быть установлено только контрольно-измерительными приборами. Органолептика – это вчерашний день, на котором нельзя создать обувь, отвечающую мировым стандартам.

В развитых странах уделяют пристальное внимание проведению контрольно-измерительным операциям как при подготовке производства обуви, так и в процессе её изготовления, что функционально предопределяет выпуск высококачественного изделия [1.72].

В настоящее время существует множество современных приборов для оценки эксплуатационных свойств материалов, в частности механических. Однако ввиду огромного разнообразия методов и приборов, необходима их систематизация по наиболее важным признакам. Классификация известных методов исследования характеристик механических свойств материалов представлена в работе [1.73]. В указанной выше работе методы классифицируются по таким признакам, как:

степень стандартизации	стандартизированные; нестандартизированные
режимы нагружения	статические (скорость растяжения до 0,02 м/с); динамические – среднескоростные (скорость от 1 до 2 м/с); высокоскоростные (скорость от 5 до 100 м/с); сверхскоростные (скорость более 100 м/с)
метод нагружения	гравитационный; механический; пневматический (гидравлический); баллистический
вид деформационной нагрузки	растяжение (сжатие); изгиб; кручение; истирание; комбинация нескольких видов деформаций
способ приложения нагрузки	под действием распределенной нагрузки; под действием сосредоточенной нагрузки
полнота осуществления цикла механического воздействия	полуцикловые; одноцикловые; многоцикловые

характер воздействия на пробу	в плоскости: одноосное деформирование; двухосное деформирование (симметричное и несимметричное); многоосное деформирование (симметричное и несимметричное); в пространстве: пространственное деформирование
характер амплитуды циклической деформации	с постоянной амплитудой заданной циклической деформации; с постоянной амплитудой заданной относительной деформации; с постоянной амплитудой циклической нагрузки (давления);
форма пробы	прямоугольные полосы; образцы в форме цилиндра; круглой формы; сложной конфигурации
условия лабораторных испытаний	условия, определяемые нормативными документами; условия, приближенные к условиям эксплуатации

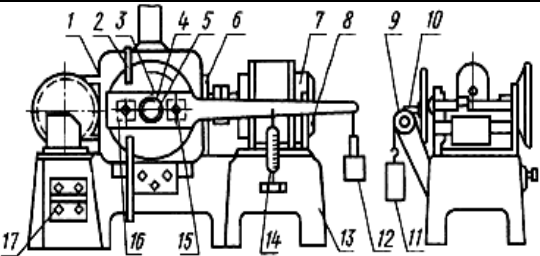
Разработка и совершенствование механических испытаний материалов сосредоточены на совершенствовании методов и средств экспериментального определения стандартизированных характеристик механических свойств и разработке методов и средств испытания для определения критериальных характеристик механического поведения материалов, используемых при определении долговечности изделий с учётом условий их эксплуатации.

Однако существующие методы и приборы для определения критериальных характеристик, основанные на использовании многоцикловых деформаций, отличаются длительностью проведения испытаний и большинство из них предназначены для исследования узкого диапазона деформационных характеристик материалов [1.73].

Поэтому немаловажным является использование тех методов и средств для оценки эксплуатационных свойств материалов, которые позволяют получить широкий диапазон данных при небольшой длительности испытания.

В данной монографии рассматриваются методы и средства для оценки эксплуатационных свойств материалов, в частности сопротивления истиранию и сопротивления многократному изгибу, регламентированными соответствующими ТНПА, разработанные научными сотрудниками УО «ВГТУ» и применяемые на обувных предприятиях.

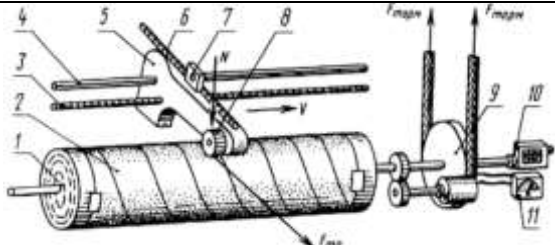
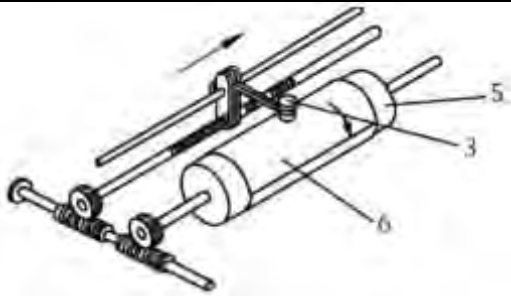
Таблица 1.20 – Методы и средства оценки свойств полимерных материалов и подошв обуви на истирание

Наименование 1	Рисунок 2	Назначение 3	Сущность испытания 4
Метод определения сопротивления истиранию при скольжении; прибор типа МИ-2 [1.74]	 Прибор типа МИ-2 1 – кожух; 2 – воздуховод; 3 – неравноплечий рычаг; 4 – диск; 5 – полый вал; 6 – редуктор; 7 – электромотор; 8 – скоба; 9 – ролик; 10 – грузовой стержень; 11 – постоянный груз; 12 – уравнивающий груз; 13 – станина; 14 – динамометр; 15 – винты; 16 – рамка-держатель; 17 – выключатель	Прибор служит для определения сопротивления истиранию при скольжении. Метод распространяется на резину и резиновые изделия	Сущность метода заключается в истирании 2 образцов, прижатых к абразивной поверхности вращающегося с постоянной скоростью диска, при постоянной нормальной силе (26 Н) и определении показателей сопротивления истиранию или истираемости
Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности [1.75]	не приводится	Распространяется на резины твердостью от 40 до 90 условных единиц по ГОСТ 263 [1.76] и резиновые изделия	Сущность методов, описанных в ГОСТ 23509-79, заключается в истирании образца, прижатого к абразивной поверхности вращающегося барабана, при этом образец перемещается параллельно оси барабана и вращается вокруг своей оси

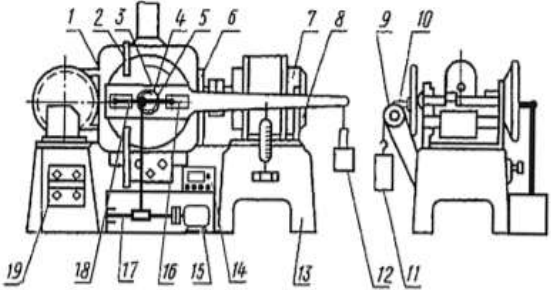
Продолжение таблицы 1.20

1	2	3	4
Метод испытания на абразивный износ; испытательная машина, модифицированная абразивная машина типа "Шоппер"; машина марки МПИ-1 или МПИ-2 [1.77]	Испытательная машина 1 – вращающийся цилиндр, 2 – шлифовальная шкурка, 3 – патрон, 4 – съемный держатель, 5 – образец Машина марки МПИ 1 – ходовой винт; 2 – сменные грузы; 3 – ручки переключения скоростей; 4 – электродвигатель; 5 – хомуты крепления; 6 – шлифовальная шкурка; 7 – патрон суппорта; 8 – образец; 9 – истирающий цилиндр; 10 – счетчик оборотов	Метод распространяется на пластмассы и позволяет проводить их испытание на истирание (износ) шлифовальной шкуркой. Испытательная машина и машина марки МПИ-1 или МПИ-2 предназначены для испытания пластмасс на абразивный износ, модифицированная абразивная машина типа "Шоппер" предусмотрена для истирания резины	Сущность метода заключается в определении уменьшения объема образца в результате истирания. Показатель истирания предназначен для сравнительной оценки износа пластмасс при абразивном истирании без смазки. Испытание образца включает следующее: – определение плотности образца путем его взвешивания и измерения его объема; – притирку образца к истирающей поверхности с последующим взвешиванием; – истирание на заданном пути; – определение потери массы после истирания. За показатель истирания образца пластмассы принимают величину уменьшения его объема, (мм^3) на 1 м пути истирания

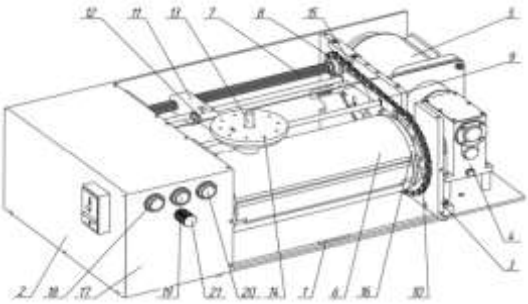
Продолжение таблицы 1.20

1	2	3	4
Метод определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием; прибор для определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием (тип МИР-1) [1.78]	 МИР-1 1 – барабан, 2 – лента шлифовальной шкурки, 3 – ходовой винт, 4 – шлицевой валик, 5 – шпindel каретки, 6 – направляющая, 7 – груз, 8 – образец, 9 – тормоз-силоизмеритель, 10 – счетчик оборотов, 11 – электротахометр	Метод распространяется на резину и резиновые изделия и позволяет определять сопротивление истиранию при качении с проскальзыванием	Сущность метода испытаний заключается в истирании кольцевого резинового образца, вращающегося относительно покрытой шлифовальной шкуркой поверхности барабана диаметром 200 мм с частотой 350 об/мин, с проскальзыванием и одновременным перемещением образца вдоль образующей барабана на пути длиной 450 см
Метод определения стойкости к истиранию с помощью вращающегося цилиндрического барабанного устройства; абразивная машина [1.79]	 Абразивная машина вид сверху: 3 – держатель образца для испытаний, 5 – цилиндр, 6 – абразивный лист	Метод распространяется на резину, вулканизированную или термопластичную и позволяет определить потерю объема из-за абразивного воздействия при трении образца по поверхности определенным сортом абразивного листа. Включает 2 метода: метод А предназначен для не вращающегося образца, а метод В – для вращающегося образца	Методы включают определение потери объема из-за абразивного воздействия при трении образца по поверхности определенного сорта абразивного листа. Для каждого метода результатом является относительная потеря объема или индекс сопротивления истиранию. Сущность испытания: цилиндрический резиновый (вращающийся или не вращающийся) образец скользит по абразивному листу определенного сорта с определенной скоростью, заданном давлении и расстоянии. По окончании испытания определяют потерю массы образца и рассчитывают потерю объема по его плотности

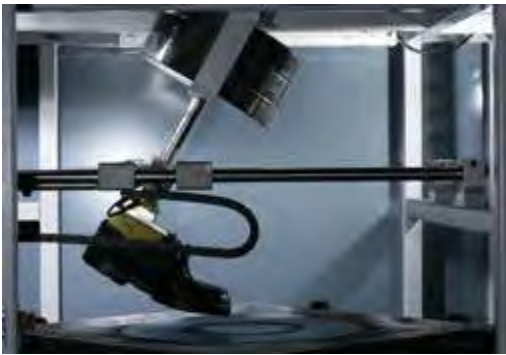
Продолжение таблицы 1.20

1	2	3	4
Метод определения коэффициента трения [1.80]	не приводится	Распространяется на пластмассы и позволяет определять коэффициент трения пластмасс путем скольжения образцов по стальной плоскости контртела без смазки	Образцы вместе с держателями устанавливают в испытательную машину и прикладывают нагрузку, обеспечивающую создание удельной нагрузки 0,3 МПа. Включают испытательную машину и начинают испытание. В процессе испытания измеряют силу (момент) трения. Испытание считают законченным при достижении постоянной силы (момента) трения, но не ранее чем через (25 ± 5) мин после начала испытания. По окончании испытания контртело снимают с испытательной машины для очистки его поверхности
Машина для определения сопротивления истиранию материалов для низа обуви при скольжении [1.81]	 1–13, как и прибора типа МИ-2 [1.70] 14 – пульт управления, 15 – шаговый двигатель, 16 – зажимные рамки-каретки, 17 – ходовой винт, 18 – коромысло, 19 – шкаф электрооборудования	Предназначена для испытания материалов для низа обуви на истирание (износ) и определения показателя истирания	—

Продолжение таблицы 1.20

1	2	3	4
Установка для испытания полимерных материалов на абразивный износ [1.82]	 1 – станина, 2 – кожух, 3 – вертикальная стойка, 4 – червячный редуктор, 5 – электродвигатель, 6 – цилиндр, 7 – ходовой винт, 8 – зубчатая звездочка, 9 – цепная передача, 10 – ведущая звездочка, 11 – гайка, 12 – патрон, 13 – съемный держатель, 14 – сменные грузы, 15 – рама, 16 – кулачок, 17 – пульт управления, 18 – кнопка «пуск», 19 – «стоп», 20 – «реверс», 21 – регулятор напряжения	Предназначена для испытания полимерных материалов на истирание (износ) и определения показателя истирания	Сущность определения показателя истирания заключается в оценке уменьшения объема образца в результате его истирания
Абразиметр Табера [1.83]		Предназначен для определения устойчивости к истиранию всех типов материалов: пластиков, композитных материалов, бумаги, текстиля, резины, краски, лака, металлов т.д.	—

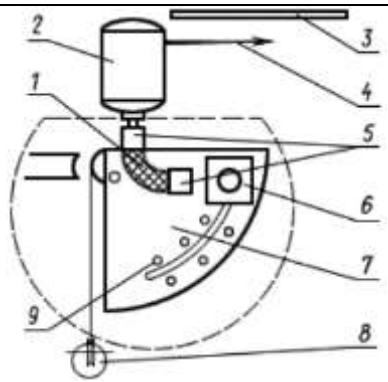
Продолжение таблицы 1.20

1	2	3	4
Устройство STM 602 [1.84]		Предназначено для проверки устойчивости резин и полиуретанов к воздействию истирающих нагрузок	Сущность испытания заключается в истирании цилиндрического образца фиксированных размеров с постоянной скоростью и нагрузкой, путем перемещения его на заданное расстояние. По завершении испытания образец извлекают и определяют потерю объема путем взвешивания и расчета. Устройство имеет уникальную конструкцию измерителя абразивного износа с тремя головками, что сокращает время, затрачиваемое на испытание
Прибор SATRA Pedatron STM 528 [1.84]		Производит близкие к реальным испытания по истиранию подошвенных материалов обуви. Машину также можно использовать для исследования износа элементов рисунка протектора, целостности вставок и необычного износа. Он также будет кондиционировать поверхность подошвы перед испытаниями на сопротивление скольжению в изношенном состоянии	Сущность испытания заключается в «накладывании» реальной ходьбы на реальную поверхность износа, с движениями, скоростями и давлением, которые воспроизводят значения, полученные в биомеханических исследованиях. Так как данный прибор воспроизводит весь процесс при ходьбе человека, то комбинированное действие ходьбы и поворота поверхности износа дает результаты, аналогичные тем, которые можно получить при испытаниях на износ

Окончание таблицы 1.20

1	2	3	4
Прибор STM 140 [1.84]		Обеспечивает простое и реалистичное испытание на истирание материалов для подошв обуви и каблучков	Тестируемые детали протягиваются по прямой под давлением по специальному абразивному материалу, закрепленному на горизонтальном основании прибора. Машина дает средний показатель истирания по всей толщине образцов. Этого можно достичь путем одновременной шлифовки двух испытуемых образцов с противоположных сторон
Тестер абразивного износа Bareiss [1.85]		Предназначен для проведения испытаний на истирание методом перемещения образца по винтовой поверхности, образующейся в результате вращения барабана, на котором закрепляется абразивная бумага	Резиновая деталь устанавливается под грузом, держатель образца переворачивается на абразив, и тестер вращает барабан, медленно перемещает образец вдоль оси на расстояние 20 или 40 мм по абразиву. Для испытания требуется не менее 3 образцов, которые взвешиваются до и после испытания. Окончательный результат представлен как среднее значение потерянного объема 3 образцов и записывается в мм ³
Тестер DAT 3080/1 [1.86]		Предназначен для испытания на истирание и сопротивление истиранию цилиндрических образцов	Цилиндрический образец устанавливается под грузом и подвергается воздействию вращающегося барабана с абразивным материалом на фиксированном расстоянии. Аппарат имеет автоматический подъемный механизм и устройство для удаления абразивной пыли

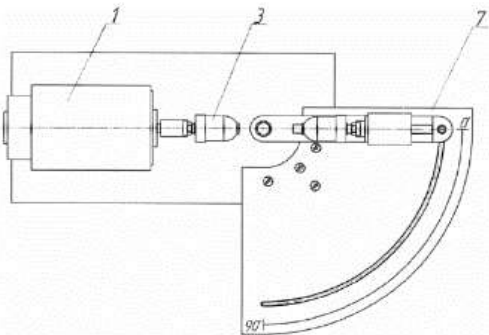
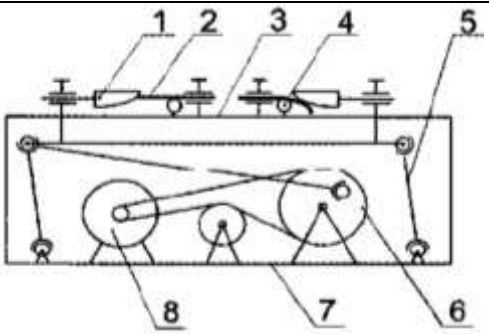
Таблица 1.21 – Методы и средства оценки свойств полимерных материалов и подошв обуви на изгиб

Наименование 1	Рисунок 2	Назначение 3	Сущность испытания 4
Метод определения динамического модуля и модуля внутреннего трения при знакопеременном изгибе с вращением, прибор для проведения испытаний [1.87]	 1 – образец, 2 – электродвигатель, 3 – шкала крутящих моментов, 4 – стрелка, 5 – зажимы, 6 – стойка для свободной оси зажима, 7 – платформа, 8 – груз, уравнивающий изгибающий момент, 9 – отверстия для установки заданной деформации образца	Метод распространяется на резину с твердостью 35-75 единиц по Шору А и позволяет определить динамический модуль и модуль внутреннего трения при знакопеременном изгибе с вращением	Сущность метода заключается во вращении изогнутого под определенным углом образца и измерении изгибающего и крутящего моментов. Проведение испытания: образец закрепляют в зажимах и устанавливают в положение, соответствующее нулевой деформации. Приводят его во вращение с заданной частотой и стрелку, фиксирующую величину крутящего момента, совмещают с нулем шкалы, после чего прибор выключают. Образец устанавливают на заданную деформацию, уравнивают возникший изгибающий момент и включают прибор. В течение 10 мин поддерживают заданную деформацию уравнивающим изгибающим моментом с погрешностью не более $\pm 1\%$. По истечении 10 мин измеряют крутящий и изгибающий моменты, выключают прибор и не позднее чем через 2 с после остановки образца измеряют температуру на его поверхности
Методы определения усталостной выносливости при знакопеременном изгибе с вращением [1.88]	не приводится	Распространяется на резину с твердостью 30-90 единиц по Шору А и позволяет определить усталостную выносливость при знакопеременном изгибе с вращением	Сущность методов заключается во вращении изогнутого под определенным углом образца до его разрушения: для метода А – при заданной температуре на поверхности образца, для метода Б – при температуре саморазогрева. Показателем усталостной выносливости при знакопеременном изгибе с вращением является число циклов до разрушения образца (N). При этом отмечают амплитуду деформации, температуру на поверхности образца и в камере

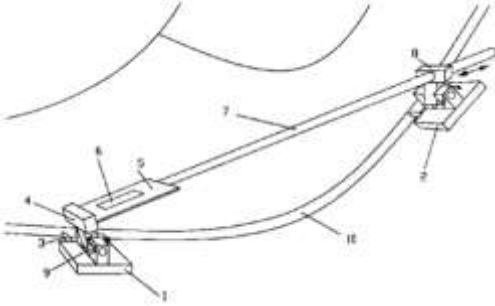
Продолжение таблицы 1.21

1	2	3	4
Методы испытаний на многократный изгиб, машина типа Торренса, испытательный стенд типа МРС или ИР с зажимами [1.89]	не приводится	Метод распространяется на резину для низа обуви и позволяет проводить испытания на многократный изгиб образцов из подошвенных пластин и деталей	Метод А предназначен для определения сопротивления образованию и разрастанию трещин при изгибе образца на 90°, чередующемся с его выпрямлением под действием упругих сил резины. Метод Б предназначен для определения сопротивления образованию и разрастанию трещин при изгибе образца, чередующемся с принудительным выпрямлением. Метод В предназначен для определения сопротивления разрастанию трещины в образце с проколом при его изгибе, чередующемся с принудительным выпрямлением
Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой [1.90]	не приводится	Распространяется на резину и позволяет проводить испытания на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой (методы А и Б)	Сущность метода А заключается в определении сопротивления образованию и разрастанию трещин при испытании на многократный изгиб образцов без прокола. Сущность метода Б заключается в определении сопротивления разрастанию трещин при испытании на многократный изгиб образцов с проколом

Продолжение таблицы 1.21

1	2	3	4
Прибор для испытания подошвенных материалов на многократный изгиб при неизменном угле изгиба исследуемого образца [1.91]		Используется для испытания различных материалов, используемых при производстве низа обуви. Прибор предназначен для испытания подошвенных материалов на многократный изгиб, а также возможно применение прибора для испытания других материалов, применяемых в обувном производстве	Образцы закрепляют в зажимы патронов и устанавливают необходимое расстояние между патронами, и угол изгиба образца. Прибор включают, и от двигателя через соединительную муфту передается вращательное движение патрону, а затем испытываемому образцу. Испытание проводится до разрушения образца или появления трещин на его поверхности и прибор выключается. При этом регистрируют количество циклов изгиба
Прибор для испытания стойкости к многократному изгибу материалов для низа обуви [1.92]	 1 – полированные скалки, 2 – образцы, 3 – зажимы, 4 – ось, 5 – подвижная рама, 6 – кривошипно-шатунный механизм, 7 – основание, 8 – электродвигатель	Предназначен для многократного продольного неориентированного изгиба проб с одновременным истиранием их о контактирующую поверхность	Образцы закрепляют в зажимы неподвижной рамы и устанавливают расстояние между осями, зажимами и скалками также задают амплитуду перемещения скалок. Подвижная рама получает возвратно-поступательное движение, в результате чего происходит перемещение скалок в направлении неподвижного зажима с образцами и огибание исследуемым материалом оси на заданный угол. После заданного числа изгибов определяют степень изменения показателей после многократного изгиба и оценивают устойчивость материала

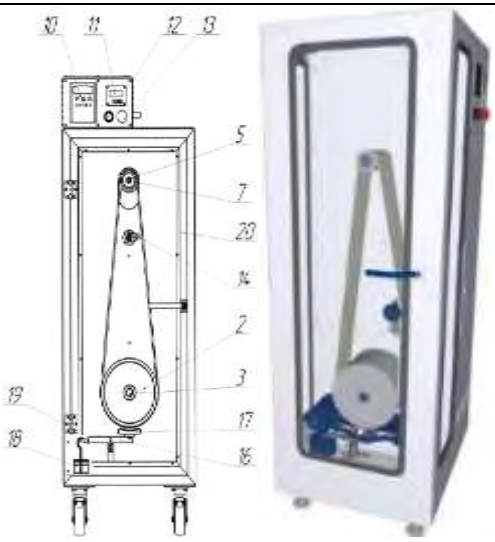
Продолжение таблицы 1.21

1	2	3	4
Устройство для измерения угла изгиба низа обуви [1.93]	 1,2 – опорные стойки, 3 – штифты, 4,8 – Т-образный поворотный элемент, 5 – металлическая пластина, 6 – тензопреобразователь, 7 – металлический стержень, 9 – винт	Служит для измерения угла изгиба низа обуви	Подошвы обуви при помощи установочных штифтов фиксируют на боковой поверхности с наружной стороны таким образом, чтобы зона изгиба находилась между опорными стойками. Поворотный элемент поворачивают и фиксируют его винтом (при этом пластина не была деформирована). При проведении исследования происходит изгиб металлической пластины, что приводит к изменению сопротивления на тензопреобразователе. По изменению выходного сигнала судят об изменении угла изгиба подошвы
Машина для испытания обуви на многократный изгиб STM 184 [1.84]		На машине испытывается большинство типов обуви на сопротивление низа (включая стельку) в соединении носочно-пучковой и геленочной частей различным видам разрушения, имеющим место при изгибе обуви в процессе носки	В переднюю часть обуви фиксировано вставляется суппорт, в форме носка колодки, а пяточная часть обуви изгибается вверх и вниз. Машина оснащается поддоном с водой, для проведения испытания на сопротивление обуви проникновению воды при многократном изгибе

Продолжение таблицы 1.21

1	2	3	4
Машина для испытания образцов подошвенных материалов на многократный изгиб STM 141 [1.84]		На машине испытываются подошвы обуви и подошвенные материалы	На машине производятся испытания, по определению трещиностойкости подошвенных материалов. Измеряется скорость роста образующейся трещины
Машина для испытания на многократный изгиб цельной подошвы STM 465 [1.84]		На машине испытываются подошвы обуви	Подошва, закрепленная в кассете, подвергается многократному изгибу. Также имеет резец, которым можно нанести предварительный надрез на подошве для проведения ускоренного испытания
Устройство для тестирования обуви, подошв при многократном заданном изгибе [1.94]		Устройство позволяет протестировать готовую обувь на многократный изгиб	Обувь закрепляется в устройстве. Выбирается необходимый угол изгиба и скорость сгибания. Далее визуально наблюдается появление трещин на изделии. Количество пройденных циклов позволяет судить о ее качестве

Окончание таблицы 1.21

1	2	3	4
Установка для испытания полимерных материалов на многократный изгиб и абразивный износ [1.95] или универсальный испытательный прибор УМИИ-550	 1 – станина, 2, 5 – ролики, 3 – ведущий вал, 4 – вал электродвигателя, 6 – замкнутый плоский ремень, 7 – вал, 8 – устройство натяжения, 9 – маховик, 10 – панель частотного преобразователя 10, 11 – счетчик-выключатель, 12 – кнопка "ПУСК", 13 – кнопка "СТОП", 14 – индуктивный бесконтактный выключатель, 15 – держатель, 16 – площадка, 17 – прижим, 18 – наборный груз, 19 – ограничитель наклона, 20 – дверка, 21 – колесные опоры	Предназначена для испытания резин и резиноподобных материалов на многократный изгиб, но не имеет функции одновременного испытания на абразивный износ. Технологические возможности установки: совмещение испытаний на изгиб с испытаниями на истирание. Прибор УМИИ-550 разработан для испытания подошв обуви по методике метода SATRA TM133, но может быть использован для оценки свойств таких изделий как конвейерные ленты, протекторы шин и пр.	Сущность определения стойкости к многократному изгибу заключается в многоцикловом изгибании образцов с последующей проверкой их механических свойств, а также визуальной оценке их состояния после проведения испытаний. Сущность определения стойкости материалов к истиранию заключается в проведении испытаний путем истирания образца по абразиву. При этом объективным показателем является уменьшение объема образца в результате процесса истирания. Прибор относится к испытательным устройствам ременного типа. Конструкция ременной машины позволяет регулировать характер изгибания образцов. На широком ремне можно разместить не только отдельные образцы, но и изделия в целом. Это дает возможность предугадать не только поведение материала, но и проверить надежность спроектированного изделия. Характер изгибания на ременной машине схож с изгибанием стопы человека, что позволяет получать объективные результаты при испытании подошв обуви

1.4 Технологии производства полимерных материалов и подошв обуви

На большинстве обувных предприятий, выпускающих обувь, изделия из литевых ПУ изготавливают методом жидкого формования, совмещающего в одном процессе получение высокомолекулярного полимера и формование из него изделий.

Метод жидкого формования полиуретанового низа обуви заключается в том, что реакционноспособные олигомеры и другие компоненты полиуретановой композиции дозируются и поступают в экструдер – смеситель литьевого агрегата, затем в жидком состоянии впрыскиваются в литьевую форму. В литьевой форме происходит синтез полиуретана, вспенивание и отверждение композиции, формование низа обуви и прикрепление его к верху.

Экономическая эффективность метода обусловлена тем, что совмещаются названные выше процессы и отделка полиуретановой подошвы и каблука в литьевой форме. Так как жидкая полиуретановая композиция обладает высокими адгезионными свойствами, исключается нанесение клея на затяжную кромку верха обуви.

Принципиальным отличием процесса жидкого формования изделий из полиуретанов является то, что в качестве исходных материалов используют два основных олигомерных компонента низкой вязкости, а процесс образования полимера происходит при их смешении и формообразовании изделий.

Принципиальная схема процесса жидкого формования представлена на рисунке 1.3.

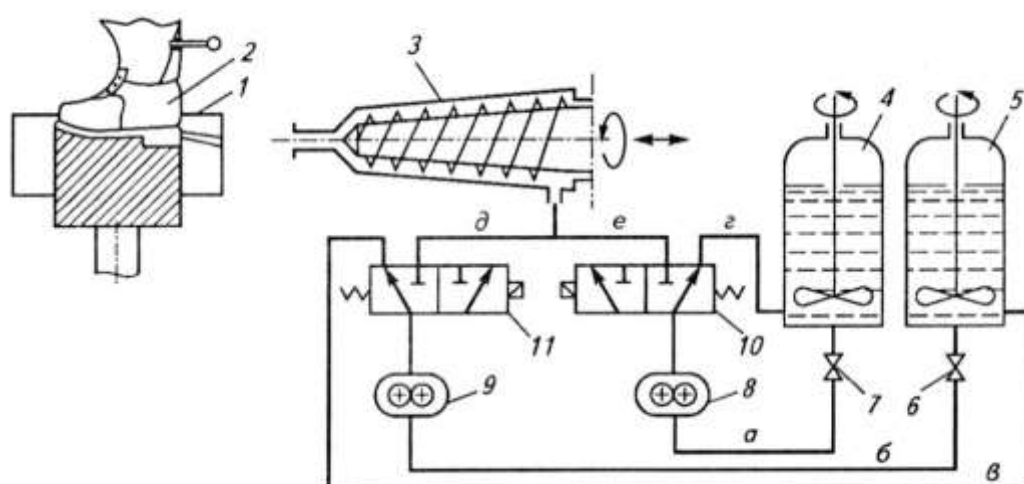


Рисунок 1.3 – Схема процесса жидкого литьевого формования полиуретанового низа обуви

Компоненты А и Б предварительно заливаются в обогреваемые резервуары 4 и 5 с регулируемой температурой. Для обеспечения гомогенности реагенты в баках перемешиваются мешалками.

Из резервуаров компоненты А и Б с помощью шестеренчатых насосов-дозаторов по обогреваемым гибким шлангам *a* и *б* подаются к смесительному устройству. Для поддержания требуемой температуры и вязкости компонентов в период между их подачами в смеситель они циркулируют через распределители 10 и 11 и шланги *в* и *г* обратно в резервуары.

Для смешения компонентов распределители переключаются и реагенты направляются по каналам *д* и *е* в смеситель. Смеситель представляет собой высокоскоростной конический шнек, вращающийся со скоростью $250\text{--}350\text{ с}^{-1}$, который тщательно перемешивает компоненты и подает смесь в литьевую форму 7.

Вследствие высокой частоты вращения шнека смешение компонентов А и Б продолжается доли секунды. Заполнение полости литьевой формы смесью реагентов производится со скоростью $60\text{--}120\text{ г/с}$. Объем смеси, вводимой в полость литьевой формы, программируется для каждой пары литьевых форм, при этом точность дозирования достигает 1 мл. После окончания дозирования и впрыска смеси в литьевую форму смеситель отходит от литьевой формы, а шнек продвигается вперед, выталкивая остатки смеси из смесительной камеры. Следует отметить, что высокая частота вращения обеспечивает самоочистку шнека путем сбрасывания остатков смеси с его гребней. Тем не менее шнек периодически заменяется для его более тщательной очистки. Для этой цели смесители имеют специальные устройства быстрой смены шнека.

Для предотвращения скапливания полиуретана на торце впрыскивающего сопла последнее выполняется из политетрафторэтилена, обладающего высокими показателями антиадгезионных и антифрикционных свойств. Это позволяет легко удалять налипший на торец сопла полиуретан скребками, установленными между перемещающимися относительно смесителя формоносителями, или с помощью специального устройства. В последнем случае очистка сопла производится после каждого впрыска смеси вращающимися щетками, подводимыми к соплу роботизированным устройством.

В период смешения компонентов А и Б и впрыска реагентов в литьевую форму температура смеси повышается до $(100\text{--}200)\text{ }^{\circ}\text{C}$ за счет ее интенсивного перемешивания и вследствие протекания химических реакций. Поэтому корпус смесителя охлаждается до $(50\text{--}60)\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура литьевых форм поддерживается в интервале $(40\text{--}55)\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Впрыск смеси в литьевую форму производится в течение $(5\text{--}10)\text{ с}$, при этом давление литья не превышает $0,5\text{ МПа}$, что достаточно для заполнения полости формы низковязкой композицией.

После впрыска литьевой смеси протекают химические реакции образования полиуретана, и объем материала вследствие его вспенивания увеличивается. Эта стадия формования продолжается в течение (2–6) мин (в зависимости от толщины изделий), а по ее окончании материал переходит в твердое состояние и приобретает формоустойчивость. При этом температура изделия снижается до (60–80) °С.

После этого литьевая форма размыкается, удаляются выпрессовки и изделие извлекается. Следует отметить, что извлеченные из формы изделия нуждаются в пролежке без их деформации в течение (6–8) ч, поскольку химические реакции образования полиуретана и формирование его структуры продолжают в течение этого периода. В этом состоит специфическая особенность формования изделий из полиуретана [1.16, 1.96].

Для литьевого формования низа обуви из полиуретана применяют литьевые формы. Они различаются тем, что литьевые формы для жидкого формования имеют более легкую конструкцию и менее мощные механизмы их запираения. Это обусловлено значительно более низким давлением формования полиуретановых изделий, чем при литье термопластичных подошвенных композиций.

Такая особенность жидкого формования полиуретанов позволяет изготавливать литьевые формы не только из алюминиевых сплавов, но и из полимерных композиций, наполненных металлическим порошком для повышения теплоотдачи материала. В качестве полимерных связующих в этом случае применяют кремнийорганические каучуки, эпоксидные олигомеры, монолитные полиуретаны. Следует заметить, однако, что литьевые формы из полимерных композиций применяют для изготовления изделий небольших серий.

Поскольку полиуретаны обладают высокой адгезионной способностью, на оформляющие поверхности литьевых форм перед впрыском наносят тонкий слой разделительной смазки, облегчающей извлечение отформованных изделий. В качестве смазок используются композиции на основе жидких силиконовых каучуков или смеси парафинов.

При формовании микропористых подошв для обеспечения роста смеси и заполнения всего объема формы оформляющая полость не должна иметь резко сужающиеся зазоры, острые кромки, резкие переходы по высоте. Практика показала, что несоблюдение этих рекомендаций может привести к поверхностным дефектам отливаемых изделий (пузырям, раковинам, нечетко отформованному рельефу поверхности), что объясняется невысоким давлением в полости формы. Поэтому детали низа из микроячеистых уретановых эластомеров обычно имеют неглубокие рифления и рисунки.

Во многих литьевых агрегатах красящие пасты (компонент Аз) хранятся в отдельных резервуарах и подаются непосредственно в сме-

ситель при впрыске. Такая система окраски смеси не требует хранения предварительно окрашенного компонента А в общем резервуаре и исключает дорогостоящую операцию по его очистке при смене цвета материала.

Из полиуретанов изготавливают подошвы отдельно и формируют низ на заготовку верха обуви методом прямого литья. Агрегаты для жидкого формования выпускаются карусельного типа и статические сегментной компоновки формоносителей.

Карусельные агрегаты (рис. 1.4) имеют от 18 до 60 формоносителей, на которых монтируются литьевые формы. При работе агрегата карусель с формоносителями прерывисто вращается относительно блока смесителя, последовательно подводя к нему литьевые формы для впрыска смеси. Как правило, эти агрегаты оснащаются компьютерными системами настройки и контроля режимов процесса литья, роботизированными устройствами для очистки впрыскивающего сопла и литьевых форм и т. п.



Рисунок 1.4 – Агрегат для жидкого формования карусельного типа

Карусельные агрегаты могут настраиваться на работу в автоматическом режиме; они ориентированы на крупносерийное производство изделий.

В агрегатах статического типа (рис. 1.5) формоносители неподвижны, а смеситель установлен на поворотном кронштейне и поочередно подходит к литьевым формам для впрыска дозы смеси.

Статические агрегаты предназначены для производства изделий небольшими сериями и изготовления опытных образцов изделий. Эти агрегаты особенно эффективны при формовании изделий сложного профиля, где необходим контроль процесса со стороны оператора. Статические агрегаты имеют те же основные блоки, что и карусельные, од-

нако не оснащаются компьютерными системами управления процессом и роботизированными устройствами. Количество формоносителей в этих агрегатах в зависимости от требований производства может быть от 6 до 30.

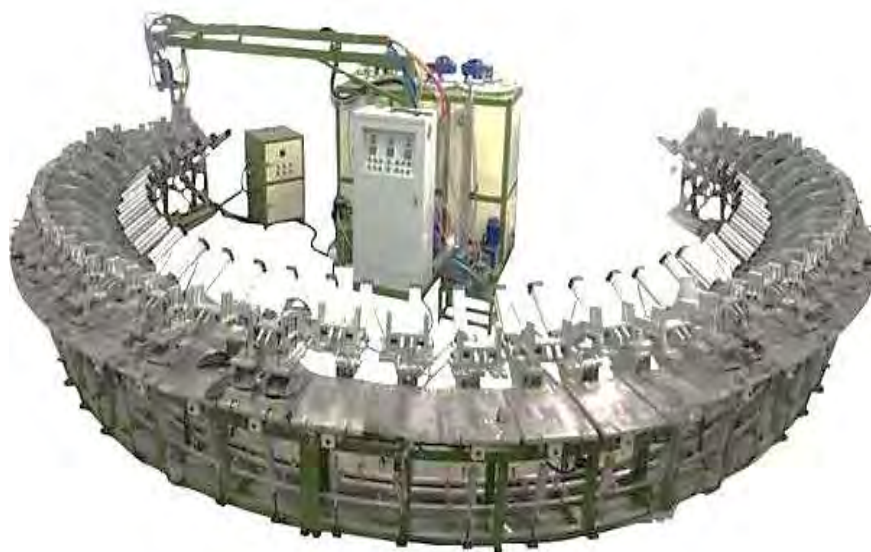


Рисунок 1.5 – Агрегат для жидкого формования статистической сегментной компоновки формоносителей

Следует обратить внимание на облегченные конструкции блока литьевых форм, которые замыкаются поворотом верхней полуформы относительно нижней. Это позволяет осуществлять заливку смеси в открытые формы с последующим их замыканием. Верхние полуформы содержат штыри, которые уменьшают объем полости формы, и за счет этого масса подошв значительно снижается.

Агрегаты для прямого литья полиуретанового низа на заготовки верха обуви также могут иметь карусельную или сегментную компоновки. Следует отметить, что невысокое давление литья позволяет применять универсальные неметаллические колодки без риска их разрушения в процессе формования низа. На этих колодках проводится формование заготовок верха и взъерошивание затяжной кромки с последующей установкой колодок на литьевые агрегаты. Это значительно упрощает технологический процесс прямого литья.

Вследствие высоких показателей адгезионных свойств полиуретанов для литьевого крепления низа не требуется нанесение клея на затяжную кромку верха. Исключение составляют лишь некоторые виды кож с низкими адгезионными характеристиками (например, кожи с повышенным содержанием жирющих веществ). Затяжные кромки из кож с лицевым покрытием обязательно взъерошиваются; не требуют взъерошивания лишь кожи без лицевого покрытия, текстильные материалы и искусственные кожи.

1.5 Анализ отходов, образующихся на обувных предприятиях Республики Беларусь

Обувное производство представляет собой производство с таким характером обработки исходного сырья, в результате которого получается основная товарная продукция (обувь), а также отходы производства, отходы производственного потребления и побочные продукты [1.97].

Под отходами обувного производства понимают остатки полуфабрикатов, материалов, образующиеся в процессе превращения исходного материала в готовую продукцию, утратившие полностью или частично потребительские качества исходного материала (химические или физические свойства, в том числе равномерность, конфигурацию и т.п.) [1.98].

Отходы производства подразделяются на возвратные, используемые и неиспользуемые в данном производстве, и безвозвратные [1.98]. Возвратными, используемыми в производстве, считаются отходы, которые могут быть потреблены самим предприятием для изготовления продукции основного или вспомогательного производства [1.98–1.100]: отходы, образующиеся при раскрое кож, текстиля, искусственных кож, отходы пластика ПВХ, ТЭП и других материалов. Возвратными, неиспользуемыми в производстве, считаются отходы, которые могут быть потреблены самим предприятием лишь в качестве материалов, топлива, на другие хозяйственные нужды или реализованы на сторону [1.98–1.100]: обрезь от кож для низа обуви, отходы микропористых резин, картонов, текстиля, искусственных кож и др. Безвозвратными считаются отходы, которые не могут быть использованы при данном состоянии технологии, и технологические потери (усушка, улетучивание, вымывание водой и т.п.) [1.98, 1.100]. Недостатком данной классификации является то, что она опровергает главный признак отходов производства – непригодность для дальнейшего использования без переработки. Пригодные для дальнейшего использования объекты не должны признаваться отходами производства. Отходы, если их подвергнуть переработке, могут быть превращены в пригодные для дальнейшего использования объекты, однако при этом в силу статьи 221 Гражданского кодекса Республики Беларусь [1.101], в результате переработки образуется новый объект, этот объект не следует относить к отходам. Отходами производственного потребления на обувных предприятиях являются выбывшие из строя вследствие износа машины, оборудование, металлические части (лом), изношенные изделия из резины, пластмасс, стекла, отработанные химические реагенты и др. Побочными продуктами могут

выступать обрезь, стружка и кожаная пыль, добавив к которым полимерный материал, можно получить композиционную кожу.

Все отходы согласно ст. 15 Закона № 271-З «Об обращении с отходами» [1.102] разделяются по видам в зависимости от:

- происхождения – на отходы производства и отходы потребления;
- агрегатного состояния – на твердые отходы и жидкие отходы;
- степени опасности – на опасные отходы и неопасные отходы;
- возможности их использования – на вторичные материальные ресурсы и иные отходы производства и потребления.

Опасные отходы классифицируются по классам опасности: 1-й класс опасности – чрезвычайно опасные, 2-й класс опасности – высокоопасные, 3-й класс опасности – умеренно опасные, 4-й класс опасности – малоопасные [1.102].

Согласно классификации отходов, предложенной научно-исследовательским и проектным институтом генерального плана г. Москвы, промышленные отходы делятся на 13 групп по видам и формам [1.103], среди которых отходы пластмасс, полимеров, синтетических волокон, нетканых синтетических материалов и композиций на их основе (4 группа) и отходы легкой промышленности (11 группа). По данной классификации полимерные отходы, образующиеся на обувных предприятиях, могут относиться в одну из двух перечисленных выше групп, то есть не всегда отходы могут быть однозначно выделены.

В ГОСТ Р 54532-2011 (ЕН 12940:2004) «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация и менеджмент отходов производства обуви» [1.104] выделен перечень отходов производства обуви во взаимосвязи с классификацией, установленной в Европейском перечне опасных отходов. Данный перечень включает: отходы, образующиеся при раскрое материалов для верхней части обуви; отходы, образующиеся при раскрое стельки; отходы, образующиеся при раскрое подошвы; отходы, образующиеся при формировании литьем под давлением; прочие отходы; пыль или шлам (от шершевания); отходы, образующиеся при обрезке; другие технологические отходы.

В настоящее время на каждом обувном предприятии ведется расчёт образования отходов производства на основании Постановления Минприроды №89 от 22.11.2007 «Показатели образования отходов производства технологических процессов» [1.105], определяющий количество отходов производства в тоннах и кубических метрах за определённый период.

Для проведения структурного анализа образующихся отходов обувного производства был проведен сбор данных по объемам образования отходов на предприятиях. Структурный анализ отходов производится на основе информации о качестве и количестве образующихся от-

ходов на предприятиях обувной промышленности согласно Постановлению Национального статистического комитета Республики Беларусь «Об утверждении формы государственной статистической отчетности 1-отходы (Минприроды) «Отчет об обращении с отходами производства» и указаний по ее заполнению» [1.106].

Так по *группам отходов* на обувных предприятиях выделяют: отходы растительного и животного происхождения, отходы минерального происхождения, отходы химических производств и производств, связанных с ними [1.107]. На рисунке 1.6 представлен структурный анализ видов отходов, образующихся при производстве обуви в соответствии с действующим в Республике Беларусь Классификатором отходов [1.107].

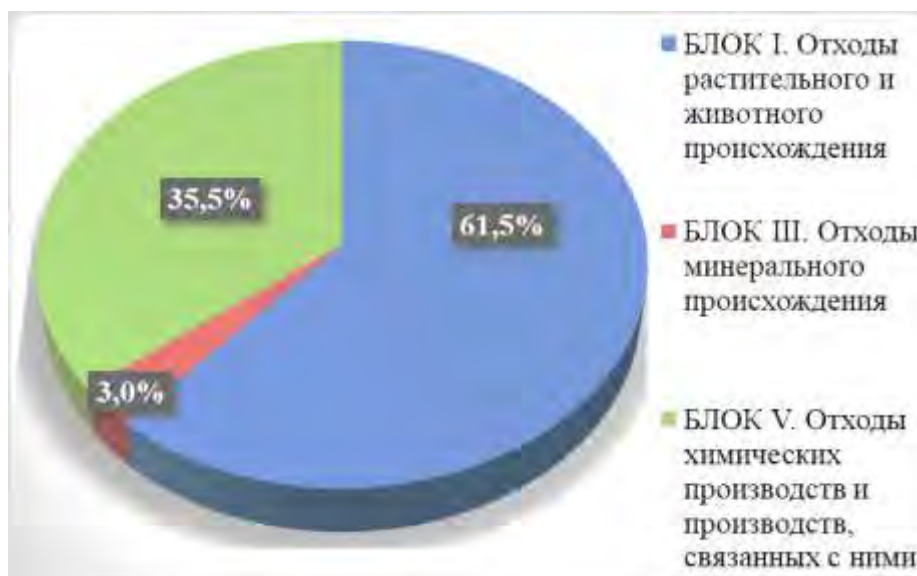


Рисунок 1.6 – Структурный анализ видов отходов

По данным рисунка 1.6 видно, что наибольший удельный вес имеют отходы растительного и животного происхождения, а среди них – отходы хромовой кожи и незагрязненные отходы картона. Наибольший удельный вес среди отходов химических производств и производств, связанных с ними, занимают отходы подошв обуви – подошвенная резина, пенополиуретан, полиуретан, ТЭП и ПВХ.

Одним из основных признаков, отражаемых предприятиями каждый год в отчете об обращении с отходами производства, является их *физическое состояние*. Распределение отходов по этому признаку представлено на рисунке 1.7. Большинство отходов обувного производства являются твердыми отходами – код 32, на втором месте – обрезь и остатки материала, образующиеся при раскрое тканей, листовых материалов – код 14, на третьем – жидкие отходы (код 31), далее идет пыль (код 18), очень малая часть представляет собой лом, бой, куски, обломки и некондиционные изделия или части изделий из металлов или из других твердых веществ – код 11, облой (код 13) и раствор (код 20).

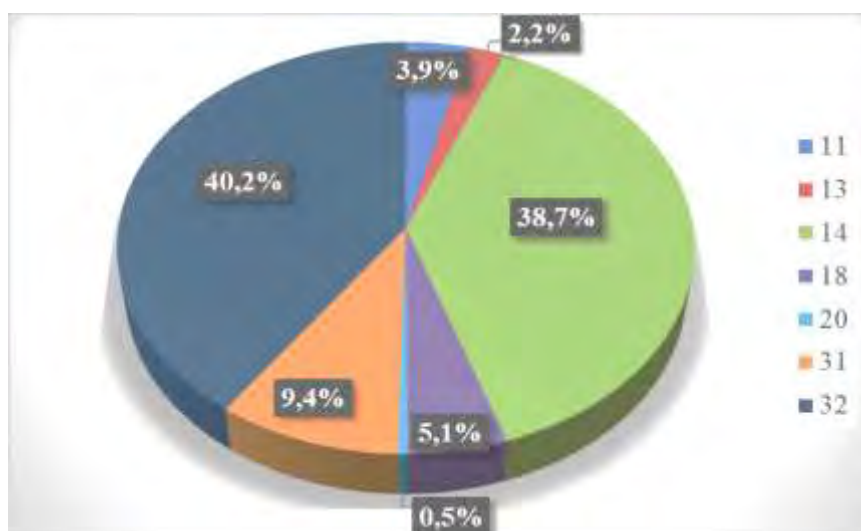


Рисунок 1.7 – Распределение отходов по их физическому состоянию

Еще одним немаловажным признаком является *класс опасности отходов*. Отходы в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду подразделяются на опасные и неопасные отходы. Степень опасности отходов определяют на основании:

- категории опасности предприятия – большинство обувных предприятий Республики Беларусь относятся к 4-й категории опасности, поэтому все отходы имеют свой класс опасности;

- Классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь [1.107];

- критериев отнесения отходов к тому или иному классу опасности. Данные критерии предназначены для всех промышленных предприятий, в процессе деятельности которых образуются опасные отходы для окружающей природной среды. Класс опасности отходов устанавливается по степени возможного вредного воздействия на окружающую природную среду при непосредственном или опосредованном воздействии опасного отхода на нее [1.108].

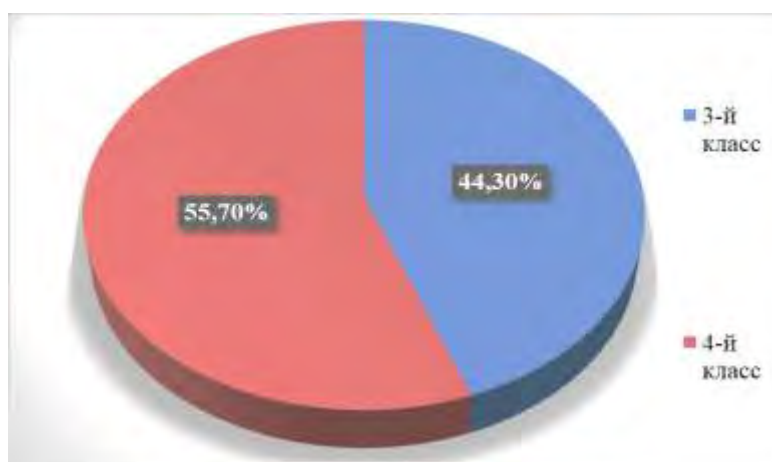


Рисунок 1.8 – Распределение отходов по классам опасности

Анализ данных по ассортименту и классам опасности образующихся отходов производства по предприятиям обувной промышленности Республики Беларусь показал, что на первом месте находятся отходы, относящиеся к 4 классу опасности.

В настоящее время использование отходов на обувных предприятиях Республики Беларусь рассматривается в рамках основных направлений обращения с производственными отходами. При этом использование отходов подразумевает передачу, реализацию или экспорт отходов другим предприятиям. На рисунке 1.9 показаны направления движения отходов обувного производства. Большая часть отходов производства передана другим предприятиям – 51,1 %, 44,8 % отходов подлежит захоронению на полигоне ТКО и ТБО, остальные отходы остаются на хранении у предприятий. При этом основной причиной передачи отходов является последующее их использование.

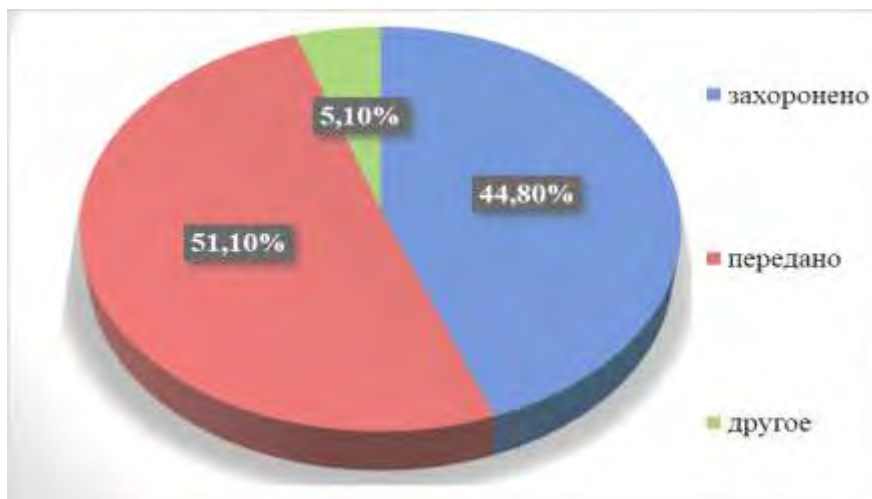


Рисунок 1.9 – Основные направления движения отходов производства

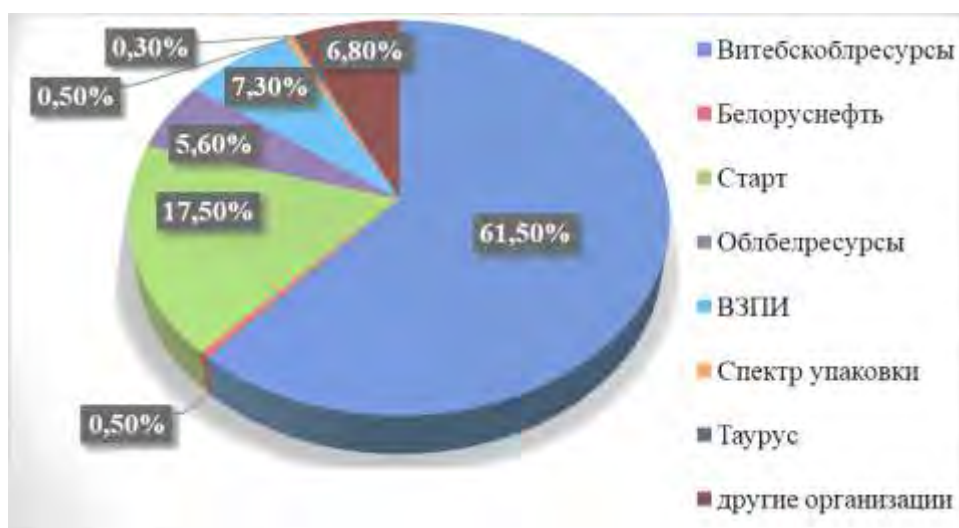


Рисунок 1.10 – Основные предприятия, которым переданы отходы производства

В настоящее время имеются исследования, охватывающие различные этапы жизненного цикла продукта [1.109], а также работы, касающиеся классификации действий с отходами и использования их в качестве вторичного материального ресурса (ВМР) [1.110–1.112]. При этом рециркуляция материалов (рециклинг, переработка) рассматривается как наиболее подходящий вариант управления отходами обуви [1.113].

Эффективное управление утилизируемыми отходами – это довольно сложный вопрос, состоящий из многих компонентов. Хотя в каждом промышленном секторе (отрасли) не существует плана, который можно было бы применять, Европейская комиссия создала систему иерархии отходов, которая определяет порядок рассмотрения вариантов управления отходами с учетом воздействия на окружающую среду [1.114]. На основе этой иерархии Staikos T. и другие разработали модель управления отходами [1.113] и комплексную систему управления отходами для обуви [1.115–1.117].

Модель управления отходами [1.113] включает 5 сценариев управления: сценарий повторного использования, 2 сценария утилизации, сценарий сжигания и утилизации, и применяется для оценки реальной проблемы управления отходами обуви. Более подробная схема сценариев представлена в работе [1.118]. В данной работе также отмечаются 2 частные проблемы, которые представляют собой значительную проблему для вторичной переработки материалов обуви, а именно разнообразный ассортимент типов обуви с различными технологиями проектирования и изготовления и значительное количество различных используемых материалов. В работе [1.119] представлены современные решения по переработке. Основными направлениями переработки являются повторное использование, материальный и энергетический рециклинг, захоронение. Для каждого из вариантов, представленных в работах [1.118, 1.119], существуют различные воздействия на окружающую среду, экономические выгоды и технические требования, которые необходимо учитывать. В рамках разработанной комплексной системы управления отходами для обуви выделяют два основных подхода: инициативный и реактивный. Инициативные подходы включают в себя все меры, которые принимаются с целью снижения или минимизации отходов в источнике. Реактивный подход к управлению отходами также упоминается как управление утилизируемыми отходами. Основные характеристики данных направлений по их видам представлены в таблице 1.22.

Помимо направлений переработки отходов обувных предприятий отдельно выделяются направления переработки непосредственно полимерных отходов, подходов к классификации которых в различных источниках информации существует большое количество.

При переработке полимерных отходов необходимо учесть, что в них содержатся различные добавки, которые в большей или меньшей степени являются токсичными веществами [1.119]. Также они являются относительно устойчивыми соединениями, которые в течение долгого времени не поддаются разложению под действием окружающей среды и надолго сохраняются в ней в виде загрязнений [1.120–1.122].

На сегодняшний день сжигание полимерных отходов является наиболее простым методом их переработки [1.121] и по различным оценкам сжигается до 40 % полимерных отходов [1.123], однако оно влечет за собой возникновение экологической проблемы, связанной с выбросом загрязняющих веществ.

Захоронение является наименее приемлемой технологией утилизации по причине больших сроков разложения полимеров, из-за сравнительно невысокой плотности пластиков [1.124], из-за очевидного негативного воздействия на окружающую среду, истощения ресурсов, повышения налогов и в некоторых странах ограниченной доступности площадок для захоронения отходов. В связи с этим данные методы малоэффективны для полимерных отходов.

Однако, несмотря на вышесказанное, до сих пор среди направлений утилизации полимерных отходов выделяют вторичную переработку и ликвидацию полимерных отходов путем их сжигания и саморазложения. При этом вторичную переработку рассматривают в контексте двух способов нового применения вторичного полимерного сырья: неструктурная утилизация и деструктивная утилизация [1.121, 1.125].

Основные варианты классификаций методов переработки полимерных отходов представлены в различных ГОСТах, касающихся либо менеджмента отходов обувной промышленности [1.104], либо способов переработки полимерных отходов [1.126].

Производство полиуретанов по сравнению с серийно выпускаемыми полимерными материалами является дорогостоящим, что и послужило причиной разработки методов переработки отходов ПУ с 1960-х годов, которые могут быть экономически и экологически жизнеспособными. Основные варианты классификаций методов переработки отходов полиуретанов представлены в диссертационных работах [1.127, 1.128] и литературных источниках [1.129–1.133]. Отдельно выделяют основные направления переработки отходов обувных пенополиуретанов (ППУ) [1.6]. Все варианты классификаций методов переработки полимерных отходов и отходов полиуретанов приведены в таблице 1.23. Характеристика таких методов, как регенерация способом деструкции и с помощью диспергирования представлена ниже, получению изделий на основе отходов ППУ термомеханическим методом посвящен раздел 3.1.

Таблица 1.22 – Характеристика подходов в рамках комплексной системы управления отходами обуви [1.134]

Инициативный подход (минимизация отходов)		Реактивный подход (управление сроком службы)			
изменения продукции и материалов	изменения в процессах, в методах операций	повторное использование	переработка	восстановление энергии	удаление (захоронение)
подбор (замена) различных материалов → сокращение отходов. + использование биodeградируемых материалов	улучшения экодизайна в секторе обуви → влияние на качество ОС и уменьшение количества отходов	минимальная обработка утилизируемых отходов	– разрушающие методы → преобразование обуви и материалов; – неразрушающие методы → восстановление товарных и повторно используемых компонентов и изолирование материалов для дальнейшей переработки и утилизации	включает в себя ряд установленных и появляющихся технологий, таких как сжигание, газификация и пиролиз	рассматривается как последний вариант управления отходами → воздействие на ОС

Таблица 1.23 – Варианты классификаций методов переработки полимерных отходов и отходов полиуретанов

полимерные отходы	полимерные отходы	отходы ПУ	отходы ПУ	отходы обувных ППУ
– повторное использование отходов в неизменном виде; – повторное использование отходов внутри или за пределами предприятия; – сжигание отходов с рекуперацией энергии и без; – специальные методы разложения; – регулируемое размещение отходов на полигонах; – прочие методы [1.104]	– механическая переработка; – переработка в исходный продукт; – химическая, биологическая или органическая переработка. Иногда выделяют и энергетическую ликвидацию [1.126]	– вещественный: материальный и сырьевой; – энергетический рециклинг [1.127, 1.128]	– механический (физический) или рециркуляция материалов; – химический или рециркуляция исходного сырья (иногда отдельно выделяют термохимический); – энергетический или рекуперация энергии. Отмечается, что рециркуляция продукции (4-й вариант) ограничена [1.129–1.133]	– регенерация способом деструкции; – с помощью диспергирования; – термомеханический метод [1.6]

Одним из используемых методов химической деструкции полиуретанов является гликолиз, продукты которого предназначены для дальнейшего использования в качестве добавки к гидроксилсодержащему компоненту при получении различных полиуретановых материалов [1.135]. Введение такой добавки влечет за собой улучшение комплекса таких показателей, как теплостойкость, водостойкость, морозостойкость [1.136]. Основные работы по гликолизу проводились за рубежом – в Германии и Италии из обувных подошв получали обувные подошвы [1.137]. На постсоветском пространстве впервые технология переработки полиуретанов методом гликолиза на промышленной установке была осуществлена в 1986 году для отходов полиуретановых микроячеистых подошв. Вторичный полиол получали каталитическим гликолизом крошки, облоя и бракованных подошв [1.138]. В работе [1.139, 1.140] представлено влияние процентного содержания отходов ППУ на свойства подошвенных материалов. Основными недостатками данного метода являются: многоступенчатость и длительность процесса, необходимость переработки больших объемов отходов и сложность аппаратуры, которые необходимы для обеспечения экономической эффективности процесса [1.6, 1.140].

Более технологичным с этой точки зрения является диспергирование полимерных материалов. По данному методу получали подошвы с добавлением в исходную композицию до 8 мас. ч. порошкообразных отходов ППУ и соответствующие техническим условиям на данный вид изделий [1.140, 1.141]. Также получали материал для использования в качестве вкладыша в каблучную часть подошвы или простилки в ортопедическую обувь. Переработка заключалась 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 получался износостойкий, теплоизоляционный, виброгасящий комбинированный материал с плотностью 0,35–0,45 г/см³ [1.6]. Недостатками данного метода являются: высокая организация производства, сложное аппаратное оформление, необходимость применения специального дорогостоящего оборудования для измельчения отходов до высокой степени дисперсности и особые условия хранения полученного порошка [1.142]. Кроме того, низкий процент введения отходов, неравномерное распределение их в массе полимера и набухание ПУ частиц порошка в исходных компонентах литевой ПУ композиции, приводящее к ухудшению ее технологических свойств [1.128, 1.143, 1.144] делают переработку отходов данным методом малоперспективной. Поэтому в отечественной практике широкое распространение получили термомеханические способы переработки [1.6].

Анализ состояния проблемы показал, что в настоящее время одной из существенных задач обувного производства является вопрос переработки отходов ППУ, которые не подлежат захоронению на полигонах ТБО в виду их токсичности. В связи с этим возникает необходимость в актуализации работ по переработке таких отходов, что позволит расширить ассортимент материалов для низа обуви на их основе, снизить количество ввозимого из-за рубежа полиуретана (импортозамещение), снизить себестоимость готовой продукции и частично решить проблему их утилизации.

Неуклонный рост выпускаемой продукции вызывает такой же рост количества отходов. Общие объемы отходов обувных предприятий составляют сотни тонн в год, что отрицательно сказывается на экологической обстановке регионов Республики Беларусь. Показано, что в настоящее время основные направления работ по использованию отходов обувных ППУ сводятся к разрушению исходного материала и преобразованию его в новый композиционный материал, т.е. к термомеханическому методу.

При анализе свойств подошвенных материалов из первичного и вторичного сырья установлено, что на сегодняшний день существует незначительное количество разработок, касающихся переработки отходов ППУ и получения на их основе материалов для низа обуви, показатели качества которых сравнимы с традиционно применяемыми в обувной промышленности материалами. До сих пор отсутствует научно обоснованный подход к созданию полимерных материалов на основе вторичного ППУ, оценка их качества проводится зачастую по различным показателям свойств, нет данных прогнозирования их эксплуатационных свойств.

Список литературных источников по главе 1

1.1 Polyurethane Global Market Report 2020 [Электронный ресурс]: Research and markets. – Режим доступа: <https://www.researchandmarkets.com/categories/polyurethanes>. – Дата доступа: 20.08.2021.

1.2 World Footwear production resumed growth [Электронный ресурс]: World Footwear. Yearbook. – Режим доступа: <https://www.worldfootwear.com/news/footwear-production-with-new-record-of-243-billion-pairs/5356.html>. – Дата доступа: 10.08.2021.

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

1.4 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 [Электронный ресурс]: Markets and markets. – Режим доступа: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/pu-sole-footwear-polyurethane-market-141590067.html>. – Дата доступа: 10.08.2021.

1.5 Национальный статистический комитет Республики Беларусь. Балансы товарных ресурсов Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.belstat.gov.by/upload/iblock/ea4/ea4aa17ef856d6e8b5c08fad9b131222.pdf>. – Дата доступа: 01.02.2020.

1.6 Обувные материалы из отходов пенополиуретанов / А. Н. Буркин [и др.]. – Витебск : УО «ВГТУ», 2001. – 173 с.

1.7 Пшебельская, Л. Ю. Инновационный потенциал производства изделий из полимерных материалов / Л. Ю. Пшебельская // Управление в социальных и экономических системах : материалы XXI Междунар. научн.-практич. конф., г. Минск, 15 мая 2012 г. / Минский ин-т управления ; редкол.: Н. В. Суша [и др.]. – Минск, 2012. – С. 43–44.

1.8 Концерн «Беллегпром» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.bellegprom.by/>. – Дата доступа: 21.06.2021.

1.9 Радюк, А. Н. Отходы обувных пенополиуретанов и их переработка в изделия / А. Н. Радюк, А. Н. Буркин // Сборник научных трудов, посвящ. 75-летию кафедры материаловедения и товарной экспертизы / РГУ им. А. Н. Косыгина. – Москва, 2019. – С. 66–70.

1.10 Об утверждении программы развития промышленного комплекса Республики Беларусь на период до 2020 года [Электронный ресурс]. : постановление Совета министров Республики Беларусь 5 июля 2012 г., № 622. – Режим доступа: <http://research.bsu.by/wp->

content/uploads/2014/10/postanovlenie-sm-622-5.07.2012-red-30.06.2014.pdf.
– Дата доступа: 20.02.2021.

1.11 Товароведение непродовольственных товаров : учебник / В. Е. Сыцко [и др.]; под общ. ред. В. Е. Сыцко. – Минск : Выш. шк, 2005. – 669 с.

1.12 Гарипова, Г. И. Современные полимерные материалы для низа обуви / Г. И. Гарипова, Л. Р. Фатхуллина, Ю. А. Коваленко // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 23. – С. 92–94.

1.13 Камалова, Э. Р. Продуктивное использование материалов из полимеров при разработке и производстве обуви / Э. Р. Камалова // Вестник технолог. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 15. – С. 149–151.

1.14 Кулік, Т. І. Аналіз ринку взуття із полімерних матеріалів / Т. І. Кулік, Б. М. Злотенко // Легка промисловість. – 2016. – № 2. – С. 28–33.

1.15 Буркин, А. Н. Переработка отходов обувного производства / А. Н. Буркин // Переработка отходов текстильной и легкой промышленности: теория и практика : материалы докладов Междунар. науч.-практ. конф., Витебск, 30 ноября 2016 г. / УО «ВГТУ», ред.: Е. В. Ванкевич. – Витебск, 2016. – С. 23–28.

1.16 Карабанов, П. С. Полимерные материалы для деталей низа обуви : учеб. пособие / П. С. Карабанов, А. П. Жихарев, В. С. Белгородский. – М. : КолосС, 2008. – 167 с.

1.17 Радюк, А. Н. Анализ ассортимента полимерных материалов, применяемых для низа обуви на обувных предприятиях г. Витебска / А. Н. Радюк // материалы докладов 50-й Междунар. научно-технич. конференции преподавателей и студентов : в 2 т. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2017. – Т. 2. – С. 254–257.

1.18 Павлинов, А. В. Подошвенные материалы на основе синтетических полимеров / А. В. Павлинов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – № 6. – С. 101–103.

1.19 Смелков, В. К. Материаловедение : учеб. пособие / В. К. Смелков. – Витебск : УО «ВГТУ», 2005. – 300 с.

1.20 ГОСТ 12632-1979. Пластины и детали резиновые пористые для низа обуви. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 12632-67 ; введ. РБ 30.06.80. – Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. – 10 с.

1.21 ГОСТ 10124-1976. Пластины и детали резиновые непористые для низа обуви. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10124-62 и ГОСТ 385-62 ; введ. РБ 01.01.77. – Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1977. – 19 с.

1.22 Валеева, Л. Д. Термоэластопласты в обувной промышленности / Л. Д. Валеева, А. И. Вильданова, Э. А. Гадельшина, Р. А. Габбасов // Вестник Казан. технолог. ун-та. – 2014. – № 5. – С. 57–59.

- 1.23 Алексеев, А. Г. Магнитные эластомеры / А. Г. Алексеев, А. Е. Корнев. – М. : Химия, 1987. – 239 с.
- 1.24 Covestro AG [Электронный ресурс]. – Режим доступа: – <https://www.covestro.com/en>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.25 BASF Polyurethanes GmbH [Электронный ресурс]. – Режим доступа : – <http://www.polyurethanes.basf.de/ru/solutions/de/>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.26 Huntsman Corporation [Электронный ресурс]. – Режим доступа : – <https://www.huntsman.com/corporate/a/Home>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.27 The Dow Chemical Company [Электронный ресурс]. – Режим доступа : – <https://www.dow.com/en-us.html>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.28 ELAchem [Электронный ресурс]. – Режим доступа : – <https://www.elachem.com/it/>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.29 BCI Holding SA [Электронный ресурс]. – Режим доступа : – <https://www.bciholding.com/>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.30 Xuchuan Chemical (Suzhou) Co., Ltd. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : – <http://www.chinaxuchuan.com/en/index.php>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.31 Zhejiang Heng Tai Yuan Pu Co., Ltd. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : – <http://www.hengtaiyuan.com/>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.32 «Десмопан» фирмы «Байер» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://solutions.covestro.com/en/brands/desmopan>. – Дата доступа: 25.10.2021.
- 1.33 Гинзбург, Л. Полиуретановые системы в обувной промышленности / Л. Гинзбург // Степ. – 2013. – № 6. – С. 97–99.
- 1.34 Журнал New Step [Электронный ресурс]. – Режим доступа: – <https://www.new-step.info/>. – Дата доступа: 05.11.2021.
- 1.35 ГОСТ 23251-83. Обувь. Термины и определения. – Взамен ГОСТ 23251-78; введ. РБ 01.01.85. – Москва : Издательство стандартов, 1985. – 16 с.
- 1.36 ГОСТ 26167-2005. Обувь повседневная. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 26167-84; введ. РБ 01.01.2007. – Москва: Стандартиформ, 2007. – 12 с.
- 1.37 ГОСТ 19116-2005. Обувь модельная. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 19116-84; введ. РБ 01.01.2007. – Москва: Стандартиформ, 2007. – 8 с.
- 1.38 ГОСТ 1135-2005. Обувь домашняя и дорожная. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 1135-88; введ. РБ 01.01.2007. – Москва: Стандартиформ, 2008. – 8 с.
- 1.39 СТБ 1042-97. Обувь для активного отдыха. Общие технические условия. – Введ. РБ 01.01.98. – Минск : Госстандарт, 2011. – 14 с.

1.40 СТБ 931-93. Обувь для людей пожилого возраста. Технические условия. – Введ. РБ 01.01.94. – Минск : Госстандарт, 2011. – 12 с.

1.41 ГОСТ 26165-2003. Обувь детская. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 26165-84 ; введ. РБ 30.09.2004. – Москва : Стандартинформ, 2008. – 12 с.

1.42 ГОСТ 12.4.032-95. Обувь специальная с кожаным верхом для защиты от действия повышенных температур. Технические условия (с Изменением № 1). – Взамен ГОСТ 12.4.032-77 ; введ. РБ 02.02.2015. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 9 с.

1.43 ГОСТ 28507-99. Обувь специальная с верхом из кожи для защиты от механических воздействий. Технические условия (с Изменением № 1). – Взамен ГОСТ 28507-90 ; введ. РБ 01.04.2015. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 14 с.

1.44 ГОСТ 28507-90. Обувь специальная кожаная для защиты от механических воздействий. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 28507-90 ; введ. РБ 01.04.2015. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 14 с.

1.45 СТБ 1737-2007. Обувь производственная и специальная для защиты от общих производственных загрязнений. Общие технические условия. – Введ. РБ 01.09.2007. – Минск : Госстандарт, 2011. – 22 с.

1.46 ГОСТ Р 54407-2011. Обувь ортопедическая. Общие технические условия. – Введ. РБ 01.01.2013. – Москва : Стандартинформ, 2013. – 12 с.

1.47 ГОСТ 12.4.137-2001. Обувь специальная с верхом из кожи для защиты от нефти, нефтепродуктов, кислот, щелочей, нетоксичной и взрывоопасной пыли. Технические условия (с Изменением N 1). – Взамен ГОСТ 12.4.137-84 ; введ. РБ 01.04.2015. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 16 с.

1.48 ГОСТ 26166-84. Обувь повседневная из синтетических и искусственных кож. Технические условия. – Взамен ГОСТ 179-74 ; введ. РБ 30.06.1985. – Москва : Стандартинформ, 2007. – 10 с.

1.49 ГОСТ 5394-89. Обувь из юфти. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 5394-74; введ. РБ 30.06.1990. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1990. – 10 с.

1.50 ГОСТ 7458-78. Обувь для игры в футбол. Технические условия. – Взамен ГОСТ 7458-68; введ. РБ 01.01.1980. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1980. – 7 с.

1.51 ГОСТ 7472-78. Обувь лыжная. Технические условия. – Взамен ГОСТ 7472-68; введ. РБ 01.01.1980. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1980. – 10 с.

1.52 ГОСТ 13745-78. Обувь для катания на коньках. Технические условия. – Взамен ГОСТ 13745-68 ; введ. РБ 01.01.1980. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1980. – 9 с.

1.53 ГОСТ 13796-78. Обувь для фигурного катания на коньках. Технические условия. – Взамен ГОСТ 13796-68 ; введ. РБ 01.01.1980. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1980. – 8 с.

1.54 Радюк, А. Н. Анализ ассортимента полимерных материалов, применяемых для низа обуви на обувных предприятиях г. Витебска / А. Н. Радюк // Материалы докладов 50-й Междунар. научно-технич. конференции преподавателей и студентов : в 2 т. / УО «ВГТУ»; ред.: Е. В. Ванкевич [и др.] – Витебск, 2017. – Т. 2. – С. 254–257.

1.55 Каталог СООО «Белвест» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://belwest.by/#for_shoppers. – Дата доступа: 05.04.2017.

1.56 Каталог ООО «Управляющая компания холдинга «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.marko.by/catalog/>. – Дата доступа : 05.04.2017.

1.57 ГОСТ 15467-79. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения. – Введ. РБ 26.01.79. – Москва : Издательство стандартов, 1979. – 22 с.

1.58 Горбачик, В. Е. Конструкторско-технологические решения повышения эргономических свойств обуви : дис. на соискание д-ра техн. наук / В. Е. Горбачик. – Витебск, 1998. – 442 с.

1.59 Милюшкова, Ю. В. Рациональная конструкция детской обуви с улучшенными эргономическими свойствами : дис. на соискание кандидата технических наук / Ю. В. Милюшкова. – Витебск, 2015. – 263 с.

1.60 ГОСТ 4.387-85. Система показателей качества продукции. Материалы синтетические для низа обуви. Номенклатура показателей. – Введ. РБ 01.01.1987. – Минск : Министерство легкой промышленности СССР, 1985. – 12 с.

1.61 Горбачик, В. Е. Комплексная оценка уровня качества обуви / В. Е. Горбачик, А. И. Линник // Обувная промышленность. Обзорная информация. – 1991. – № 2. – 60 с.

1.62 Линник, А. И. Разработка методики расчета распорной жесткости верха обуви : дис. на соискание кандидата технических наук / А. И. Линник. – Москва, 1997. – 315 с.

1.63 Румянцева, Е. Г. Разработка и обоснование конструкций обуви по показателям ортопедического статуса : дис. на соискание кандидата технических наук / Е. Г. Румянцева. – Москва, 2011. – 193 с.

1.64 Лисовская, Н. М. Конспект лекции УД «Материаловедение Обувного производства» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://infourok.ru/konspekt-lekcii-k-ud-materialovedenie-obuvnogo-proizvodstva-1703587.html>. – Дата доступа : 07.03.2020.

1.65 Материаловедение обувного производства : учеб. пособие для нач. проф. образования / А. П. Жихарев [и др.]. – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 224 с.

1.66 Национальный фонд технических нормативных правовых актов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tnpra.by>. – Дата доступа: 08.03.2020.

1.67 Буркин, А. Н. Разработка номенклатуры потребительских свойств и показателей качества товара / А. Н. Буркин, А. В. Попов // Вестник БГЭУ. – 2014. – № 3. – С. 70–77.

1.68 Долган, М. И. Оценка физико-механических и прогнозирование эксплуатационных свойств полимерных подошвенных материалов: автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.19.08 / М. И. Долган; УО «БГЭУ»; УО «ВГТУ». – Витебск, 2021. – 25 с.

1.69 Буркин, А. Н. Формоустойчивость обуви : монография / А. Н. Буркин, Е. А. Шеремет. – Витебск : УО «ВГТУ», 2017. – 339 с.

1.70 Валяева, А. В. Обувные товары. Товароведение / А. В. Валяева. – М. : «Academ A», 1998. – 140 с.

1.71 Савина, З. Г. Товароведение обуви / под ред. З. Г. Савиной. – М. : Экономика, 1984. – 160 с.

1.72 Севастьянов, А. Г. Методы и средства исследования механико-технологических процессов : учебник / А. Г. Севастьянов. – М. : МГТУ, 2008. – 647 с.

1.73 Махонь, А. Н. Определение эксплуатационных свойств текстильных материалов в условиях динамических нагрузжений / А. Н. Махонь // Вестник ВГТУ. – 2008. – № 14. – 180 с.

1.74 ГОСТ 426-77. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении. – Взамен ГОСТ 426-66; введен РБ 01.01.1978. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1992. – 8 с.

1.75 ГОСТ 23509-79. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности. – Введен РБ 01.01.1982. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1982. – 12 с.

1.76 ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. – Взамен ГОСТ 263-53 ; введ. РБ 01.01.1977. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1977. – 8 с.

1.77 ГОСТ 11012-2017. Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ. – Взамен ГОСТ 11012-69; введ. РБ 01.07.2018. – Москва : Стандартиформ, 2017. – 7 с.

1.78 ГОСТ 12251-77. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием. – Взамен ГОСТ 12251-66 ; введ. РБ 01.07.1979. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1999. – 6 с.

1.79 ISO 4649 : 2017 Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device [Элек-

тронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=27005. – Дата доступа 01.05.2013.

1.80 ГОСТ 11629-2017. Пластмассы. Метод определения коэффициента трения. – Взамен ГОСТ 11629-75; введ. РБ 01.07.2018. – Москва : Стандартинформ, 2017. – 6 с.

1.81 Машина для определения сопротивления истиранию материалов для низа обуви при скольжении : патент ВУ 8116 / А. Н. Буркин, Е. А. Егорова, К. Г. Коновалов, А. В. Попов, В. Д. Борозна. – Оpubл. 30.04.2012.

1.82 Установка для испытания полимерных материалов на абразивный износ : патент ВУ 6234 / К. С. Матвеев, В. В. Пятов, А. К. Новиков, И. А. Петюль, В. Ю. Новиков. – Оpubл. 30.06.2010.

1.83 Абразиметр Табера [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.qualicont.ru/news/taber-abraser-tester.html> – Дата доступа: 15.09.2021.

1.84 Test Machine and Device Index. Satra Technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.satra.com/test-equipment/machine_index.php. – Дата доступа: 15.09.2021.

1.85 Determination of Abrasive Wear Resistance Elastocon [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.elastocon.se/en/learn-more/about-testing/determination-of-abrasive-wear-resistance>. – Дата доступа: 15.09.2021.

1.86 DAT 3080/1 Abriebprüfmaschine. PMF Catalog - PFI Germany Start [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.yumpu.com/en/document/read/19066421/catalog-pfi-germany-start>. – Дата доступа: 15.09.2021.

1.87 ГОСТ 10828-75. Резина. Метод определения динамического модуля и модуля внутреннего трения при знакопеременном изгибе с вращением. – Взамен ГОСТ 10828-64; введ. РБ 01.07.1977. – Москва : Издательство стандартов, 1988. – 6 с.

1.88 ГОСТ 10952-75. Резина. Методы определения усталостной выносливости при знакопеременном изгибе с вращением. – Взамен ГОСТ 10952-64; введ. РБ 01.07.1977. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1999. – 5 с.

1.89 ГОСТ 422-75. Резина для низа обуви. Методы испытаний на многократный изгиб. – Взамен ГОСТ 422-41; введ. РБ 01.01.1977. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. – 6 с.

1.90 ГОСТ 9983-74. Резина. Методы испытаний на многократный продольный изгиб образцов с прямой канавкой. – Взамен ГОСТ 9983-62 ; введ. РБ 01.01.1976. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1996. – 7 с.

1.91 Прибор для испытания подошвенных материалов на многократный изгиб: патент ВУ 9136 / А. Н. Буркин, Е. А. Егорова, К. Г. Коновалов, А. В. Попов, В. Д. Борозна, В. А. Окуневич, М. И. Долган. – Оpubл. 30.04.2013.

1.92 Прибор для испытания стойкости к многократному изгибу материалов для низа обуви : патент ВУ 8254 / А. Н. Буркин, Е. А. Егорова, К. Г. Коновалов, А. В. Попов, В. А. Окуневич. – Оpubл. 30.06.2012.

1.93 Устройство для измерения угла изгиба низа обуви : патент ВУ 17874 / Т. М. Борисова, А. Л. Ковалёв, В. Е. Горбачик. – Оpubл. 30.12.2013.

1.94 Устройство для тестирования обуви, подошв при многократном заданном изгибе [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://proflab.com.ua/produkt/product-details/1467-ustrojstvo-dlya-testirovaniya-obuvi-podoshv-pri-zadannom-izgibe.html>. – Дата доступа : 15.09. 2021.

1.95 Установка для испытания полимерных материалов на многократный изгиб и абразивный износ: ВУ патент 9580 / К. С. Матвеев, А. К. Новиков, Ю. С. Лисовенко, И. А. Петюль. – Оpubл. 30.10.2013.

1.96 Карабанов, П. С. Теория и практика совершенствования технологии прямого литья низа на обувь : монография / П. С. Карабанов, Т. А. Дмитриенко, А. В. Колесникова. – Саратов : Изд-во «Академия управления», 2016. – 206 с.

1.97 Карпухина, Л. И. Переработка отходов кожевенно-обувного производства : справочник / Л. И. Карпухина [и др.]. – Киев : Техника, 1983. – 85 с.

1.98 Шевцова, М. В. Современные способы по переработке отходов натуральных кож / М. В. Шевцова, К. А. Боде // Материалы докладов 49-й Междунар. науч.-технич. конф. преподавателей и студентов, Витебск, 27 апреля 2016 г. : в 2 т. / УО «ВГТУ»; ред.: Е. В. Ванкевич [и др.]. – Витебск, 2016. – Т. 2. – С. 240–242.

1.99 Буркин, А. Н. Переработка отходов обувного производства / А. Н. Буркин // Переработка отходов текстильной и легкой промышленности: теория и практика : материалы докладов Междунар. науч.-практ. конф., Витебск, 30 ноября 2016 г. / УО «ВГТУ»; ред.: Е. В. Ванкевич [и др.]. – Витебск, 2016. – С. 23–28.

1.100 Отходы кожи и их переработка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://clean-future.ru/info-othody-koji-i-ih-pererabotka.html>. – Дата доступа: 12.01.2019.

1.101 Гражданский кодекс Республики Беларусь : с изменениями и дополнениями, внесенными Законом Республики Беларусь от 17 июля 2018 года. – Минск : НЦПР РБ, 2018. – 652 с.

1.102 Об обращении с отходами : Закон Респ. Беларусь, 20.07.2007 № 271-З: в ред. Закона Респ. Беларусь от 13.07.2016 [Электронный ре-

курс]. – Режим доступа: https://belzakon.net/Законодательство/-Закон_РБ/2007/686. Дата доступа: 01.10.2021.

1.103 Бобович, Б. Б. Классификация отходов : учебник для вузов / Б. Б. Бобович // Переработка промышленных отходов. – М. : «СП Интермет Инжиниринг», 1999. – С. 47–49.

1.104 ГОСТ Р 54532-2011 (ЕН 12940:2004). Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация и менеджмент отходов производства обуви. – Введ. 28.11.2011. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 8 с.

1.105 О некоторых вопросах разработки нормативов образования отходов производства, порядка их согласования и утверждения [Электронный ресурс] : постановление Министерства прир. ресурсов и охраны окруж. среды Респ. Беларусь, 22 ноября 2007 г., № 89. – Режим доступа: https://belzakon.net/Законодательство/Постановление_Министерства_природных_ресурсов_и_охраны_окружающей_среды_РБ/2007/70324. – Дата доступа: 16.11.2019.

1.106 Об утверждении формы государственной статистической отчетности 1-отходы (Минприроды) «Отчет об обращении с отходами производства» и указаний по ее заполнению [Электронный ресурс]: постановление Нац. Статистич. комитета Респ. Беларусь, 10 октября 2018 г., № 103. – Режим доступа: <http://www.minpriroda.gov.by/ru/othod/>. – Дата доступа: 16.11.2019.

1.107 Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь [Электронный ресурс]: постановление Министерства прир. ресурсов и охраны окруж. среды Респ. Беларусь, 9 сент. 2019 г., № 3-Т. – Режим доступа: <http://iso14000.by/library/low/waste/303>. – Дата доступа: 16.11.2019.

1.108 Лесникова, В. А. Нормирование и управление качеством окружающей среды: учеб. пособие / В. А. Лесникова. – М. : Берлин : Директ-Медиа, 2015. – 173 с.

1.109 Gungor, A. Issues in environmental conscious manufacturing and product recovery: A survey / A. Gungor, S. M. Gupta // Comput. Indust. Eng. – 1999. – Vol. 36, iss. 4. – P. 811–853.

1.110 Thierry, M. Strategic issues in product recovery management / M. Thierry, M. Salomon, J. Van Nunen, L. Van Wassenhove // Calif. Manage. Rev. – 1995. – Vol. 37, iss. 2. – P. 114–135.

1.111 Johnson, M. R., Wang, M. H. Planning product disassembly for material recovery opportunities / M. R. Johnson, M. H. Wang // Int. J. Prod. Res. – 1995. – Vol. 33, iss. 11. – P. 3119–3142.

1.112 Brennan, L. Operations planning issues in an assembly/disassembly environment / L. Brennan, S. M. Gupta, K. N. Taleb // Int. J. Oper. Prod. Manage. – 1994. – Vol. 14, iss. 9. – P. 57–67.

1.113 Staikos, T. A decision-making model for waste management in the footwear industry / T. Staikos, S. Rahimifard // Int. J. Prod. Res. – 2007. – Vol. 45, iss. 18–19. – P. 4403–4422.

1.114 European Commission (EC), Footwear Statistics [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ec.europa.eu/growth/sectors/-fashion/footwear_en. – Дата доступа: 20.11.2019.

1.115 Staikos, T. Post-consumer waste management issues in the footwear industry / T. Staikos, S. Rahimifard // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part B. Journal of Engineering Manufacture. – 2007. – Vol. 221, iss. 2. – P. 363–368.

1.116 Staikos, T., Rahimifard, S. End-of-Life Management Considerations in the Footwear Industry [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.centreforsmart.co.uk/system/publications/attachments/000/000/082/original/EoL_in_Footwear_Book_Chapter.pdf. – Дата доступа: 20.11.2019.

1.117 Staikos, T. End-of-life management of shoes and the role of biodegradable materials / T. Staikos, R. Heath, B. Haworth, S. Rahimifard // Proceedings of the 13th CIRP international conference on Life Cycle Engineering (LCE), Leuven, Belgium, 31 May – 2 June 2006 / Loughborough: Centre for Sustainable Manufacturing and Recycling Technologies (SMART). – Leuven, Belgium, 2006. – P. 497–502.

1.118 Lee, M. J. An air-based automated material recycling system for post-consumer footwear products / M. J. Lee, S. Rahimifard // Resources, Conservation and Recycling. – 2012. – Vol. 69. – P. 90–99.

1.119 Rahimifard, S., Staikos, T., Coates, G. Recycling of Footwear Products [Электронный ресурс]: Centre for Sustainable Manufacturing and Reuse/Recycling Technologies (SMART), Loughborough University. – Режим доступа: https://www.centreforsmart.co.uk/system/downloads/-attachments/000/000/002/original/Footwear_recycling-_position_paper.pdf. – Дата доступа: 20.11.2019.

1.120 Клинков, А. С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов : учеб. пособие / А. С. Клинков, П. С. Беляев, М. В. Соколов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.

1.121 Базунова, М. В. Способы утилизации отходов полимеров / М. В. Базунова, Ю. А. Прочухан // Вестник Башкир. ун-та. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 875–885.

1.122 Бауман, К. Материалы будущего: перспективные материалы для народного хозяйства / К. Бауман [и др.]; пер. с нем. А. Г. Екимова, Н. А. Катуркина, В. В. Михайлова, под ред. В. Н. Красовского. – Ленинград : Химия, 1985. – 240 с.

1.123 Основные направления переработки полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ekoprozess.ru/2015/04/18/-основные-направления-переработки-полимеров>. – Дата доступа: 06.12.2019.

1.124 Снежков, В. В. Полимерные отходы – в готовые изделия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=1266. – Дата доступа: 06.12.2019.

1.125 Тимофеев, Г. П. Экологически перспективные процессы термической переработки отходов полимерной природы / Г. П. Тимофеев, С. П. Ефимов // Изв. Юго-Западн. гос. ун-та. Серия: Техника и технологии. – 2018. – Т. 8, № 4 (29). – С. 54–63.

1.126 ГОСТ Р 54533-2011. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Руководящие принципы и методы утилизации полимерных отходов. – Введ. 01.01.2013. – Москва : Стандартинформ, 2013. – 14 с.

1.127 Романов, Д. А. Вторичные полиолы на основе отходов литевых полиуретанов : дис. на соискание канд. хим. наук : 02.00.06 / И. Н. Бакирова. – Казань, 1999. – 101 л.

1.128 Бакирова, И. Н. Получение, свойства и применение продуктов химической деструкции сетчатых полиуретанов : дис. на соискание д-ра хим. наук : 02.00.06 / И. Н. Бакирова. – Казань, 2004. – 335 л.

1.129 Вельгош, З. Рециклинг бытовых отходов пластмасс и резины в Польше / З. Вельгош, Й. Полачек, С. Маховска // Пласт. массы. – 1998. – № 1. – С. 41–43.

1.130 Management of Plastic Wastes / J. Aguado, D. P. Serrano, J. H. Clark // Feedstock Recycling of Plastic Wastes : monographs / J. Aguado, D. P. Serrano. – Cambridge, UK, 1999. – P. 16–18.

1.131 Zia, K. M. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review / K. M. Zia, H. N. Bhatti, I. A. Bhatti // Reactive & Functional Polymers. – 2007. – Vol. 67. – P. 675–692.

1.132 Mir Mohammad Alavi Nikje Brief Review of the Methods of Recycling of Polyurethane Foam Wastes / Mir Mohammad Alavi Nikje // Recycling of Polyurethane Wastes / Mir Mohammad Alavi Nikje. – Shrewsbury, Shropshire, 2016. – P. 13–44.

1.133 Zevenhoven, R. Processing of polyurethane waste / R. Zevenhoven // Treatment and disposal of polyurethane wastes: options for recovery and recycling : Final report for study funded / Helsinki University of Technology. Energy Engineering and Environmental Protection. – Espoo, 2004. – P. 24–40.

1.134 Radyuk, A. Environmental approach to recycling of shoe polyurethanes / A. Radyuk // Education and science in the XXI century: Articles of the International Scientific and Practical Conference, Vitebsk, 14 November 2019 / EI “VSTU”; rev. A. Vankevich, D. Ryklin, O. Sovetnikova. – Vitebsk, 2019. – P. 41–44.

1.135 Балакин, В. М. Химические методы утилизации полиуретанов (обзор) / В. М. Балакин, Д. Ш. Гарифуллин // Пластические массы. – 2011. – № 10. – С. 50–56.

1.136 Утилизация и вторичная переработка отходов производства полиуретанов / Т. В. Горбань [и др.] // Пласт. массы. – 2001. – № 4. – С. 39–40.

1.137 Гордон, Грэфф. Переработка полиуретана: «замкнуть круг» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=786. – Дата доступа: 06.12.2019.

1.138 Способ переработки отходов производства микроячеистых полиуретановых подошв: патент SU 1549972 / Ю. Л. Морозов, Ю. М. Альтер, А. П. Ткачук, В. П. Ульянов [и др.]. – Оpubл. 15.03.90.

1.139 Переработка отходов в производстве обуви методом жидкого формования / Ю. Л. Морозов [и др.] // Каучук и резина. – 1988. – № 1. – С. 25–26.

1.140 Кирьянов, Г. Л. Регенерация отходов производства полиуретановых изделий / Г. Л. Кирьянов, В. С. Еремеев, Н. К. Барамбойм. – М. : ЦНИИТЭИЛегпром, 1985. – 28 с.

1.141 Регенерация отходов производства полиуретановых подошв / В. Ф. Панов [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 1985. – № 5. – С. 26–27.

1.142 Получение микроячеистых полиуретановых подошв с использованием отходов производства / В. П. Ульянов [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 1987. – № 10. – С. 20–22.

1.143 Еремеев, В. С. Реология полиольного компонента, содержащего механодиспергированные отходы полиуретана / В. С. Еремеев, Н. К. Барамбойм, Г. Л. Кирьянов // Кожевенно-обувная промышленность. – 1985. – № 7. – С. 44–45.

1.144 Еремеев, В. С. Реология изоцианатного компонента, содержащего механодиспергированные отходы полиуретана / В. С. Еремеев, Н. К. Барамбойм, Г. Л. Кирьянов // Кожевенно-обувная промышленность. – 1986. – № 6. – С. 37–39.

ГЛАВА 2

МАТЕРИАЛЫ И ПОДОШВЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ИЗ ОТХОДОВ ИСКУССТВЕННЫХ КОЖ

Одним из перспективных направлений расширения ассортимента и снижения себестоимости обуви является использование материалов на основе отходов производства. Это позволяет получить определенный экономический эффект за счет увеличения выпуска продукции при неизменном размере сырьевой базы и частичное решение экологической проблемы.

Актуальность и практическая значимость вопроса расширения ассортимента материалов для низа обуви путем переработки искусственных кож (ИК) и получение на их основе вторичных композиционных материалов в настоящее время усиливается в связи с широким использованием ИК в кожевенно-обувной промышленности, а также возрастающими требованиями потребителей к стоимостным показателям производимой продукции.

Следует отметить, что объем образующихся отходов ИК на территории Республики Беларусь увеличивается в связи с дефицитом натурального кожевенного сырья. Значительную долю из этих отходов составляют ИК с поливинилхлоридным покрытием.

Новизна и актуальность работы обусловлены тем, что исследования по переработке отходов ИК с целью получения подошвенных материалов практически не встречаются в публикациях последних 20 лет.

2.1 Состояние вопроса расширения ассортимента материалов для низа обуви

Одним из основных факторов, определяющим и формирующим свойства и ассортимент обуви являются исходные материалы [2.1, 2.2]. Основными поставщиками сырья и материалов для низа обуви на предприятиях г. Витебска являются фирмы из Польши, Турции, Китая, Украины, России, Германии и Италии. Среди отечественных производителей подошв и каблучков известны «Пластан» (г. Минск), «Евротехнология» (г. Витебск), «Новый век» (г. Витебск).

Широкий ассортимент материалов, применяемых для производства деталей низа обуви, требует их четкой классификации по существенным признакам. На рисунке 2.1 приведена классификация материалов для низа обуви по виду изготавливаемой детали и исходным веществам [2.3, 2.4, 2.5].

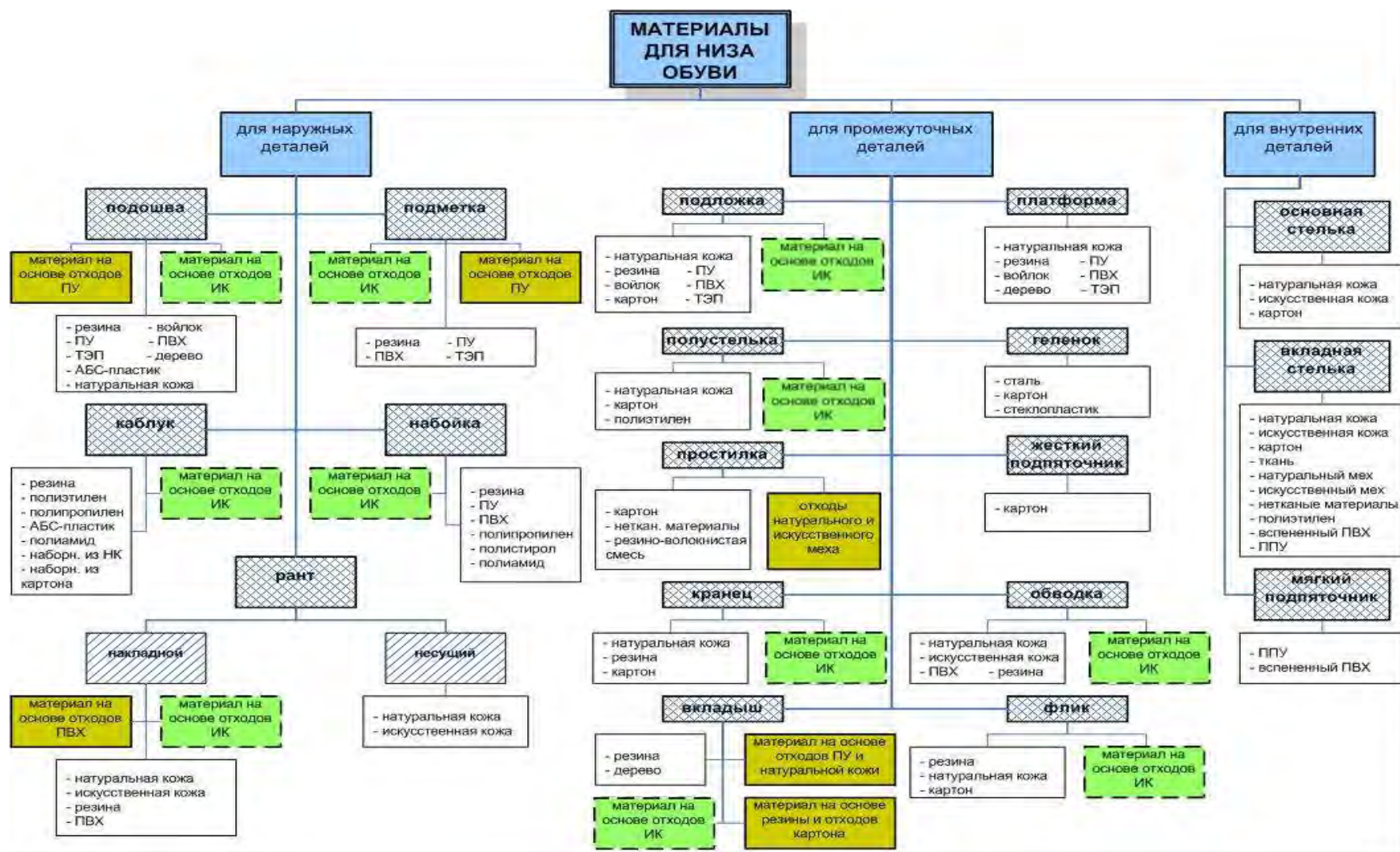


Рисунок 2.1 – Классификация материалов для низа обуви

Данная классификация приведена для материалов, которые имеют в настоящее время промышленное применение при производстве обуви. Среди промежуточных деталей низа обуви в предлагаемой классификации выделена такая деталь, как вкладыш, которая отсутствует в работах [2.3, 2.4, 2.5]. Вкладыш размещается в каблучной части обуви и его применение позволяет экономить материал, используемый при изготовлении низа обуви и улучшать условия литья, вызванное равномерным распределением материала по объему литьевой формы.

На указанном рисунке приняты следующие сокращения: ПУ – полиуретан, ПВХ – поливинилхлорид, ТЭП – термоэластопласт, ИК – искусственная кожа с ПВХ покрытием, НК – натуральная кожа, ППУ – пенополиуретан. Автор не претендует на полноту изложения используемых материалов для деталей низа обуви в связи с постоянным расширением ассортимента.

Основными источниками для производства деталей низа обуви (подошв, каблучков, стелек и др.) являются продукты нефтехимической, текстильной промышленности, сельского хозяйства и других отраслей. В настоящее время в связи с дефицитом и высокой стоимостью натурального сырья для производства деталей обуви, с необходимостью постоянного обновления ассортимента изготавливаемой продукции, возникает проблема поиска альтернативных сырьевых источников для кожевенно-обувной промышленности.

В обувной промышленности можно выделить следующие основные направления формирования ассортимента материалов для низа обуви – это модификация материалов, варьирование рецептуры исходных компонентов материала и использование отходов производства для изготовления новых материалов. Последнее направление является наиболее перспективным, так как позволяет сократить постоянно растущий объем отходов, обеспечить экономические выгоды за счет увеличения масштабов производства при неизменном размере сырьевой базы.

Основными направлениями совершенствования ассортимента обувных резин являются повышение прочности, сопротивления истиранию и старению, сопротивления многократному изгибу; снижение неравномерности свойств резиновых пористых пластин по площади; улучшение внешнего вида и расширение ассортимента формованных подошв [2.6]. Одним из основных путей повышения эксплуатационных свойств подошвенных резин является применение различных полимеров (стереорегулярных полибутадиеновых каучуков, бутадиеннитрильных каучуков и др.), придающих подошвенным материалам необходимый комплекс свойств [2.7].

В качестве материала для низа обуви широкое распространение получили резины (на основе бутадиенстирольного каучука) пористой структуры с замкнутыми порами. Такие подошвенные материалы обла-

дают легкостью, низкой теплопроводностью, высокой износостойкостью и, кроме того, придают обуви комфортность при эксплуатации, особенно в зимний, осенний и весенний периоды времени. С уменьшением плотности подошвенных резин пористой структуры наряду с улучшением комфортности обуви при носке значительно снижается их износостойкость, что требует проведения работ в области повышения этого показателя. Одним из путей повышения износостойкости подошвенных резин без увеличения ее плотности является введение в их рецептуру каучука СКД (синтетический каучук дивинилстирольный) [2.7].

Разработаны трехслойные резиновые пластины для низа утепленной зимней обуви. Внутренний слой подошвы состоит из пористой резины низкой плотности, а наружные слои – из более плотной резины. Такая структура подошв обеспечивает высокую износостойчивость при малой массе и хорошие теплозащитные свойства [2.8].

За рубежом разработан подошвенный материал, представляющий собой смесь ПВХ и ПУ. В зависимости от соотношения компонентов в смеси меняются и ее свойства. Так, с увеличением в смеси содержания ПУ эксплуатационные свойства материала улучшаются. Оптимальной по технологическим свойствам и себестоимости считается смесь, содержащая 25 % ПУ и 75 % ПВХ. Из таких материалов изготавливают пористые подошвы плотностью 0,75–0,85 г/см³ [2.9].

Термоэластопласты (ТЭП) обладают почти всеми свойствами вулканизированных каучуков (высокой упругостью, прочностью на разрыв, относительным удлинением, сопротивлением истиранию), но не требуют вулканизации. Термоэластопласты представляют большой интерес для производства деталей низа обуви, что связано с простотой их переработки на литьевых машинах [2.7]. От термопластов ТЭП отличаются низкими остаточными удлинениями, высоким сопротивлением истиранию, высоким коэффициентом трения. Наиболее широкое применение имеют дивинилстирольные ТЭП – ДСТ-30, ДСТ-50, ДСТ-75. Их применяют для производства пористых формованных подошв. С целью улучшения технологических свойств, снижения стоимости и улучшения физико-механических свойств в ТЭП вводят добавки: мягчители (вазелиновое масло, масло ПН-6), наполнители (полистирол, мел, каолин), порообразователи (ЧХЗ-21, фреон), стабилизаторы, красители и т.п. [2.8].

Композиционные материалы на основе эластомера (тройного этиленпропиленового каучука) и термопласта (полипропилена), полученные методом «динамической» вулканизации, помимо высоких значений эластичности и амортизации обладают уникальной для резин характеристикой – термопластичностью. Эти материалы, названные «динамическими» термоэластопластами (ДТЭП), способны многократно перерабатываться с сохранением исходных значений физико-механических характеристик. Исследование теплофизических свойств полимерных

подошвенных композиций, полученных методом «динамической» вулканизации на основе полиолефиновых полимеров, позволяет охарактеризовать их как материалы с высокой морозостойкостью (до -32°C) и теплостойкостью (до $+120^{\circ}\text{C}$) [2.10].

В результате развития нефтехимической промышленности появились разнообразные синтетические продукты, среди которых особое внимание привлекают ПУ. Вспененные полиуретановые эластомеры широко используются в различных отраслях промышленности и, в частности, обувной. Легкость, эластичность, закрытая ячеистая структура, низкая водопроницаемость таких материалов представляет значительный интерес при использовании их в качестве основы для низа обуви [2.7]. В Западной Европе широкое распространение в качестве подошвенного материала получил ПУ материал на основе простых полиэфиров, исключением является Италия. Для обуви высокого качества предпочтение отдается двухслойным и двухцветным подошвам из ПУ на основе сложных полиэфиров, представляющим оптимальное решение в отношении прочности и устойчивости к скольжению. При варьировании компонентов рецептуры можно получить материалы на основе ПУ различной плотности [2.11].

В последнее время широкое применение нашла технология изготовления двухкомпонентных подошв, состоящих из ходового и неходового слоев, соединенных (путем склеивания, литья, сварки и т.п.) между собой и при этом выполненных соответственно из монолитного и пористого полимеров. Учитывая полученные результаты, ходовой слой подошвы, который непосредственно воспринимает влияние пониженных температур, целесообразно изготавливать из монолитных ТЭП или резины, а неходовой – из полиэфируретана средней плотностью $0,25\text{--}0,55\text{ г/см}^3$, обладающего низкой теплопроводностью и хорошими амортизационными свойствами [2.12].

На СЗАО «Отико» в производстве обуви применяются двухслойные (двухцветные) подошвы из полиуретана двух плотностей – термополиуретан и полиуретан. Однослойная ПУ подошва имеет хорошие теплоизоляционные свойства, создает комфорт и малую утомляемость стопы. Подошвы из двухслойного ПУ отличаются высокой износостойкостью, прочностью и хорошей сцепляемостью с грунтом, что также достигается подбором соответствующей формы и рисунка подошвы. Промежуточный слой, прилегающий к стопе, характеризуется, прежде всего, высокой эластичностью и амортизирующей способностью, низкой плотностью, что обеспечивает легкость и комфорт обуви. Двухцветное исполнение подошвы делает обувь более привлекательной, характеризуется современным дизайном [2.13].

На сегодняшний день имеются разработки в области расширения ассортимента материалов для низа обуви за счет переработки отходов

кожевенно-обувной промышленности. Так, например, известна композиция на основе каучука (БС-К 1500) с наполнением отходами стелечного картона, которая используется для изготовления вкладыша, применяемого в обуви метода горячей вулканизации [2.14]. Наполнение резиновой смеси отходами стелечного картона приводит к повышению твердости и плотности композиции, и одновременному снижению прочностных характеристик. Поэтому при производстве вкладыша необходимо определить оптимальное содержание наполнителя. Композиция на основе каучука с наполнением отходами стелечного картона для изготовления вкладыша применяется на ОАО «Лидская обувная фабрика».

Для производства вкладыша могут быть использованы в качестве связующих компонентов отходы подошвенных материалов, а в качестве наполнителя – отходы кожи, картона или тканых и нетканых материалов, а также резиновой крошки при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- связующее 40-90;
- наполнитель 10-60 [2.15].

Простота технологического процесса, несложное в изготовлении оборудование обеспечили производство вкладыша на низ обуви на трех обувных предприятиях г. Витебска – ОАО «Красный Октябрь», СООО «Белвест», холдинг «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко», осуществляющих выпуск обуви с пенополиуретановыми подошвами.

В работе [2.16] предложена композиция для промежуточных деталей низа обуви (протилки, подложки, платформы), включающая волокнистый наполнитель и полимерное связующее. В качестве волокнистого наполнителя использованы отходы натурального меха, а в качестве полимерного связующего – отходы аппретирующего состава коврового производства при следующем соотношении компонентов, мас. %:

- измельченные отходы натурального меха 65-85;
- отходы аппретирующего состава коврового производства 35-15.

При этом отходы аппретирующего состава коврового производства содержат, мас. %:

- латекс БСК-70/2 47;
- мел 32;
- костный клей 1,9;
- вода 19,1.

Изготовление протилочного материала состоит из следующих этапов: измельчение отходов меха, смешивание с полимерным связующим, прессование, сушка. Смешивание измельченных отходов меха и отходов аппретирующего состава осуществляется в лопастном лабораторном смесителе в течение 5–6 мин. После этого композиция выгружается в пресс-форму и подвергается прессованию при давлении 2,0–6,0

МПа в течение 1–5 мин. Прессование композиции необходимо для придания формы, обеспечения одинаковой толщины и может осуществляться на прессовом или валковом оборудовании. Далее полученные пластины помещаются в сушильный шкаф, где выдерживаются в течение 12 часов при температуре 45–50 °С.

Известна разработка по использованию отходов обувных ИК с ПВХ или полиэфируретановым покрытием для изготовления вкладыша методом экструзии [2.17]. Вкладыш выполнен из отходов ИК и отходов обувного производства (натуральной кожи, текстильных материалов, картона), взятых в следующем соотношении, мас. %:

- отходы искусственных кож не менее 60;
- отходы обувного производства не более 40.

Ограничение в 40 мас. % отходов обувного производства связано со снижением прочностных характеристик получаемого материала.

На ОАО «Красный Октябрь» (г. Витебск) ранее использовалась технология переработки отходов пенополиуретанов для изготовления подошв домашней обуви. Внедрение данной технологии в цехе ширпотреба позволило не только полностью перерабатывать все образующиеся на предприятии отходы пенополиуретана, но и обеспечивать цех подошвенным материалом, ранее закупавшимся в России [2.18].

В лабораторных условиях УкрНИИКПа проведены работы по модификации вторичного полиуретанового сырья с целью увеличения твердости набоечного материала при сохранении его прочностных характеристик и высокой износостойкости. Использованы полимерные добавки (АБС-пластик, полиамид низкоплавкий) 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. ПУ отходов. Композиции были получены гомогенизацией ингредиентов смеси на лабораторных вальцах при температуре 120–130 °С в течение 0,5 ч. По результатам проведенных исследований было установлено, что при создании материала для набоек на основе вторичного ПУ с оптимальными эксплуатационными характеристиками необходимо использование полиамидов или наполнителей с активной развитой поверхностью [2.19].

В результате промышленного внедрения на Киевском заводе «Полимер» используются материалы ДИ-60 для литья набоек на основе вторичных пенополиуретанов в смеси с отходами сополимера винилхлорида и винилацетата.

Имеется опыт на предприятии ООО «Славутич» (г. Бобруйск) по расширению ассортимента материалов для набоечных пластин, профилактики, а также подошв за счет переработки отходов пенополиуретанов. Повышенная стойкость получаемого материала к большинству ор-

ганических растворителей позволяет использовать обувь, изготавливаемую с применением отлитых подошв, в отраслях химической промышленности [2.18].

В работе [2.20] предложена композиция для производства подошвенных пластин, набоек, стелек. В состав такой композиции входят отходы пенополиуретана и отходы картона в количестве 3–30 мас. %.

В течение нескольких лет во многих странах низ обуви (подошву) изготавливают из полиуретана. Обычно около 5–6 % всего затраченного на производство подошв полиуретана уходит в отходы: некачественные подошвы, потери при переработке на технологическом оборудовании, выпрессовка. В работе [2.21] предложено из отходов ПУ получать регенерат Kombi-PUR, который можно использовать без каких-либо модифицирующих добавок для изготовления подошв и подметок для спортивной обуви, а также фликов для наборных каблучков.

Немецкая фирма «REGRA RECYCLING» предлагает свой вариант промышленной переработки отходов полиуретана с последующим использованием продукта рециклинга в обувном производстве в качестве вкладыша. Переработка заключается в двухстадийном измельчении отходов при литье подошв до частиц определенного размера, их смешивании с исходными компонентами пенополиуретановой композиции и формировании необходимых изделий, преимущественно листовой формы. В результате получается износостойкий, теплоизоляционный материал с плотностью 0,35–0,45 г/см³ [2.18].

В результате исследований в 1980-х годах во ВНИИПИК, МГАЛП, УкрНИИКП, на Киевском заводе искусственных кож «Вулкан» было разработано несколько способов переработки отходов полиуретановых подошв в детали низа обуви (формованные каблучки, подошвы, набойки). Так, например, был разработан способ переработки отходов методом прессования с охлаждением, включающий следующие стадии: подготовка полиуретановых отходов; термопластикация и смешение отходов; листование смеси; каландрирование и подготовка заготовок для прессования; прессование изделий; обрезка выпрессовки, сортировка и упаковка готовой продукции [2.22].

Известна композиция для обувных подошв, содержащая термопласт, полимер, пластификатор и пигмент [2.23]. В качестве полимера используют отходы полиуретана, образующиеся при производстве обуви. Соотношение компонентов в композиции следующее, мас. %:

- | | |
|--|--------|
| – термопласт (ДСТ-75) | 75-90; |
| – отходы полиуретана | 5-20; |
| – пластификатор (масло индустриальное) | 3-5; |
| – пигмент (оксид цинка, перетертый с вазелиновым маслом) | 1-4. |

Композиция получена путем дробления твердых компонентов (термопласта и отходов полиуретана), перемешивания этих компонен-

тов с последующим добавлением в смесь пластификатора и пигмента. Литье подошв осуществляется на шнековой литьевой машине. Использование предложенного изобретения позволяет снизить себестоимость обувных подошв за счет уменьшения материалоемкости.

На предприятиях холдинга «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко» осуществляют изготовление материалов для набоек и профилактики из отходов полиуретана методом литья на термопластавтоматах [2.22].

В Бельгии разработана технология и оборудование для изготовления нового подошвенного материала «солекс» на основе отходов хромовой кожи. Материал обладает хорошей устойчивостью к истиранию и водоотталкивающими свойствами. Выпускаются подошвы из кожевенных отходов и ПВХ методом литья [2.24].

Проведенный анализ по переработке отходов на обувных предприятиях города Витебска показал, что из всего объема образующихся отходов практически половина (500–600 тонн в год) вообще никак не утилизируется и складывается на предприятиях или вывозится на городской полигон ТБО, создавая существенную нагрузку на экологическую обстановку города [2.25]. Предприятия в свою очередь несут еще и экономические потери, связанные с размещением отходов. Однако зачастую предприятию проще вывозить отходы на полигон и платить за это средства из фонда прибыли, чем заниматься их утилизацией. Между тем затраты на внедрение технологии переработки полимерных отходов (обувные колодки, катушки, ящики, некондиционные каблуки и др.), как показывает практика, окупаются в течение 6-9 месяцев, что обусловлено высокой стоимостью полимерного сырья. На обувных предприятиях города Витебска общее количество полимерных отходов составляет 40 т в год. Потенциально – это объем полимерных материалов, пригодных (после соответствующей регенерации) к вторичному использованию для изготовления различных изделий [2.26].

Особую актуальность приобретает вопрос рециклинга отходов ИК, которые не подлежат захоронению на полигоне ТБО из-за наличия незлагающихся компонентов. Данные виды отходов на территории г. Витебска составляют около 3–6 % от общего объема образующихся отходов обувного производства [2.25]. Кроме этого, следует отметить неуклонный рост использования ИК для изготовления верхней одежды и кожгалантерейных изделий, что связано не только с восполнением дефицита натурального сырья (прежде всего натуральных кож), но и невысокой стоимостью, а также необходимыми специфическими свойствами (устойчивостью к различным атмосферным воздействиям, светостойкостью, водонепроницаемостью и др.) [2.27–2.30].

Для организации современного обувного производства необходимы материалы различной природы и назначения. В обувной промыш-

ленности доля сырья и материалов в себестоимости продукции составляет примерно 75–93 % [2.31]. Поэтому использование отходов собственного производства в качестве вторичного сырья для изготовления различных видов продукции является перспективным направлением развития кожевенно-обувной промышленности. Еще одним фактором, определяющим целесообразность переработки отходов на обувном предприятии, должен стать ассортимент материалов, получаемых из отходов с заданными потребительскими свойствами.

Таким образом, проведенный анализ законодательных актов, патентных источников, научно-технической литературы показывает, что в настоящее время одной из существенных проблем обувного производства является вопрос переработки отходов ИК, не подлежащих захоронению на полигонах ТБО из-за наличия в них неразлагающихся компонентов. В связи с этим возникает необходимость в актуализации работ по расширению ассортимента материалов для низа обуви на основе отходов ИК, которые создают существенную экологическую нагрузку, связанную с их размещением и утилизацией. Решение поставленной задачи позволит, с одной стороны, сократить объемы образующихся отходов, с другой – сократить валютные средства на закупку сырья для изготовления подошвенных материалов, снизить себестоимость изготавливаемой продукции.

2.2 Переработка отходов искусственных кож с ПВХ покрытием методом литья под давлением

Для потребителя немаловажное значение, помимо качества, имеет стоимость изготавливаемой продукции. Одним из основных факторов снижения себестоимости изготавливаемых вторичных композиционных материалов является разработка рационального метода переработки отходов искусственных кож путем сокращения материальных и энергетических затрат на рециклинг отходов. При анализе работ по переработке отходов искусственных кож [2.32–2.38] было установлено, что наиболее приемлемым, с экономической точки зрения, является термомеханический способ. Для осуществления термомеханического способа использовали метод литья под давлением и метод прокатки.

Переработку отходов искусственных кож с ПВХ покрытием методом литья под давлением выполняли согласно технологической схеме, которая представлена на рисунке 2.2 [2.39].

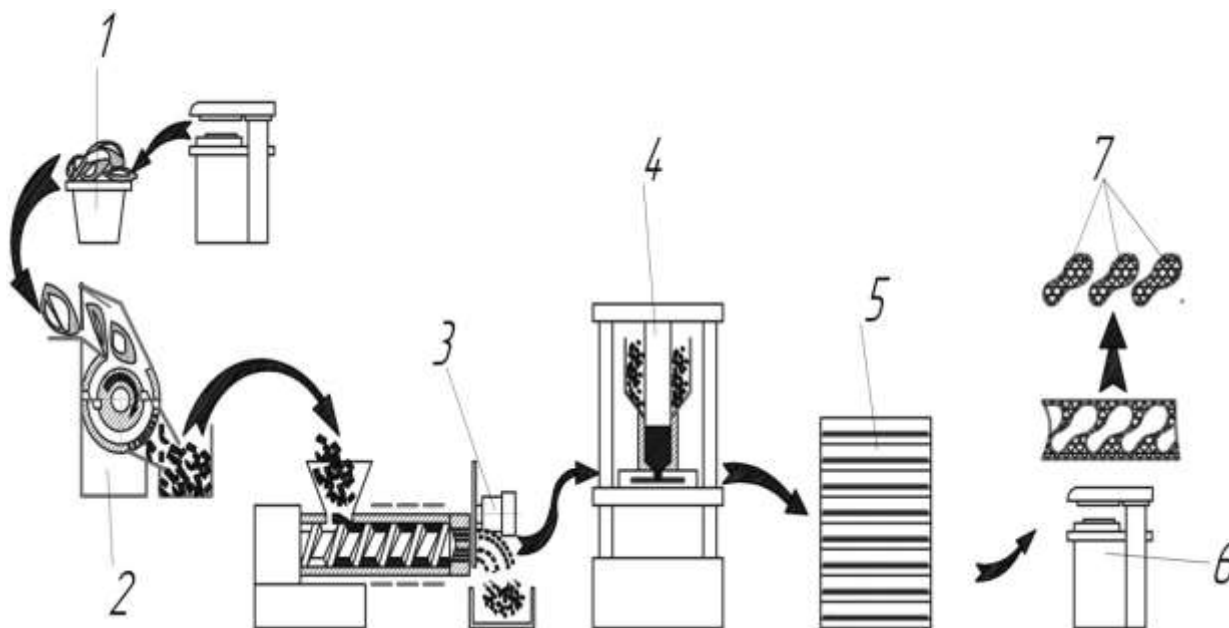


Рисунок 2.2 – Технологическая схема переработки отходов искусственных кож методом литья под давлением:

- 1 – сбор отходов; 2 – измельчение; 3 – грануляция; 4 – литье под давлением;
5 – вылеживание материала (стабилизация свойств); 6 – вырубание;
7 – окончательное изделие

Для переработки отходов искусственных кож методом литья под давлением было использовано следующее оборудование: роторно-ножевая дробилка (ИПР-150), гранулятор шнекового типа (ЧП-45х25), шнековая литьевая машина (А 320 Н).

Измельчение отходов проводили на роторно-ножевой дробилке. Затем измельченные отходы были направлены на следующий этап переработки – этап гранулирования, который осуществляли на грануляторе шнекового типа. Полученные гранулы были переработаны на стандартном литьевом оборудовании так же, как и обычные термопласты. После стабилизации свойств изготовленных пластин в течение 24 часов производили вырубание подошв. Для получения окончательного изделия необходимо произвести обработку уреза подошв одним из следующих способов: фрезерования, окрашивания или наклеивания по периметру декоративного ранта.

В соответствии с описанной выше технологической схемой были получены пластины композиционных материалов из отходов искусственных кож с ПВХ покрытием [2.40–2.43] при следующих технологических режимах:

- этап гранулирования: 1 зона – 115 °С, 2 зона – 120 °С, 3 зона – 125 °С, 4 зона – 130 °С; скорость воздуха – 20 м/с;
- этап литья: время впрыска – 2–4 с, время выдержки прессформы – 5–6 с, давление на пуансон – 0,7–1,0 МПа, такт литья – 15–18 с.

2.3 Переработка отходов искусственных кож с ПВХ покрытием методом прокатки

Технологическая схема переработки отходов искусственных кож с ПВХ покрытием методом прокатки представлена на рисунке 2.3. Для переработки отходов искусственных кож было использовано следующее оборудование: роторно-ножевая дробилка (ИПР-150), экспериментальный экструдер шнекового типа (ЭШП-45). Отличительной особенностью метода прокатки от метода литья под давлением является совмещение процесса термопластикации смеси с формообразованием. Оптимальной конструкцией оборудования для термопластичного формообразования является, как показывает практика применения [2.44], шнековый экструдер с механизмом прокатки, позволяющий совместить процессы термопластикации смеси с формообразованием. Оборудование такого типа является специализированным, однако, в силу конструктивной простоты, может быть изготовлено в условиях ремонтно-механического цеха любого обувного предприятия.

Для получения вторичных композиционных материалов методом прокатки было использовано экспериментальное оборудование, изготовленное в УО «ВГТУ», внешний вид которого представлен на рисунке 2.4.

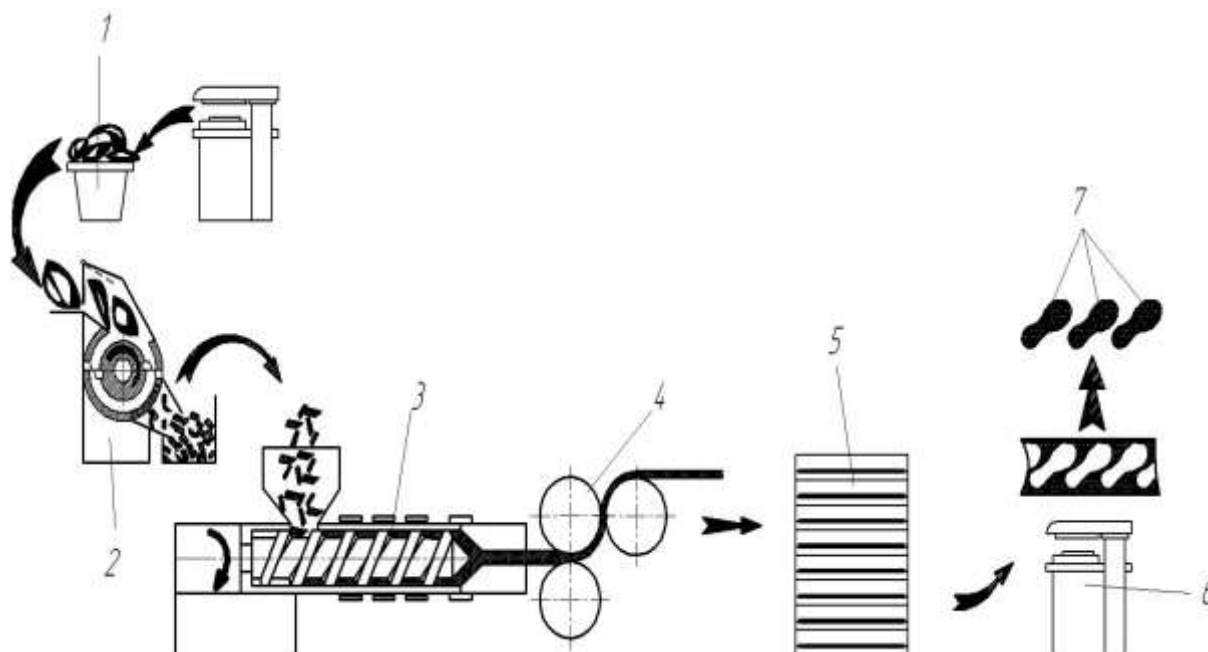


Рисунок 2.3 – Технологическая схема переработки отходов искусственных кож методом прокатки:

1 – сбор отходов; 2 – измельчение; 3 – экструзия; 4 – прокатка; 5 – вылеживание материала (стабилизация свойств); 6 – вырубание; 7 – окончательное изделие



Рисунок 2.4 – Внешний вид экспериментального экструдера

Особенностью переработки на таком типе оборудования является возможность получения пластин вторичного композиционного материала из измельченных на дробилке отходов искусственных кож. Благодаря наличию в загрузочном бункере ворошителя, заканчивающегося лопастью, подача материала в межвитковое пространство шнека происходит беспрепятственно. Большая длина шнека в сочетании с уменьшающейся глубиной канавки позволяет достичь высокой степени гомогенизации смеси в течение одной переработки материала. Пройдя через три зоны нагрева, пластифицированный и гомогенизированный материал попадает в щелевую матрицу, приобретая форму длинномерной пластины, которая попадает, в свою очередь, в межвалковый зазор гладильных валков, где и формируется окончательно. Далее полученные пластины вылеживаются для стабилизации физико-механических свойств в течение 24 часов. Используемый для переработки отходов искусственных кож экспериментальный экструдер не имеет принципиальных отличий от существующих экструзионных установок.

Замена метода литья под давлением на метод прокатки позволяет сократить расходы на приобретение оборудования и уменьшить количество обслуживающих рабочих с 3 человек до 2, что является решающим фактором при выборе способа рециклинга отходов производства.

Средняя температура экструзии отходов искусственных кож с ПВХ покрытием по разработанной технологии составляет 125 °С. Указанная температура не достигает температуры плавления ПВХ (150–220 °С) и температуры деструкции (170 °С) и обеспечивает перевод измельченных отходов в вязко-текучее состояние, необходимое для дальнейшей переработки [2.45, 2.46]. Выбор средней температуры экструзии

отходов искусственных кож, соответствующий 125 °С, связан в первую очередь со снижением концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны и с экономией электроэнергии.

Технологические режимы получения вторичных композиционных материалов методом прокатки:

- температура по зонам нагрева: 1 зона – 120 °С, 2 зона – 125 °С, 3 зона – 125 °С, 4 зона – 130 °С;

- диапазон скорости вращения шнека 90–120 об/мин;

- давление на валках 70 кг/см².

На разработанном в соавторстве с конструкторским коллективом оборудовании (ЭШ-45) на основании технологической схемы переработки отходов искусственной кожи, представленной на рисунке 2.5 [2.47–2.49], были получены вторичные композиционные материалы.

Принципиальным отличием технологической схемы, представленной на рисунке 2.5, от схемы, представленной на рисунке 2.3, является возможность выполнения таких операций, как дробление и экструзия одной единицей оборудования, что позволяет сократить затраты на содержание оборудования, а также изменять степень диспергирования отходов при увеличении или уменьшении количества ножей на режущем барабане, что в свою очередь позволяет варьировать показатели качества вторичных композиционных материалов за счет изменения длины волокон основы искусственной кожи [2.50].

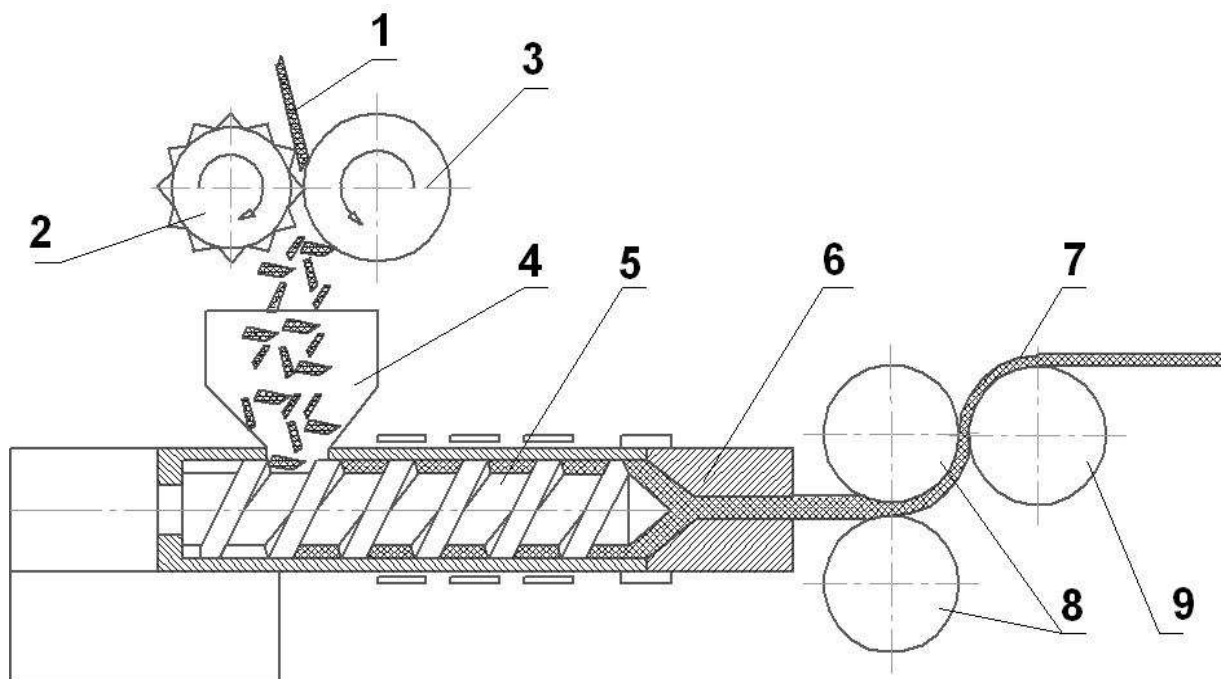


Рисунок 2.5 – Технологическая схема переработки отходов ИК:

1 – отходы ИК; 2 – режущий барабан; 3 – прижимной валок; 4 – загрузочный бункер;
5 – витки шнека; 6 – формообразующая фильера; 7 – материал; 8 – валки;
9 – направляющий валок

В соответствии с технологической схемой переработки отходов ИК, представленной на рисунке 2.5, был разработан комплект оборудования и получен патент на полезную модель. Сущность полезной модели заключается в том, что в экструдере для переработки отходов ИК, состоящем из привода вращения шнека, корпуса с нагревателями, загрузочного бункера, шнека с уменьшающейся глубиной канавки и фильеры, над загрузочным бункером установлен механизм резки, включающий приводной вал с ножами и прижимной вал, при этом привод вращения приводного вала кинематически связан с приводом вращения шнека. При этом, при длине шнека, равной шести диаметрам, длина зоны подачи равна двум диаметрам, а длина зоны пластикации – четырем диаметрам, шаг нарезки равен $\frac{1}{2}$ диаметра шнека, а глубина винтовой канавки уменьшается дискретно на витке, условно разделяющем зону подачи и пластикации, исходя из соотношения:

$$h_{з.пл.} = 0,5 \div 0,7 h_{з.п.}, \quad (2.1)$$

где $h_{з.пл.}$ и $h_{з.п.}$ – глубина винтовой канавки в зоне пластикации и зоне подачи, соответственно.

На рисунке 2.6 представлен общий вид экструдера для переработки отходов ИК.

Экструдер состоит из станины 1, на которой установлен привод вращения, состоящий из асинхронного электродвигателя 2, вариатора ременного типа 3 и цилиндрического редуктора 4, на тихоходном валу которого закреплен червяк червячного редуктора 5.

В тихоходном валу цилиндрического редуктора выполнено отверстие, в котором установлен шнек 6, расположенный в корпусе 7, закрепленном на цилиндрическом редукторе.

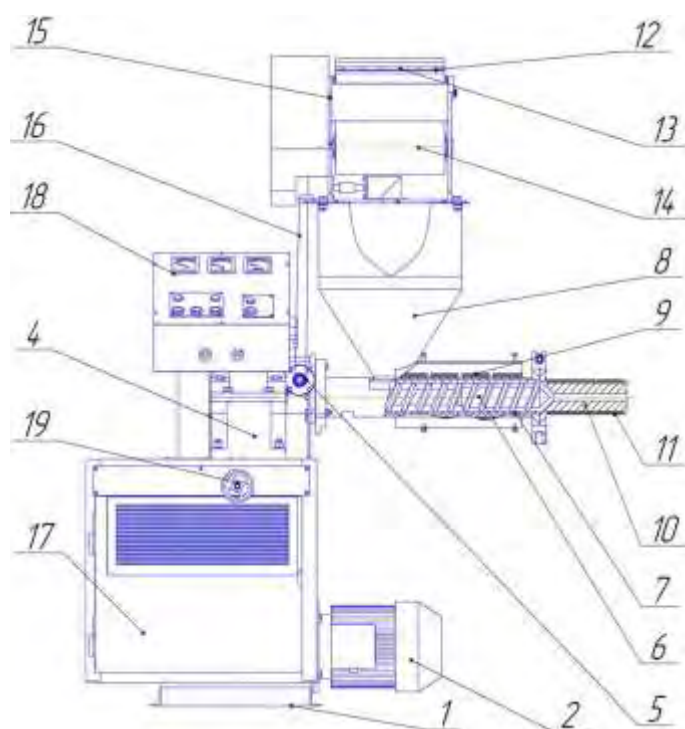
На корпусе последовательно размещены: в зоне загрузки – загрузочный бункер 8; в зоне подачи и пластикации – кольцевые нагреватели 9; на выходе – формообразующая фильера 10 с нагревателями 11.

В верхней части загрузочного бункера установлен механизм резки, состоящий из приводного вала 12, на котором закреплены расположенные по образующей плоские ножи 13 и прижимного гладкого вала 14.

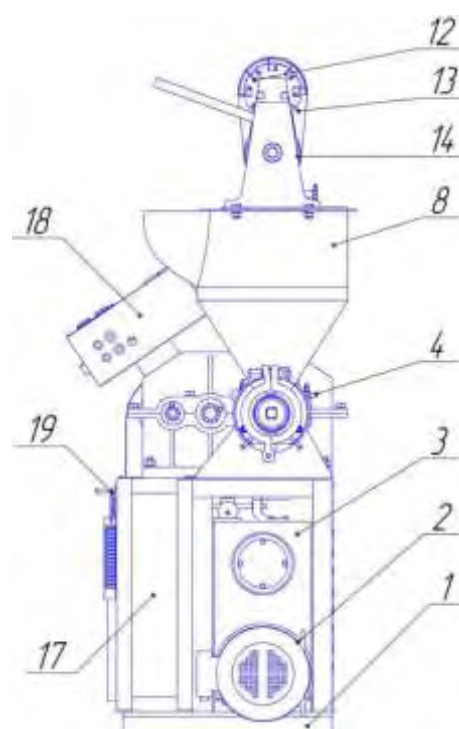
Вращение приводного вала обеспечивается посредством привода, включающего раздаточную коробку 15, которая посредством цепной передачи 16 связана с колесом червячного редуктора.

На станине с лицевой стороны экструдера установлен шкаф управления 17, в котором размещена необходимая пускорегулирующая аппаратура.

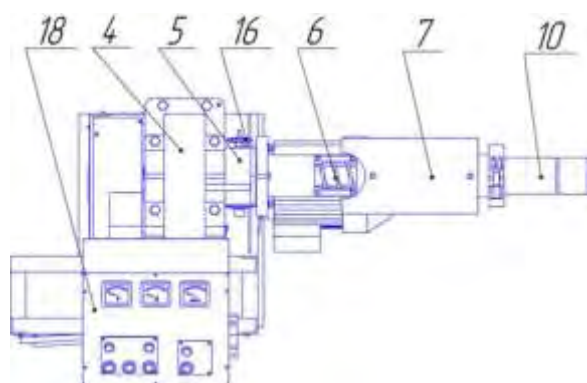
Над шкафом управления закреплен пульт управления 18, где на лицевой панели расположены терморегуляторы и кнопочные посты, с помощью которых производится управление работой экструдера.



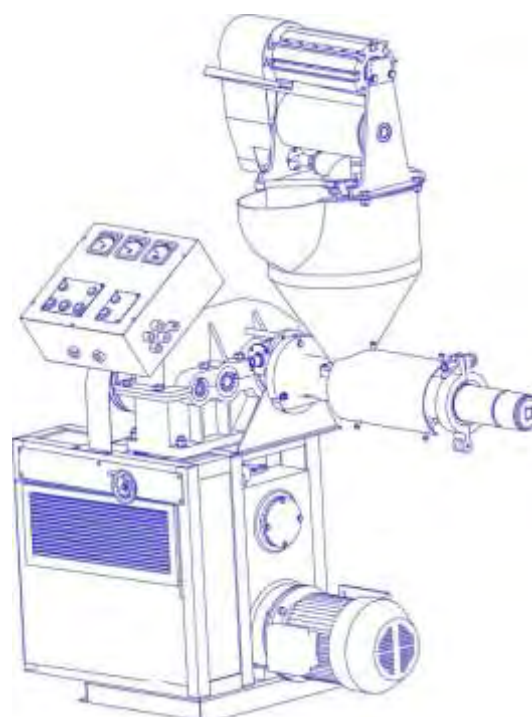
а) вид слева



б) вид спереди



в) вид сверху



г) общий вид

Рисунок 2.6 – Общий вид экструдера для переработки отходов искусственных кож

Над дверцей шкафа управления расположен маховик 19, посредством которого осуществляется регулирование скорости вращения ременного вариатора.

Работает экструдер для переработки отходов ИК следующим образом.

В результате предварительного нагрева, который осуществляют нагреватели 9 и 11, шнек 6, корпус 7 и фильера 10 приобретают температуру, необходимую для осуществления процесса термомеханического рециклинга. Включением электродвигателя 2 обеспечивается передача вращения вариатору ременного типа 3 и далее быстроходному валу цилиндрического редуктора 4.

В результате того, что на тихоходном валу цилиндрического редуктора закреплен червяк червячного редуктора 5 и шнек 6, последние также получают согласованное вращательное движение. От червячного колеса редуктора 5 через цепную передачу 16 вращение передается раздаточной коробке 15, от которой вращение получает приводной вал 12 и гладкий вал 14.

Отходы ИК, подаваемые в зазор, образованный поверхностью гладкого вала 14 и кромками ножей 13, закрепленных на приводном валу 12, перерезаются на полосы-ленты, ширина которых соответствует расстоянию между ножами. Далее, захватываясь витками вращающегося шнека 6, измельченные отходы транспортируются к формообразующей фильере 10. При нагреве, обеспечиваемого нагревателями 9, перемешивающих и диспергирующих процессов, происходящих при перемещении отходов по винтовому каналу шнека, осуществляется пластикация полимерного покрытия ИК и разволокнение ее основы.

В результате образуется вторичный композиционный материал, который в вязко-текучем состоянии продавливается через формообразующую фильеру, приобретая форму, соответствующую внутренней полости фильеры [2.50]. В дальнейшем получаемый материал может использоваться как в исходном виде, так и подвергаться дополнительной обработке.

2.4 Объекты исследования и их характеристика

Объектом исследования являются материалы, применяемые для низа обуви, в частности, для подошв. В настоящее время на обувных предприятиях широко используют пластины из ТЭП, ПУ, кожволон. Основными поставщиками данной продукции являются: «Полихимсервис», г. Минск; «Скортек», г. Санкт-Петербург; «Интеринвест», г. Рудня; «MSU Sp. Z.O.O», Польша, Италия и др. Исследование свойств при-

меняемых материалов для низа обуви необходимо для сравнения с получаемыми вторичными композиционными материалами, рекомендуемыми в качестве подошвенных.

Одной из основных характеристик подошвенных материалов является сопротивление истиранию. Предприятием СООО «Сан-Марко» было предоставлено шесть пар подошв для определения данного показателя, о чем составлен договор о содружестве. Характеристика исследуемых подошв приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика подошв, предоставленных СООО «Сан-Марко»

Обозначение подошв	Характеристика подошв
I	подошва ф. 448, ТЭП; изготовитель: «НПФ Мида» г. Запорожье (Украина); применяют на мужские полуботинки модели 2390
II	подошва ф. Sorolo, ТЭП; изготовитель: ООО НПЦ «Евротехнологии» (г. Витебск); применяют на мужские полуботинки моделей 2700, 2701, 2709
III	подошва ф. IBIZ, ТЭП; изготовитель: «MSU Sp. Z.O.O.» (Польша); применяют на мужские полуботинки модели 2384
IV	подошва ф. PRIMO, ТЭП; изготовитель «MSU Sp. Z.O.O.» (Польша); применяют на мужские полуботинки модели 2387
V	подошва ф. RE-70, релак; изготовитель: Италия; применяют на женские туфли моделей 1486, 1738, 1818, 1711, 1458, 1712, 1460
VI	подошва ф. BL-70, релак; изготовитель: Италия; применяют на женские туфли моделей 1725, 1739, 1820, 1464, 1459

Результаты исследования подошв приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Показатели качества подошв

Вид материала	Значения показателя						
	ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	N, усл. ед.	β , Дж/мм ³	N, килоциклы
ТЭП (I)	0,8	4,5	350	19	58	2,8	65
ТЭП (II)	0,8	5	340	20	60	2,7	70
ТЭП (III)	0,7	7	320	22	55	3	55
ТЭП (IV)	0,7	7	320	22	55	3	55
Релак (V)	1,2	8,5	270	12	94	4,3	110
Релак (VI)	1,2	9	280	12	94	4,3	120

ρ – плотность; f_p – условная прочность; ε_p – относительное удлинение при разрыве; Θ – остаточная деформация после разрыва; N – твердость по ТМ-2; β – сопротивление истиранию; N – сопротивление многократному изгибу

Представленные в таблице 2.2 значения показателей качества различных подошвенных материалов были использованы для сравнительного анализа с получаемыми вторичными композиционными материалами из отходов ИК с ПВХ покрытием.

Для проведения экспериментальных исследований были использованы отходы ИК с ПВХ покрытием, так как они имеют наибольший удельный вес (примерно 80–85 %) в общем объеме выпуска ИК [2.28, 2.32, 2.51].

При получении вторичных композиционных материалов были использованы отходы ИК с ПВХ покрытием на трикотажной и тканой основе, предоставленные ОАО «Галантэя» (г. Минск). Основные показатели качества ИК приведены в таблице 2.3.

Зачастую состав импортных материалов, поступающих на обувные и кожгалантерейные предприятия, неизвестен. Предприятия-изготовители предоставляют лишь физико-механические свойства материалов. Однако при переработке образующихся отходов возникает необходимость в изучении их состава для объяснения свойств получаемых вторичных композиционных материалов.

Таблица 2.3 – Показатели качества искусственных кож

Наименование показателя	Значение показателя	
	Вид материала	
	ИК (на тканой основе)	ИК (на трикотажной основе)
S, мм	0,8	0,9
P _p , Н, в направлении продольном поперечном	120	150
	100	120
l _p , % в направлении продольном поперечном	15	96
	30	108

S – толщина, P_p – разрывная нагрузка, l_p – удлинение при разрыве

С помощью качественного химического анализа было установлено, что основа подвергаемых переработке отходов ИК с ПВХ покрытием имеет следующий состав: трикотажная основа состоит из полиамидных волокон, а тканая – из хлопчатобумажных.

Первой группой объектов исследования являлись композиционные материалы, которые были получены путем переработки отходов ИК с ПВХ покрытием методом литья под давлением. В работе было исследовано влияние температуры литья, кратности переработки и содержания пластификатора (дибутилфталата) на показатели качества вторичных композиционных материалов.

Второй группой объектов исследования являлись вторичные композиционные материалы, полученные методом прокатки. В качестве изменяемых параметров были выбраны кратность переработки и содержание пластификатора.

Третьей группой объектов исследования являлись вторичные композиционные материалы, полученные на разработанном в соавторстве с конструкторским коллективом оборудовании, на которое получен патент.

Четвертой группой объектов исследования являлись женские туфли осенне-весеннего периода носки, изготовленные на ОАО «Красный Октябрь», одна полупара которых на подошве из кожволлона, а вторая – из вторичного композиционного материала. Внешний вид женских туфель представлен на рисунке 2.7. Изготовленная обувь была использована для проведения экспериментальной носки.



Рисунок 2.7 – Внешний вид женских туфель для проведения экспериментальной носки

Все объекты исследования представлены на рисунке 2.8.

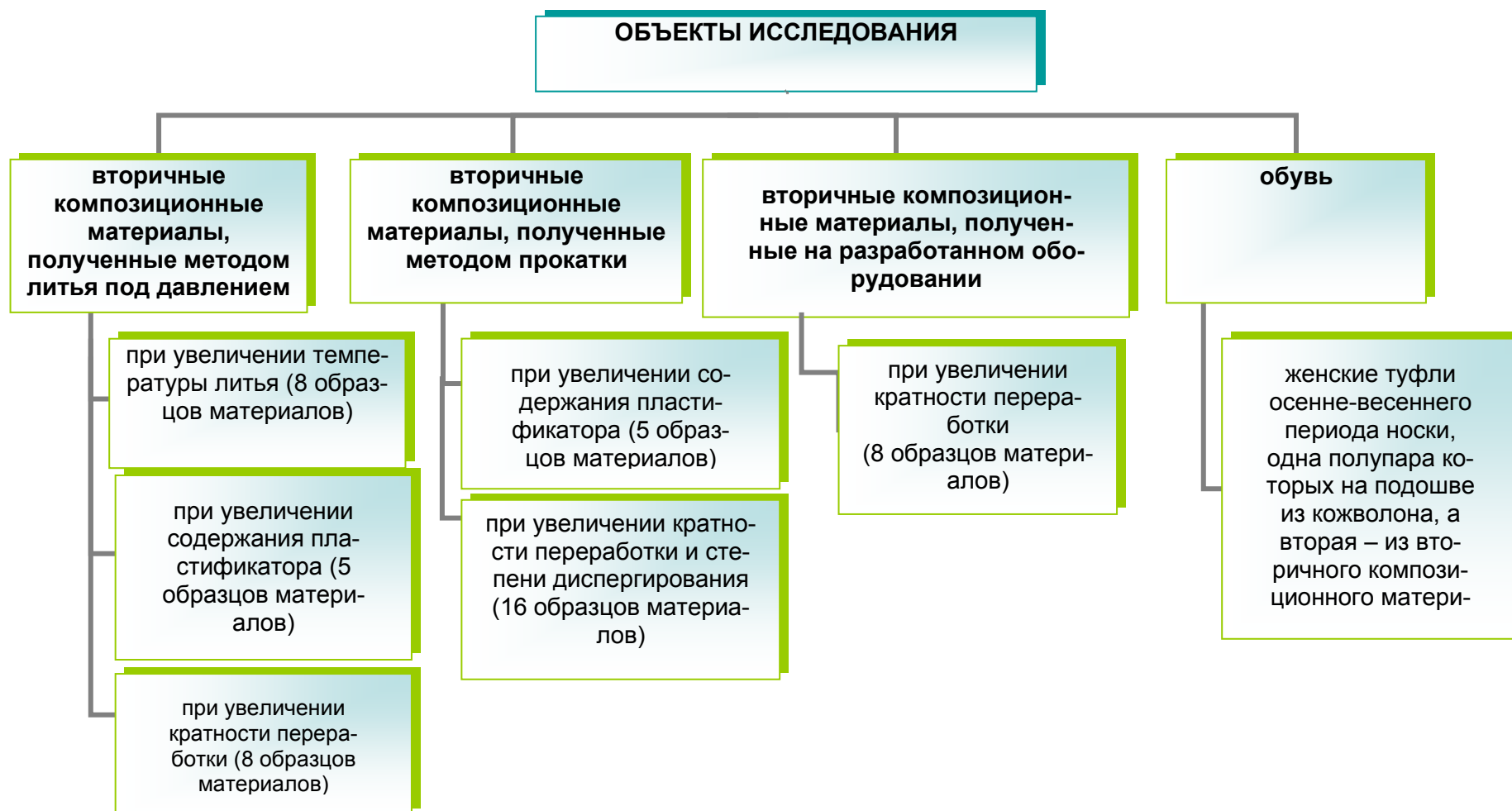


Рисунок 2.8 – Перечень объектов исследования

2.5 Выбор и обоснование методов исследования вторичных композиционных материалов

Получаемые вторичные композиционные материалы по внешнему виду могут быть рекомендованы в качестве подошвенных материалов. Но для окончательного принятия решения необходимо определить перечень показателей для всесторонней оценки пригодности исследуемых вторичных композиционных материалов.

В настоящее время актуальным является вопрос определения и соблюдения технических требований, связанных с безопасностью изготавливаемой продукции. В существующем на сегодняшний день ГОСТ 4.387-85 [2.52], устанавливающем номенклатуру основных показателей качества пластин и деталей низа обуви, не учтен ряд показателей, связанных именно с безопасностью и экологическими требованиями к изготавливаемой продукции. Поэтому возникает необходимость в усовершенствовании существующей номенклатуры. Кроме этого, возникает необходимость в определении коэффициентов весомости показателей качества, которые необходимы для последующей комплексной оценки уровня качества вторичных композиционных материалов из отходов искусственной кожи с ПВХ покрытием.

Для определения номенклатуры потребительских свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви был использован экспертный метод. Главным достоинством экспертного метода является то, что он основан на методе математической статистики, позволяющем при достаточно большой выборке (числе экспертов) получать вполне достоверные данные. Достоверными могут считаться данные, характеризующиеся определенной точностью и воспроизводимостью. Для экспертных оценок допустима погрешность в пределах 5–10 %, что вполне соизмеримо с погрешностью многих технических расчетов и точностью, например, физико-механических испытаний.

Потребительские свойства, характеризующие качество вторичных композиционных материалов для низа обуви, приведены в виде иерархической трехуровневой схемы (табл. 2.4). На первом (верхнем) уровне расположены потребительские свойства (в таблице они выделены жирным шрифтом), на втором – комплексные свойства (выделены курсивом), на третьем (нижнем) уровне – единичные показатели качества. При выборе номенклатуры потребительских свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви учитывали, прежде всего, предъявляемые к подошвенным материалам требования и особенности их эксплуатации, принимали во внимание типовую номенклатуру [2.53] и требования ГОСТ 4.387-85 [2.52], а также рекомендации отдельных авторов [2.54, 2.55].

Таблица 2.4 – Коэффициенты весомости потребительских свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви

Исследуемые свойства	Коэффициенты весомости		
	1-й уровень	2-й уровень	3-й уровень
1. Функциональные свойства	0,25		
<i>1.1 Свойство выполнения основной функции</i>		1,0	
1.1.1 Условная прочность при растяжении			0,18
1.1.2 Относительное удлинение при разрыве			0,12
1.1.3 Остаточная деформация после разрыва			0,11
1.1.4 Эластичность по отскоку			0,03
1.1.5 Твердость			0,16
1.1.6 Прочность склейки резины с тканью			0,10
1.1.7 Остаточный угол изгиба			0,04
1.1.8 Сопротивление раздиру			0,07
1.1.9 Плотность			0,19
2. Эстетические свойства	0,14		
<i>2.1 Свойство совершенства производственного исполнения</i>		1,0	
2.1.1 Тщательность отделки			0,5
2.1.2 Отсутствие видимых дефектов			0,5
3. Эргономические свойства	0,08		
<i>3.1 Физиологические свойства</i>		—	
3.1.1 Жесткость			—
3.1.2 Сцепление подошвы с опорной поверхностью			—
4. Свойства надежности	0,22		
<i>4.1 Свойство долговечности</i>		0,5	
4.1.1 Сопротивление истиранию			0,33
4.1.2 Сопротивление многократному изгибу			0,41
4.1.3 Сопротивление многократному растяжению			0,26
<i>4.2 Свойства сохраняемости</i>		0,5	
4.2.1 Срок хранения			1,0
5. Свойства социального назначения	0,01		
<i>5.1 Свойство социального адреса</i>		—	
5.1.1 Спрос на материалы			—
5.1.2 Обеспеченность подошвенными материалами			—
6. Свойства безопасности	0,16		
<i>6.1 Свойство электрической безопасности</i>		1,0	
6.1.1 Уровень напряженности электростатического поля			0,7
6.1.2 Удельное поверхностное электрическое сопротивление			0,3
7. Экологические свойства	0,14		
<i>7.1 Химические загрязнения</i>		1,0	
7.1.1 Концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны			1,0

С целью определения необходимого числа экспертов использовали методику, предложенную в работе [2.56], согласно которой

$$N = \frac{t_a^2}{\varepsilon_1^2}, \quad (2.2)$$

где N – число экспертов;

t_a – табличное значение критерия Стьюдента;

ε_1 – относительная погрешность.

При относительной погрешности $\varepsilon_1 = 0,5$ и задаваемой надежности экспертной оценки $\alpha = 95\%$ необходимое число экспертов равняется 15. При экспертной оценке продукции кожевенно-обувной промышленности требовать надежности свыше 95 % не принято даже для физико-механических испытаний материалов. Поэтому выбранное число экспертов можно считать оптимальным.

Качественный состав экспертов состоял из следующих четырех групп:

- работники УО «ВГТУ»;
- работники контрольно-товароведческой лаборатории ОАО «Красный Октябрь»;
- работники специализированных магазинов «Марко» и «Белвест»;
- специалисты РУП «Витебский ЦСМС».

При опросе каждому эксперту предлагалась анкета, в которой требовалось оценить значимость показателей каждого уровня в рангах.

Методика оценки значимости показателей качества приведена в работе [2.57]. Сумма рангов у каждого эксперта по горизонтали постоянна и рассчитывали ее по следующей формуле:

$$\sum_{i=1}^n R_{ji} = 0,5n(n+1), \quad (2.3)$$

где n – число показателей.

Для оценки согласованности мнений экспертов определяли коэффициент конкордации по следующей формуле:

$$W = \frac{\sum_{i=1}^n (S_i - \bar{S})^2}{\frac{1}{12}m^2(n^3 - n) - m \sum_{j=1}^m T_j}, \quad (2.4)$$

где $S_i = \sum_{j=1}^m R_{ji}$ – сумма ранговых оценок j -х экспертов по каждому i -му показателю;

$\bar{S} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_i = 0,5m(n+1)$ – средняя сумма рангов для всех свойств (показателей);

m – число экспертов;

$T_j = \frac{1}{12} \sum_{j=1}^u (t_j^3 - t_j)$ – сумма оценок с одинаковым рангом у j -го эксперта;

u – число рангов с одинаковыми оценками у j -го эксперта;

t_j – число оценок с одинаковым рангом у j -го эксперта.

В рассматриваемом случае коэффициент конкордации равен 0,68.

Чем ближе W к 1, тем лучше согласованность мнений экспертов.

Значимость коэффициента конкордации оценивали по критерию Пирсона:

$$\chi^2 = Wm(n-1). \quad (2.5)$$

Гипотеза о наличии согласованности мнений экспертов может быть принята, если для 5%-го уровня значимости при заданном числе степеней свободы табличное значение $\chi^2_{\text{табл}}$ меньше расчетного $\chi^2_{\text{расч.}}$ [2.56]. В рассматриваемом примере $\chi^2_{\text{расч.}} = 0,68 \cdot 15(7-1) = 61,2$. Табличное значение $\chi^2_{\text{табл}} = 12,6$ при числе степеней свободы $f=n-1=6$, т.е. $\chi^2_{\text{табл}} < \chi^2_{\text{расч.}}$. Таким образом, по полученным данным можно сделать вывод о наличии существенной связи между мнениями различных экспертов.

Коэффициенты весомости каждого потребительского свойства рассчитывали по следующей формуле:

$$j_i = (mn - S_i) / [0,5mn(n-1)]. \quad (2.6)$$

Наиболее значимыми считают свойства, для которых $j_i > \frac{1}{n}$. По результатам расчетов было установлено, что такими свойствами являются функциональные ($j_i = 0,25$), надежности ($j_i = 0,22$), безопасности ($j_i = 0,16$), эстетические ($j_i = 0,14$) и экологические ($j_i = 0,14$). Так как сумма $\sum j_i$ должна быть равна 1, коэффициенты весомости наиболее значимых свойств пересчитывали по формуле:

$$j_{i0} = \frac{j_i}{\sum j_i}, \quad (2.7)$$

где j_i – коэффициенты весомости наиболее значимых потребительских свойств.

На рисунке 2.9 приведена априорная диаграмма коэффициентов весомости потребительских свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви. Так как весомость эргономических свойств и социального назначения оказалась менее 0,14, далее эти свойства не рассматривались.

На основании полученных расчетов в номенклатуру потребительских свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви включили только те свойства, коэффициенты весомости которых оказались более $1/n$.

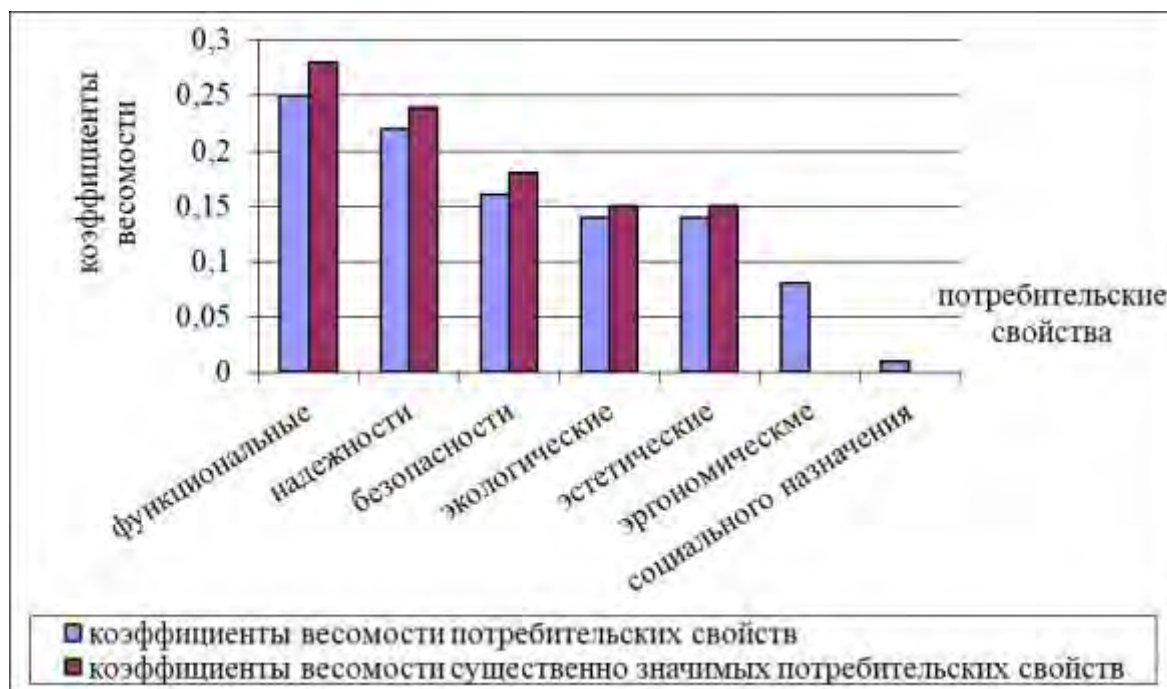


Рисунок 2.9 – Априорная диаграмма коэффициентов весомости потребительских свойств вторичных композиционных материалов

По результатам вышеприведенного расчета в номенклатуру включены следующие потребительские свойства: функциональные, надежности, безопасности, экологические и эстетические. Аналогичные расчеты были проведены для определения существенно значимых комплексных свойств и единичных показателей. Значения коэффициентов весомости для исследуемых свойств представлены в таблице 2.4. Во всех случаях коэффициент конкордации значим с вероятностью не менее 0,95, что свидетельствует о согласованности мнений различных экспертов.

В результате на втором уровне функциональные свойства представлены свойством выполнения основной функции ($j_i=1,0$), а эстетические свойства – свойством совершенства производственного исполнения ($j_i=1,0$). Свойства надежности вторичных композиционных материалов определяются свойством долговечности ($j_i=0,5$) и сохраняемости

($j_i=0,5$). Свойства безопасности определяются свойствами электрической безопасности ($j_i=1,0$), а экологические свойства – химическими загрязнениями ($j_i=1,0$).

Из группы свойств выполнения основной функции наиболее значимы условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, остаточная деформация после разрыва, твердость, плотность. Из группы свойств совершенства производственного исполнения наиболее значимы тщательность отделки и отсутствие видимых дефектов. Среди свойств, определяющих долговечность материала, наиболее значимы сопротивление истиранию и сопротивление многократному изгибу. Среди свойств электрической безопасности наиболее значим уровень напряженности электростатического поля.

С учетом проведенного системного анализа значимости номенклатура потребительских свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви представлена в виде схемы на рисунке 2.10 и включает 12 единичных показателей.

Все испытания проводили по стандартным методикам согласно ТНПА на материалы, традиционно используемые для изготовления подошв (ПВХ, ПУ, ТЭП, резины, кожволон).

Плотность материалов определяли гидростатическим методом в соответствии с ГОСТ 267-73 [2.58]. Сущность гидростатического метода заключается в измерении плотности определением отношения массы образца к объему вытесненной им жидкости известной плотности при заданной температуре испытания. Плотность (ρ) в г/см³ вычисляли с точностью до 0,01 по формуле:

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_0}{m - (m_0 - m_n)}, \quad (2.8)$$

где m – масса образца в воздухе, г;

m_0 – масса образца с проволокой, погруженной в воду, г;

m_n – масса проволоки, погруженной в воду, г;

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

Метод гидростатического взвешивания обеспечивает погрешность измерения не более 0,1 % [2.58].

Под твердостью понимают свойство материала сопротивляться проникновению в него другого тела, вдавливаемого под нагрузкой. Определение твердости материала проводили с помощью игольчатого твердомера ТМ-2 в соответствии с ГОСТ 263-75 [2.59]. Шкала прибора показывает твердость в условных единицах от 0 до 100. Твердость измеряли в пяти точках в разных местах образца. За результат испытания принимали среднее арифметическое всех измерений, округленное до 1,0.

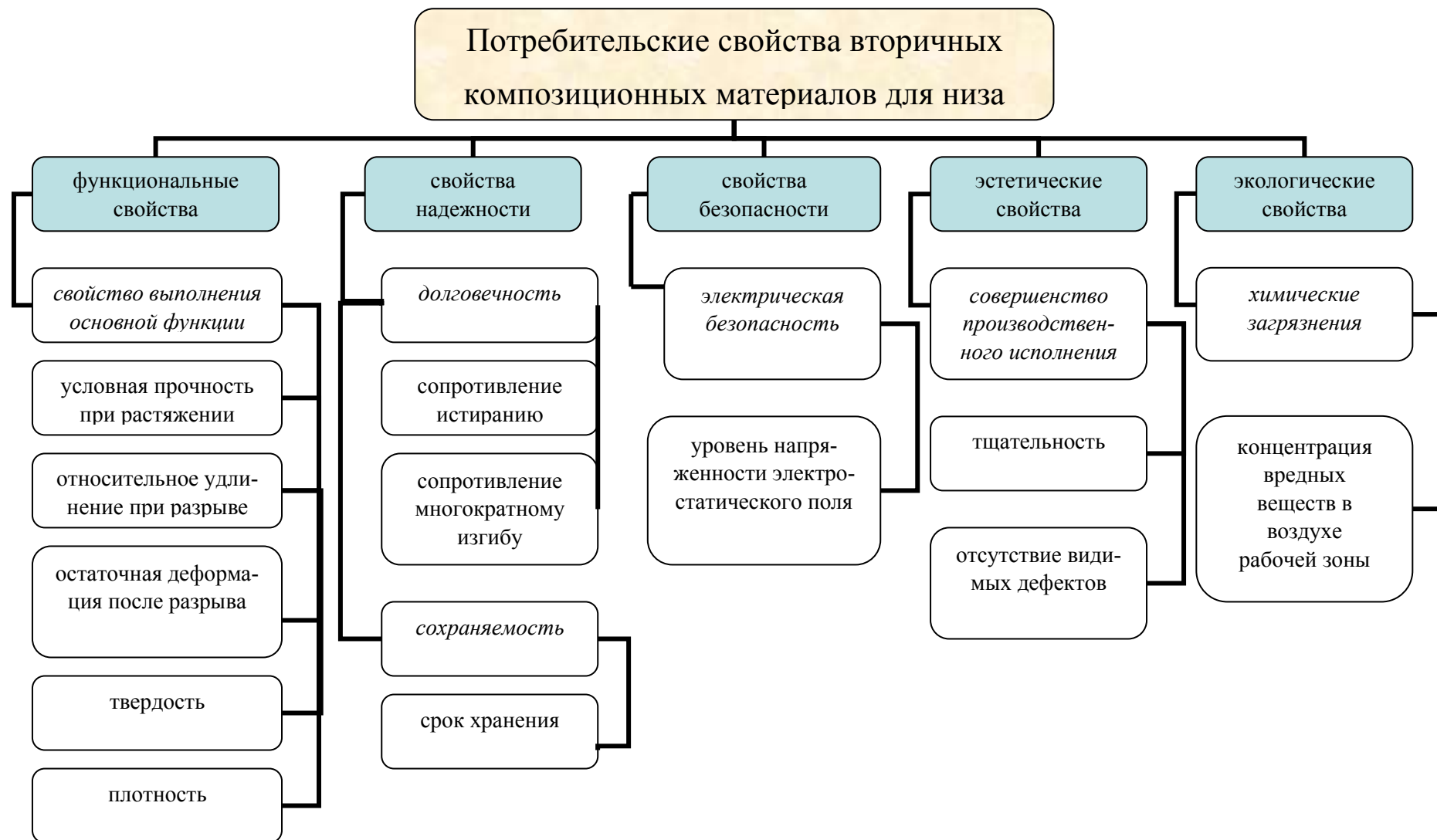


Рисунок 2.10 – Номенклатура основных потребительских свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви

Чтобы проанализировать влияние механических усилий, вызывающих деформацию или разрушение материала, определяли условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и остаточную деформацию после разрыва. Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 270-75 [2.60] на разрывной машине РТ-250, образцы для испытания вырубали штанцевым ножом с рабочим участком 10x50 мм. За результат испытания принимали среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов.

Условную прочность (f_p) в МПа образцов вычисляли по формуле:

$$f_p = \frac{P_p}{h \cdot b}, \quad (2.9)$$

где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, Н;
 h – среднее значение первоначальной толщины образца, мм;
 b – первоначальная ширина образца, мм.

Относительное удлинение (ε_p) образцов лопаток в процентах вычисляли по формуле:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (2.10)$$

где l_p – расстояние между метками в момент разрыва образца, мм;
 l_0 – расстояние между метками образца до испытания, мм.

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

$$\Theta = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad (2.11)$$

где l – расстояние между метками образца по двум сложенным вместе частям разорванного образца;

l_0 – расстояние между метками образца до испытания, мм.

Измерение производили с погрешностью не более 1,0 мм.

Существующие методы определения сопротивления истиранию распространяются на натуральную кожу для низа обуви и резину. Тем не менее они достаточно достоверно могут оценивать этот показатель для большинства материалов низа. Сопротивление истиранию определяли по ГОСТ 426-77 [2.61] на приборе марки МИ-2. Для проведения испытания изготавливали пластинки размером 30x30 мм из картона толщиной 30±1 мм. На эти пластинки приклеивали образцы материалов размером 20x20 мм. Образцы истирали шлифовальной шкуркой по ГОСТ 13344-79. Образцы на приборе предварительно притирали не ме-

нее 15 мин до появления износа на всей поверхности их контакта. Притертые образцы очищали от пыли и взвешивали на аналитических весах АДВ-200М 2кл. с погрешностью не более +0,001 г. Два притертых образца после взвешивания закрепляли в рамках-держателях в том же положении, что при притирке, и включали прибор для проведения испытания в течение 300 с.

Сопротивление истиранию (β) в Дж/мм³ вычисляли по формуле:

$$\beta = \frac{A}{\Delta V} \cdot K, \quad (2.12)$$

где A – работа трения в Дж, которую вычисляли по формуле:

$$A = F \cdot l, \quad (2.13)$$

где F – среднее значение силы трения за время испытания, Н;
 l – путь трения, м, вычисляемый по формуле:

$$l = v \cdot t = \pi D n, \quad (2.14)$$

где v – скорость скольжения по центру образцов, м/с;

t – время испытания, с;

D – расстояние между центрами образцов, м;

n – число оборотов диска за время испытания.

Убыль объема (ΔV) в мм³ двух испытываемых образцов вычисляли по формуле:

$$\Delta V = \frac{100 \cdot (m_1 - m_2)}{\rho}, \quad (2.15)$$

где m_1 – масса двух образцов до испытания, г;

m_2 – масса двух образцов после испытания, г;

ρ – плотность материала, г/см³.

Коэффициент (K), учитывающий истирающую способность шлифовальной шкурки, вычисляли по формуле:

$$K = \frac{a_\partial}{a_3}, \quad (2.16)$$

где $a_\partial = \frac{\Delta V}{A}$ – истираемость контрольной резины на данной шлифовальной шкурке, см³/кВт·ч;

a_3 – истираемость контрольной резины на шлифовальной шкурке, истирающую способность которой принимают равной 250 см³/кВт·ч.

За результат испытания принимали среднее арифметическое трех значений показателей, отличающихся от среднего не более чем на 10 %.

Определение сопротивления многократному изгибу проводили согласно ГОСТ 422-75 [2.62] при изгибе образцов на угол 90^0 . Прибор для испытания представляет собой прижимной ролик и диск, в пазы которого закрепляют образцы материалов лицевой стороной по направлению вращения диска. Для проведения испытания подбирали группу образцов, отличающихся по толщине не более чем на 0,2 мм. Длину трещин измеряли металлической линейкой через лупу. Испытания образцов заканчивали при разрастании трещин до 2 мм и регистрировали число изгибов для каждого образца отдельно. Сопротивление материала для низа обуви многократному изгибу определяли числом изгибов (N) в килоциклах (1 килоцикл равен 1 тыс. изгибов), которое выдерживает образец до разрастания трещины длиной в 2 мм, и вычисляли по формуле:

$$N = 2 \cdot n, \quad (2.17)$$

где 2 – количество изгибов образца за один оборот диска;
 n – число оборотов диска, тыс. об.

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов всех параллельных определений, подсчитанное с точностью до второго десятичного знака 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 округленного до целого значения.

Показатели качества вторичных композиционных материалов сравнивали с аналогичными показателями кожволоната, традиционно применяемого материала для низа обуви, на основании проведенных исследований и по данным ТНПА [2.63].

В период носки обувь и ее детали подвергаются повторным воздействиям, обусловленным процессом ходьбы. В лабораторных условиях трудно воспроизвести весь комплекс изнашивающих воздействий, поэтому для определения износоустойчивости обуви до сих пор применяют методы экспериментальной носки, несмотря на их дороговизну и длительность. Попытки заменить методы экспериментальной носки инструментальными методами (в частности, с применением различных шагающих устройств) не дали положительных результатов [2.64]. Для оценки качества обуви методы экспериментальной носки применяют в том случае, когда лабораторные исследования не дают полной характеристики свойств и показателей качества товара, а также для установления гарантийных сроков носки обуви новых конструкций или изготовленных из новых материалов [2.65].

Для определения показателей качества обуви, которые являются наиболее значимыми с точки зрения оценки качества подошвенных материалов, были использованы следующие ТНПА: СТБ 1049-97 [2.66] и РД 17-06-152-89 [2.67]. Согласно проведенному анализу вышеуказанных ТНПА выделены следующие показатели с учетом назначения и условий носки обуви: гибкость; масса; уровень напряженности электростатического поля; прочность крепления подошвы. Для определения перечисленных выше показателей и проведения экспериментальной носки была изготовлена партия обуви, в которой одна полупара выполнена на подошве из вторичного композиционного материала, другая – на подошве из кожволонана. Применение контрольной полупары (на подошве из кожволонана) связано с тем, чтобы уменьшить влияние условий носки и индивидуальных особенностей носчиков на результаты экспериментальной носки. В таком случае условия носки будут одинаковы и результаты опыта сравнимы. Испытания обуви по всем указанным выше показателям проводили до и после экспериментальной носки.

Измерения массы каждой полупары обуви проводили в соответствии с ГОСТ 28735-90 [2.68]. Для испытания применяли лабораторные весы 4 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 2 кг марки ВНЦ-200.

Определение гибкости экспериментальной обуви осуществляли по ГОСТ 9718-88 [2.69]. Для проведения испытания применяли разрывную машину с верхним пределом нагрузок 2500 Н и скоростью движения нижнего штока (100 ± 10) мм/мин. Сущность метода заключается в изгибании носочной части обуви по линии изгиба на угол 25^0 . На одной полупаре проводили последовательно 4 измерения с интервалом не более 3 минут. Гибкость обуви выражали значением силы в ньютонах, отмеченной по шкале нагрузок при четвертом измерении. Полученные результаты гибкости обуви сравнивали с нормами, приведенными в ГОСТ 14226-93 [2.70].

Для измерения уровня напряженности электростатического поля вторичных композиционных материалов была использована методика, описанная в СанПиН № 9-29.7-95 [2.71]. Измерение напряженности электростатического поля (ЭСП) осуществляли путем поиска максимального значения для каждой поверхности изделия с помощью прибора ИЭЗ-П. За окончательный результат испытаний принимали наибольшее из полученных среднее арифметическое значение напряженности ЭСП. Результат измерений сравнивали с допустимым значением, указанным в СанПиН № 9-29-95 [2.72].

Прочность крепления подошвы определяли по ГОСТ 9292-82 [2.73]. Для проведения испытания применяли разрывную машину марки РТ-250, обеспечивающую скорость движения нижнего зажима (100 ± 10) мм/мин. Сущность метода заключается в определении нагрузки в нью-

тонах, необходимой для отрыва подошвы в носочно-пучковой и геле-
ночной части обуви на участках, установленных в ГОСТ 9292-82.
Нагрузку фиксировали в ньютонах с погрешностью до 1 Н. Показатель
прочности крепления подошвы в полупаре обуви вычисляли в Н/см по
формуле:

$$g = \frac{P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n}{b_1 + b_2 + b_3 + \dots + b_n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{b_i}, \quad (2.18)$$

где $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ – нагрузка отрыва подошвы на участках 1,2,3,...,n,
Н;

$b_1, b_2, b_3, \dots, b_n$ – суммарная ширина рабочей части затяжной кромки с
внутренней и наружной стороны в участках 1,2,3,...,n, см;

n – количество участков по замеру нагрузок при отрыве.

Полученные результаты прочности крепления подошвы сравни-
вали с нормами, приведенными в ГОСТ 21463-87 [2.74].

2.6 Методика определения длины волокон вторичных композиционных материалов

При исследовании влияния кратности переработки на свойства
вторичных композиционных материалов возникает необходимость в
разработке методики по определению длины волокон в структуре вто-
ричных композиционных материалов.

Для определения длины волокон образцы вторичных композици-
онных материалов подвергали растворению в циклогексаноне [2.75]. В
результате происходило растворение ПВХ и оставалась армирующая
сетка, образованная волокнами основы искусственной кожи.

Далее образец, состоящий из хаотично переплетенных волокон
синтетической и хлопчатобумажной основы, промывали в ацетоне для
полного удаления растворителя и частиц полимера, выдерживали в те-
чение 24 часов и аккуратно раскладывали на стекла, стараясь не повре-
дить структуру волокон, после чего подвергали сушке до полного вы-
сыхания растворителя.

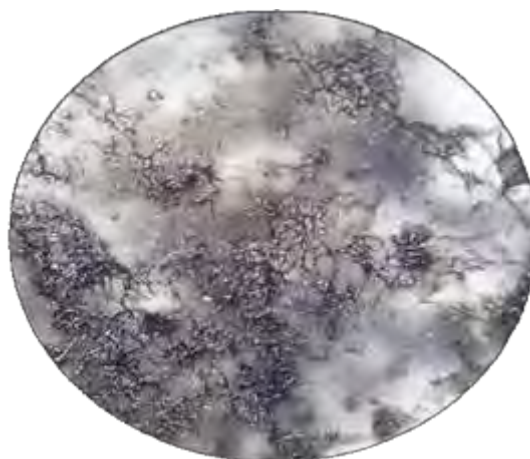
Структуру и строение полученных образцов наблюдали при по-
мощи стереоскопического микроскопа МБС-9, а для фиксации объекта
наблюдения использовали цифровую камеру, позволяющую добиться
необходимой степени увеличения и обработки полученной информа-
ции.

На рисунке 2.11 представлены фотографии макроструктуры вто-
ричных композиционных материалов, подвергнутых предварительной

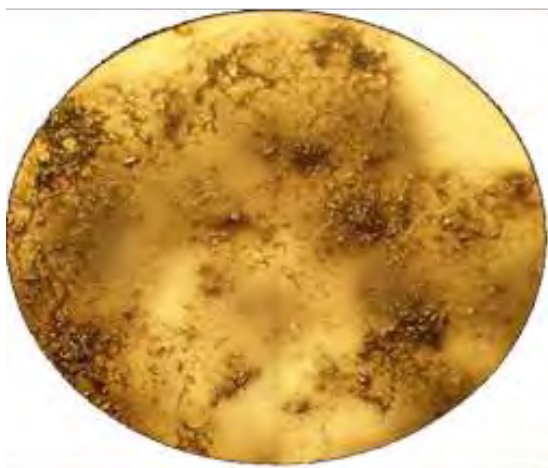
резке с размером частиц материала после резания 20–30 мм при последующем увеличении кратности переработки.



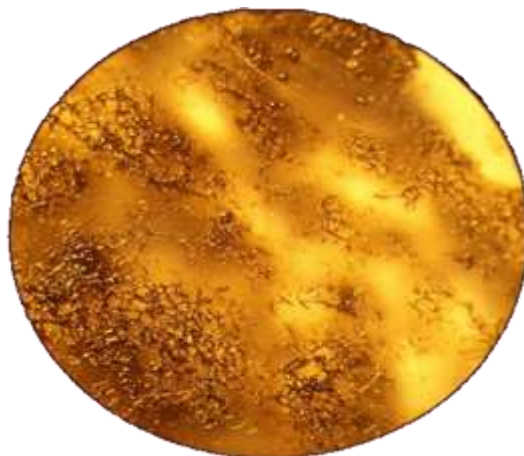
однократная переработка



четырёхкратная переработка



шестикратная переработка



восьмикратная переработка

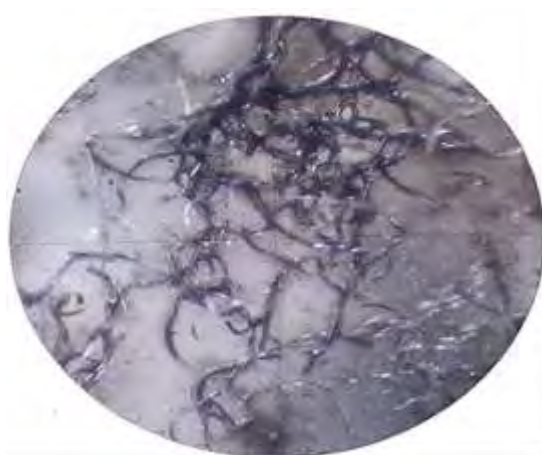
Рисунок 2.11 – Макроструктура вторичных композиционных материалов, подвергнутых предварительному дроблению

Фотографии макроструктуры вторичных композиционных материалов, подвергнутых предварительному дроблению, представлены на рисунке 2.11. Визуальный способ определения длины волокон по полученным изображениям хоть и дает возможность сделать вывод об уменьшении длины волокон с кратностью переработки и степенью диспергирования (рис. 2.11, 2.12), но не позволяет оценить количественно длину волокон.

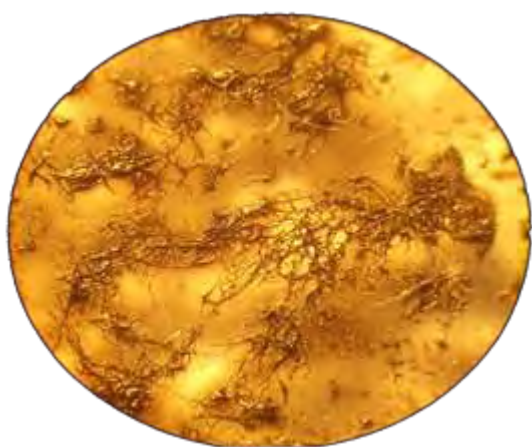
Вместе с тем имеющиеся возможности позволяют по каждому из изображений, производя ряд соответствующих измерений, получить в одинаковых масштабных (относительных, либо абсолютных) единицах среднее значение длины волокон.



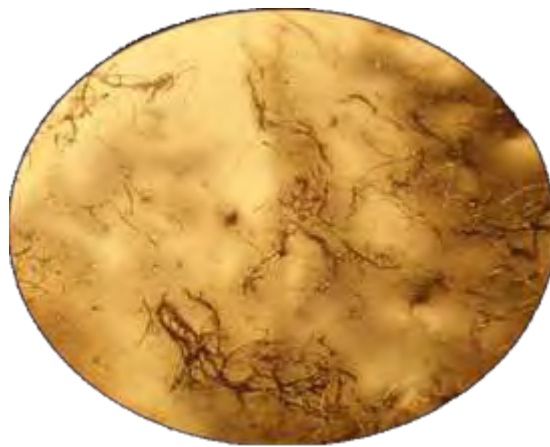
одинкратная переработка



четырекратная переработка



шестикратная переработка



восьмикратная переработка

Рисунок 2.12 – Макроструктура вторичных композиционных материалов, подвергнутых предварительной резке

Имея данные изображения в цифровом виде, это можно сделать следующими способами:

- предварительно распечатав изображения в одинаковом масштабе, произвести необходимые измерения на бумаге известными способами. Иначе говоря, посредством чертежных инструментов измерять и подсчитывать длины кривых и их количество;

- проделать те же действия не с твердой копией, а с цифровой копией изображения.

Первый способ подразумевает полностью ручную работу и поэтому весьма трудоемок. Работа с цифровой копией изображения обладает следующими несомненными преимуществами:

- возможностью масштабирования изображения, насколько это позволяет разрешающая способность снимка;

- возможностью применения всех средств редактирования, доступных в графических пакетах для растровой графики (таких как *Photoshop*, *CorelDraw* и др.), что позволяет посредством фильтров исключать ненужную и выделять актуальную на данный момент графическую информацию;

- возможностью автоматизации на конечном этапе обработки, в частности, при определении длин кривых, за счет применения прикладных средств обработки векторной графики.

Для получения количественных характеристик длины волокон использовали второй способ. При этом исходные изображения, представляющие собой объекты растровой графики, подвергали обработке средствами графического пакета. Затем растровая графика переводилась в векторный формат. Данный этап необходим для автоматизированного подсчета длин волокон на полученных изображениях. На следующем этапе осуществляли определение количества волокон и их длин на полученных векторных изображениях.

Для обработки растровых изображений необходимо выполнить следующие действия:

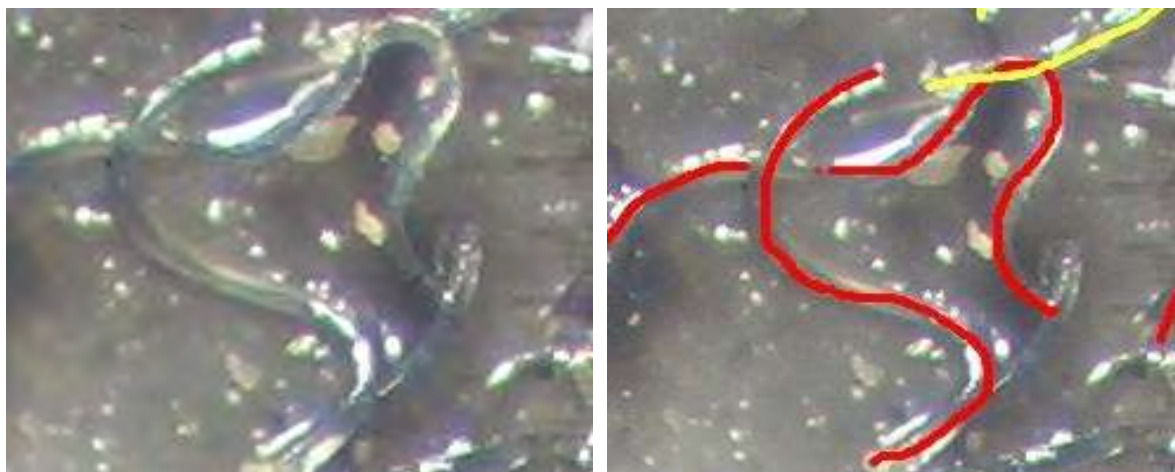
- идентифицировать изображения, относящиеся именно к волокнам, отделив их от фона, различных мелких включений, дефектов фотографий и т.п.;

- определить точку начала и точку окончания каждого участка волокна;

- учитывать наложение волокон друг на друга.

Полная автоматизация данного этапа (т.е. 100%-я компьютерная обработка исходного растрового изображения) требует построения весьма сложных «интеллектуальных» алгоритмов распознавания, которые по сложности можно сравнить с алгоритмами распознавания рукописного текста. Для обработки всего 16 фотографий построение и программирование таких алгоритмов абсолютно нерационально. Поэтому обработка растрового изображения выполнялась полуавтоматически, в два этапа.

На первом этапе каждый из участков волокон идентифицировался визуально, после чего на него в параллельном слое накладывалась линия определенного цвета и толщины с использованием графического пакета для растровой графики (*Photoshop*). Пример подобной обработки одного из растровых изображений представлен на рисунке 2.13.



а) необработанный участок изображения

б) тот же участок с прорисованным слоем

Рисунок 2.13 – Участок обработки изображения

На втором этапе полученный слой с прорисованными линиями сохранялся в отдельном файле. Проблема пересечений волокон решалась введением дополнительных слоев. Учитывая возможности масштабирования фотографий в ходе редактирования, такое полуавтоматическое идентифицирование изображений участков волокон не вызывает особых трудностей и является достаточно простой процедурой.

Результат прорисовки волокон одного из растровых изображений показан на рисунке 2.14, а на рисунке 2.15 – окончательный вариант обработки растрового изображения, который пригоден для проведения последующих этапов.

Изображение на рисунке 2.15 уже поддается 100%-му автоматическому распознаванию посредством целого класса программ векторизации, предназначенных для перевода бумажной конструкторской, строительной и прочей информации в форматы автоматизированного проектирования (CAD/CAM/CAE, например, форматы **dxf*, **dwg*). К таким программам, в частности, относятся *KVector*, *RasterToVector* и многие другие.

За счет одинаковой толщины, одинакового цвета и отсутствия пересечений участков волокон распознавание происходит достаточно точно и без дефектов. Перевод полученных изображений в векторный формат осуществляли с помощью программы *RasterToVector*.

Для получения длин волокон была использована возможность, представляемая большинством программных продуктов для векторной графики, заключающаяся в том, что каждый из объектов разбивался на определенное количество (в зависимости от заданного шага) соединенных друг с другом n отрезков. Координаты точек конца предыдущего

отрезка x_i , y_i и начала следующего x_{i+1} , y_{i+1} автоматически выдаются программой в текстовый файл.

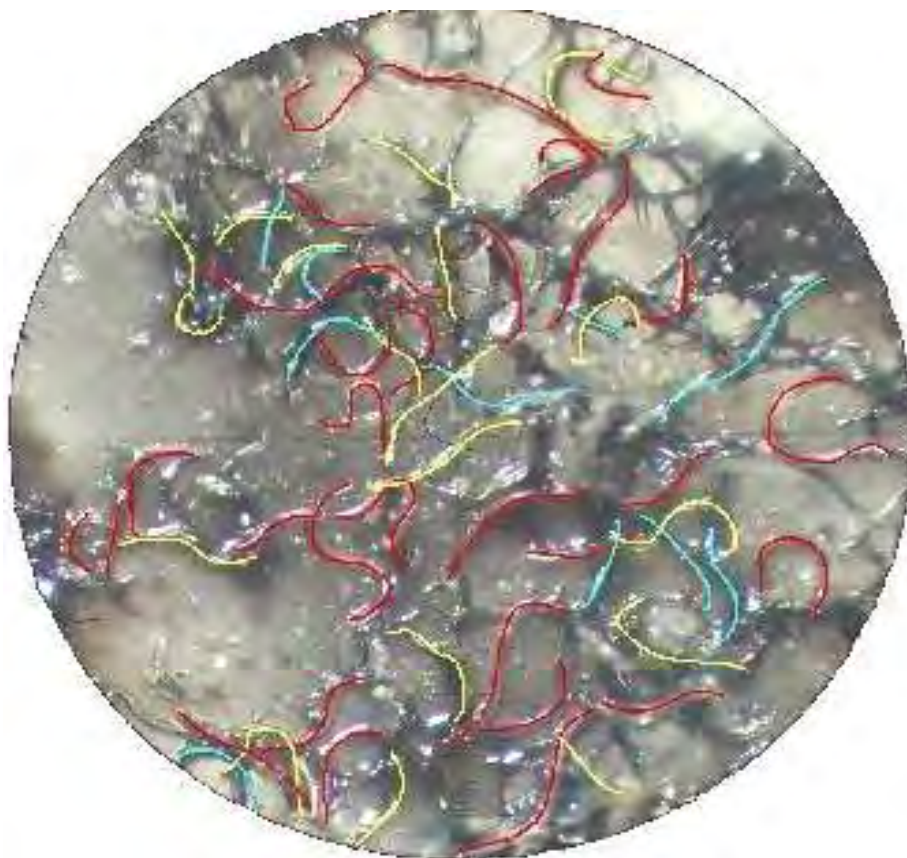


Рисунок 2.14 – Результат обработки изображения

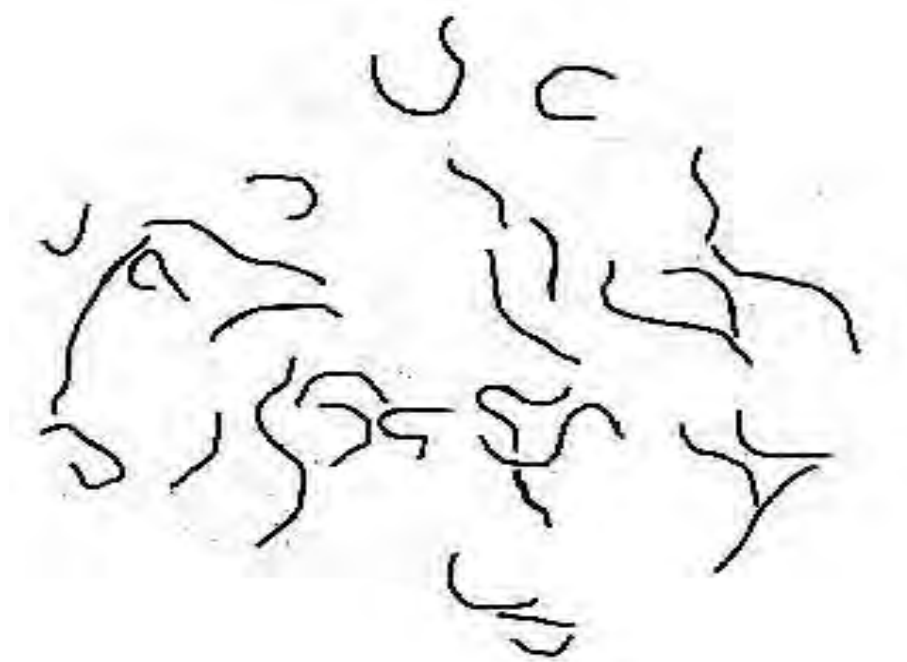


Рисунок 2.15 – Окончательный вариант одного из растровых изображений

Анализируя полученный файл в любом математическом пакете, по координатам точек можно найти длину каждого отрезка и сумму длин отрезков в целом по формулам:

$$l_i = \sqrt{(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2} \quad (2.19)$$

$$L = \sum_{i=1}^n l_i. \quad (2.20)$$

Величиной L аппроксимируется длина исходной кривой, при этом, в силу очень мелкого разбиения отрезков, погрешность весьма мала (не превышает 0,1...0,2 %).

Для проведения вышеописанных расчетов была написана специализированная программа в *TurboPascal*. Статистическую обработку расчетных значений длин волокон проводили на ЭВМ и определяли среднюю длину волокна каждого из полученных изображений.

2.7 Исследование влияния параметров технологического процесса на свойства изделий

Технология получения и структура материалов предопределяет потребительские свойства продукции. Для изготовления вторичных композиционных материалов с заданным перечнем потребительских свойств и снижением их себестоимости было принято решение исследовать влияние температуры литья, кратности переработки, содержания пластификатора и степени диспергирования отходов.

2.7.1 Метод литья под давлением

2.7.1.1 Исследование влияния температуры литья на свойства вторичных композиционных материалов

Как правило, поливинилхлорид перерабатывается при температуре 140–175 °С в зависимости от состава и назначения материала. В этих условиях происходят отщепление хлористого водорода, частичная деструкция полимера. Одновременно с разрывом связей в главных цепях полимера образующиеся при отщеплении хлора промежуточные продукты – углеводородные радикалы, объединяются в сшитые, сетчатые структуры. Количество выделяющегося хлористого водорода тем боль-

ше, чем выше температура нагревания и чем меньше степень полимеризации поливинилхлорида. При более высоких температурах происходит деструкция поливинилхлорида, сопровождающаяся, кроме отщепления хлористого водорода, образованием смеси различных низкомолекулярных продуктов, среди которых мономера не обнаруживается [2.46].

Процесс пластикации искусственных кож начинается при средней температуре по зонам гранулятора и литьевой машины в пределах 120–125 °С, а при средней температуре 155–160 °С начинается интенсивное выделение хлорида водорода и разрушение молекул поливинилхлорида [2.76]. При определении диапазона температуры переработки отходов искусственных кож исходили из учета минимальной температуры, которая позволяет производить переработку отходов и температуры, не достигающей деструкции ПВХ.

Согласно предложенной технологической схеме (рис. 2.2), были получены вторичные композиционные материалы в диапазоне средней температуры литья 120–155 °С с интервалом в 5 °С. Понятие термина «средняя температура» является достаточно условным и его применение объясняется удобством записи. Физический смысл указанного термина следующий. Обычно в экструдирующем и литьевом оборудовании конструктивно выделяется четыре зоны нагрева [2.77]. Температура по ним возрастает в направлении экструдирования на 5–10 °С. Например, 120-125-130-130 °С. Средней температурой названо среднее арифметическое указанных температур.

Полученные вторичные композиционные материалы подвергали исследованию для определения следующих показателей: плотности, условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, остаточной деформации после разрыва, твердости, сопротивления истиранию и сопротивления многократному изгибу. Показатели качества вторичных композиционных материалов сравнивали с аналогичными показателями по кожволону на основании проведенных исследований и по данным ТНПА [2.63]. Данный выбор материала для сравнения связан с широким использованием кожволона в обуви осенне-весеннего и летнего периода носки для ответственных деталей, подверженных следующим воздействиям при эксплуатации: давлению, изгибу, истиранию, температурным, биологическим и химическим воздействиям и т.д. Если получаемые вторичные композиционные материалы сравнимы с кожволоном, то их можно использовать в качестве материалов для низа обуви.

Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, изготовленных методом литья под давлением, при изменении температуры литья представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, полученных методом литья под давлением при увеличении температуры литья

Средняя температура процесса литья, °С	ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	N, усл. ед.	β , Дж/мм ³	N, килоциклы, не менее
120	1,14	7,3	72	12	85	4,5	30
125	1,16	8,9	78	13	89	4,5	30
130	1,16	10,0	88	14	90	3,7	30
135	1,16	10,2	86	14	90	3,5	30
140	1,16	10,7	88	15	91	3,2	30
145	1,15	11,4	100	15	93	2,7	30
150	1,13	11,2	106	15	93	2,2	30
155	1,12	11,7	108	15	93	2,0	30
кожволон	1,15	9,0	180	15	92	3,5	30
Нормируемое значение показателей по кожволону	1,3 не более	7,0 не менее	160 не менее	8-25	85-98	3,0 не менее	30 не менее

Анализ данных этой таблицы позволил выявить зависимость свойств вторичных композиционных материалов от температуры литья. Так, определенное влияние температура литья оказывает на плотность материала. До 140 °С плотность материала увеличивается, а затем идет ее снижение (рис. 2.16). Это связано с тем, что при повышении температуры переработки происходит ослабление межмолекулярных сил, увеличивается подвижность макромолекул поливинилхлорида [2.46]. В результате снижается вязкость полимерной композиции – ПВХ покрытия искусственной кожи – и происходит уплотнение армирующей сетки. Это очевидно приводит к увеличению плотности. Последующее снижение плотности материала связано с начинающимся процессом деструкции ПВХ.

Методом регрессионного анализа установлено, что зависимость исследуемого показателя от параметров температуры литья характеризуется квадратической функцией, вид которой представлен на рисунке 2.16.

Условная прочность при растяжении увеличивается с повышением температуры литья (рис. 2.16). Объясняется это тем, что с увеличением температуры улучшаются технологические условия процесса литья и ускоряется процесс гомогенизации композиционной смеси. Растет подвижность макромолекул полимера и происходит наполнение им волокнистой структуры композита, образованной нитями основы искусственной кожи. Одновременно происходит повышение значений твердости материала (рис. 2.16).

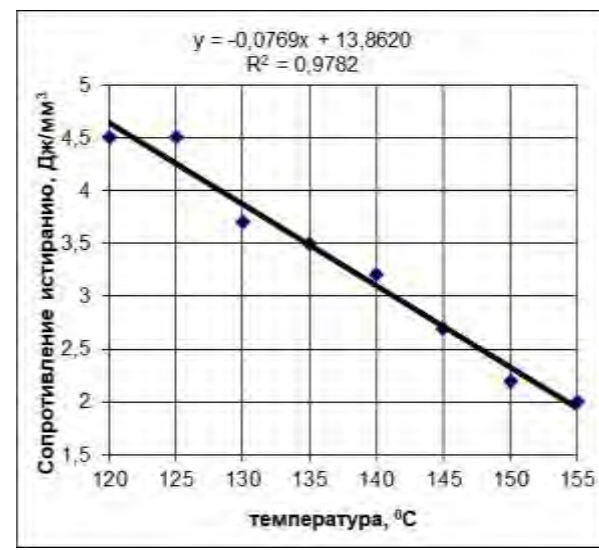
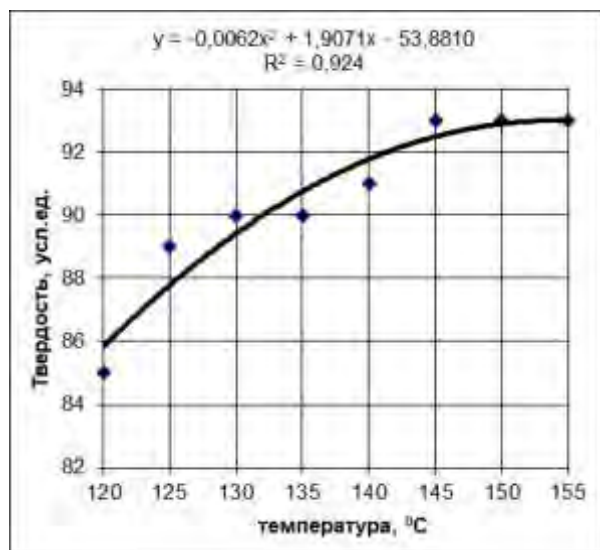
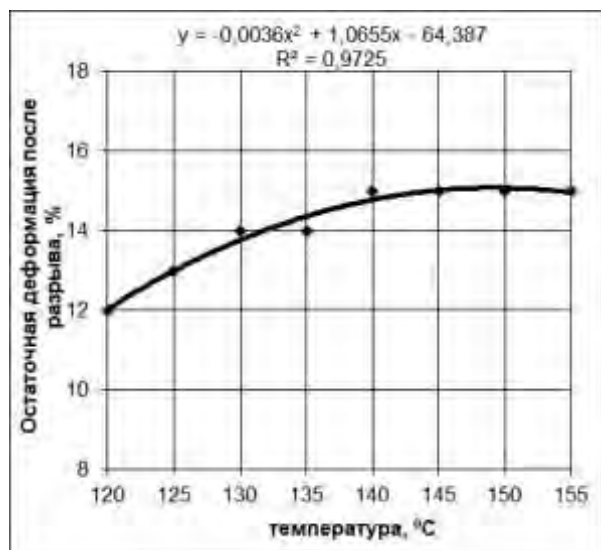
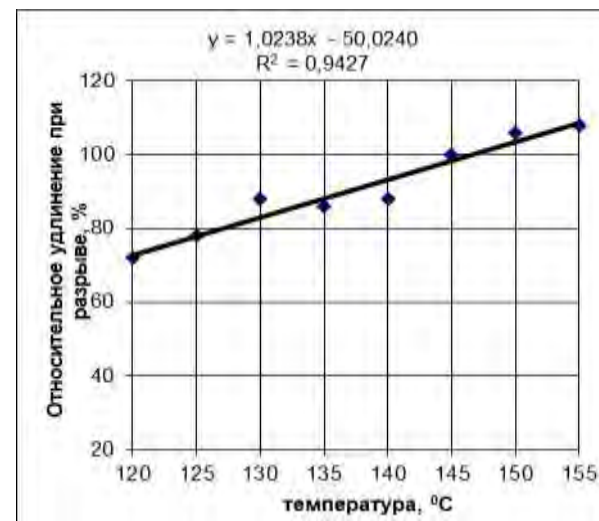
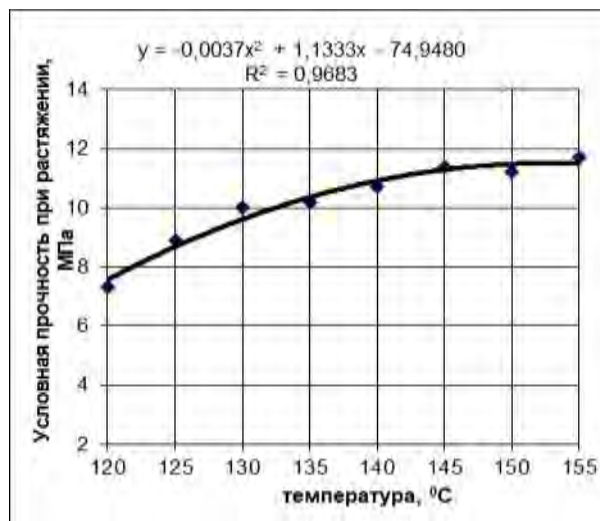
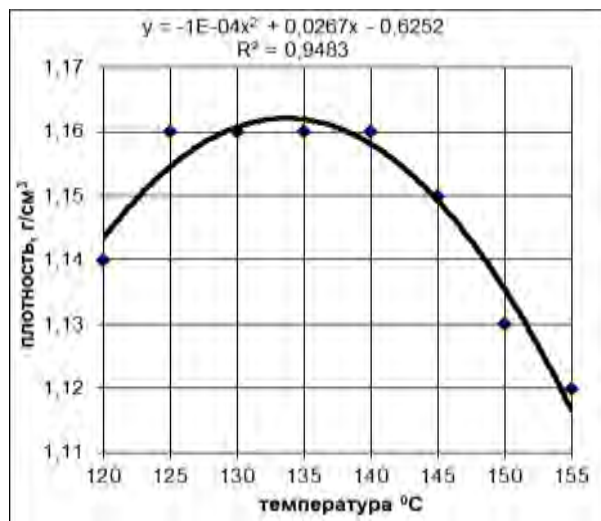


Рисунок 2.16 – Зависимость свойств вторичных композиционных материалов от температуры литья

С повышением температуры переработки отходов искусственных кож ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия, увеличивается гибкость макромолекул [2.46, 2.78], что приводит к увеличению относительного удлинения при разрыве. Одновременно увеличиваются необратимые пластические деформации, связанные с перемещением макромолекул относительно друг друга [2.46]. Это приводит к повышению остаточной деформации после разрыва (рис. 2.16).

С повышением температуры литья происходит частичная деструкция поливинилхлорида, что приводит к ослаблению межмолекулярных связей [2.46, 2.78]. При этом уменьшается адгезионное взаимодействие между волокном основы и полимерной матрицей, что в свою очередь, возможно, приводит к снижению сопротивления истиранию. Установлено, что зависимость сопротивления истиранию от температуры литья характеризуется линейной функцией (рис. 2.16).

При определении сопротивления многократному изгибу все материалы, представленные в таблице 2.5, выдержали 30 тыс. изгибов, что свидетельствует об устойчивости данных материалов к многократному изгибу [2.79]. Результаты, соответствующие дальнейшему увеличению количества изгибов до появления трещин, не приведены, так как данный показатель имеет смысл проверять в процессе серийного производства.

На основании полученных результатов исследования показателей качества вторичных композиционных материалов установлено, что при увеличении температуры процесса литья от 120 °С до 155 °С наблюдается повышение значений следующих показателей: условной прочности при растяжении – на 60,3 %, относительного удлинения при разрыве – на 50 %, остаточной деформации после разрыва – на 25 %, твердости – на 9,4 % и одновременное снижение значений сопротивления истиранию на 55,6 %.

Для определения оптимального параметра температуры литья использовали способ Харрингтона [2.80]. В основе построения этой обобщенной функции лежит идея преобразования натуральных значений частных откликов в безразмерную шкалу желательности [2.81, 2.82]. Чтобы получить шкалу желательности использовали готовую разработанную таблицу соответствий между отношениями предпочтения в эмпирической и числовой (психологической) системах (табл. 2.6).

Таблица 2.6 – Стандартные оценки по шкале желательности

Желательность	Оценка по шкале желательности
Очень хорошо	1,00-0,80
Хорошо	0,80-0,63
Удовлетворительно	0,63-0,37
Плохо	0,37-0,20
Очень плохо	0,20-0,00

Значение частного отклика, переведенное в безразмерную шкалу желательности, обозначается через d_i ($i=1, 2, \dots, n$) и называется частной желательностью. Шкала желательности имеет интервал от нуля до единицы. Значение $d_i=0$ соответствует абсолютно неприемлемому уровню качества, а значение $d_i=1$ – самому лучшему значению качества. Значение $d_i=0,37$ обычно соответствует границе допустимых значений.

При определении оптимальных параметров в качестве граничных значений, т.е. соответствующих $d_i=0,37$, были использованы нормируемые значения по кожволону. Основанием для установления значений показателей качества, соответствующих $d_i=0,8$, явились данные из работ в области материаловедения [2.5, 2.6, 2.83]. Остальные значения показателей качества для оценок по шкале желательности были определены расчетным путем по нижеприведенным формулам.

Функция желательности описывается уравнением вида:

$$d_i = \exp[-\exp(-y)] \quad (2.21)$$

или

$$d_i = \exp[-(|y|)^n], \quad (2.22)$$

где d_i – частная функция желательности;
 y – безразмерные показатели.

Формула (2.21) применяется в случае одностороннего ограничения, а формула (2.22) – в случае двустороннего ограничения.

Перевод значения размерных (натуральных) показателей (x) качества вторичных композиционных материалов в безразмерные (y) осуществляли по формуле:

$$y = a_0 + a_1 x. \quad (2.23)$$

Результаты расчетных данных для построения частных функций желательности приведены в таблице 2.7.

По данным таблицы 2.7 построены функции желательности для исследуемых показателей качества (рис. 2.17). На оси y расположены кодированные значения отклика. Значение на кодированной шкале принято выбирать от 3 до 6. На представленных графиках на рисунке 2.17 приняты следующие обозначения: y_1 – плотность, г/см³; y_2 – условная прочность при растяжении, МПа; y_3 – относительное удлинение при разрыве, %; y_4 – остаточная деформация после разрыва, %; y_5 – твердость, усл. ед.; y_6 – сопротивление истиранию, Дж/мм³; y_7 – сопротивление многократному изгибу, килоциклы.

Таблица 2.7 – Расчетные данные для построения частных функций желательности

Желательность	Оценка по шкале желательности	Показатели						
		ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	H , усл. ед.	β , Дж/мм ³	N , килоциклы
Очень хорошо	1,00-0,80	0,9-1,1	19-10	220-85	17-19 17-15	88-90 88-86	9,0-4,5	310-100
Хорошо	0,80-0,63	1,1-1,2	10-8,5	85-63	19-21 15-13	90-92 86-84	4,5-3,75	100-65
Удовлетворительно	0,63-0,37	1,2-1,3	8,5-7,0	63-40	21-23 13-11	92-94 82-84	3,75-3,0	65-30
Плохо	0,37-0,20	1,3-1,37	7,0-6,0	40-25	23-25 11-8	94-95 82-80	3,0-2,5	30-7
Очень плохо	0,20-0,00	>1,37	<6,0	<25	>25 <8	>95 <80	<2,5	<7

Обобщенная функция желательности рассчитывается по следующей формуле:

$$D = \sqrt[n]{\prod_i d_i} \quad (2.24)$$

Здесь обобщенная функция желательности задается как среднее геометрическое частных функций желательности. В работе [2.82] обобщенную функцию желательности предлагается рассчитывать по следующей формуле:

$$D' = \prod_{i=1}^n (d_i)^{m_i}, \quad (2.25)$$

где m_i – коэффициент весомости.

Для определения коэффициентов весомости было проведено ранжирование исследуемых показателей.

Обобщенная функция желательности является количественным, однозначным, единым и универсальным показателем качества исследуемого объекта и ее можно использовать в качестве критерия оптимизации [2.81].

Обобщенная функция желательности нашла широкое применение для оценки качества полимерных материалов, резиновых и латексных изделий, а также при разработке различных рецептов [2.81, 2.82].

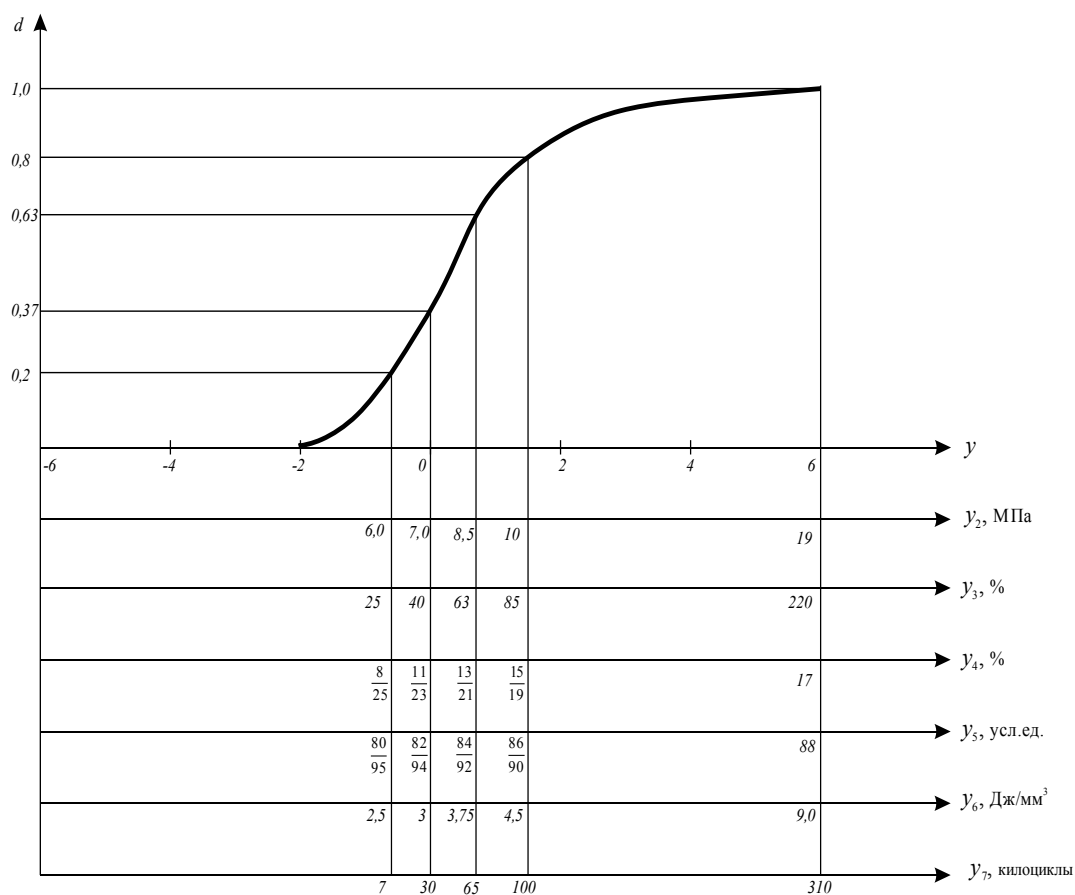
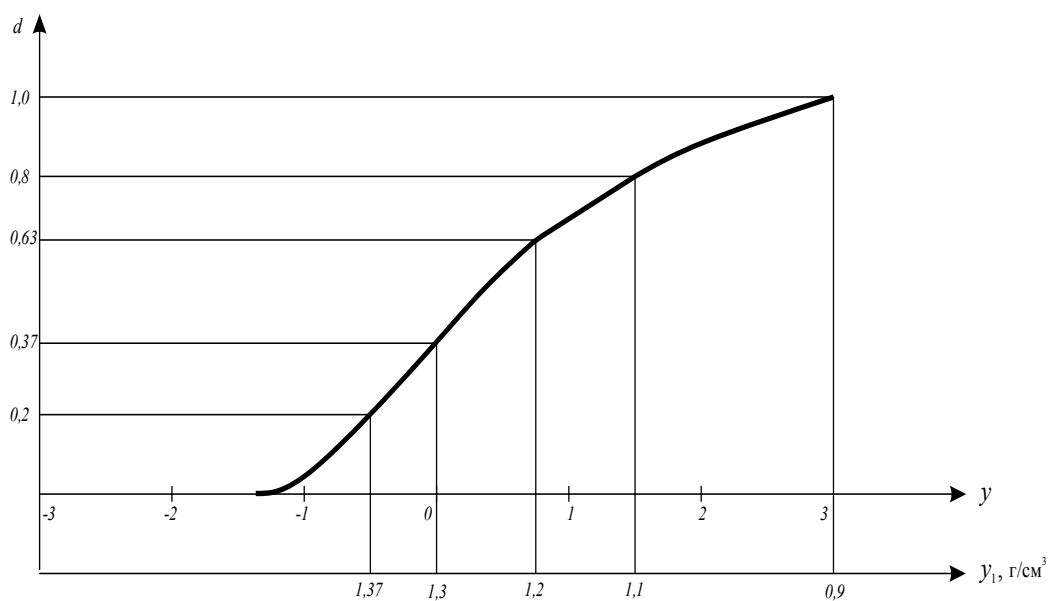


Рисунок 2.17 – Шкала желательности для обобщенного параметра оптимизации

Для кожволонa значение обобщенной функции желательности без учета коэффициентов весомости составляет 0,65, что соответствует оценке «хорошо» по шкале желательности, а с учетом коэффициентов

весомости – 0,60, что соответствует оценке «удовлетворительно». По результатам расчетов обобщенной функции желательности построена диаграмма распределения значений обобщенной функции желательности при увеличении температуры литья (рис. 2.18).



Рисунок 2.18 – Диаграмма распределения значений обобщенной функции желательности при увеличении температуры литья

Диаграмма наглядно показывает, что в интервале температур 125–140 °C обобщенная функция желательности достигает максимального значения. Внутри этого интервала все соотношения значений обобщенной функции желательности вторичного композиционного материала к значениям обобщенной функции желательности кожволлона превышают 1, что свидетельствует о превосходстве по качеству композиционных материалов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению значений обобщенной функции желательности и получению соотношений меньше 1. При последующей переработке отходов искусственных кож средняя температура по зонам литьевой машины составила 135 °C, которая не достигает температуры деструкции ПВХ и соответствует указанному выше оптимальному температурному интервалу.

2.7.1.2 Исследование влияния пластифицирующих добавок на свойства вторичных композиционных материалов

Получаемые вторичные композиционные материалы по своим свойствам практически не уступают кожволлону, за исключением значе-

ний относительного удлинения при разрыве. Данный показатель характеризует пластические свойства материалов и его низкое значение может привести к излому подошв в процессе носки обуви.

Для повышения пластических свойств вторичных композиционных материалов было предложено ввести в состав композиции пластификатор.

В качестве пластификатора для проведения исследований использовали дибутилфталат (ДБФ), так как по совместимости с поливинилхлоридом он относится к первой группе, в которую входят пластификаторы, включающие вещества, практически неограниченно совмещающиеся с ПВХ. ДБФ часто применяют в качестве вторичного пластификатора, так как он обладает высокой эффективностью, растворяющей способностью и совместимостью с разбавителями [2.46, 2.84].

Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов представлены в таблице 2.8.

При введении пластификатора увеличивается среднее расстояние между полимерными цепями и тем самым придается им достаточная подвижность [2.78], что приводит к повышению значений относительного удлинения и одновременному снижению условной прочности при растяжении (табл. 2.8), так как происходит снижение сил взаимосвязи волокон основы искусственной кожи.

Зависимость условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве от содержания пластификатора описывается квадратической моделью (рис. 2.19).

Таблица 2.8 – Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, полученных методом литья под давлением при увеличении содержания пластификатора

Содержание пластификатора (ДБФ), %	ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	N, усл. ед.	β , Дж/мм ³	N, килоциклы, не менее
0	1,16	10,0	90	15	90	3,6	30
2	1,16	9,5	100	16	88	3,7	30
4	1,16	8,0	105	17	87	3,7	30
6	1,16	7,0	115	19	86	3,9	30
8	1,16	6,2	120	23	85	4,0	30
10	1,16	5,8	150	25	85	4,0	30
кожволон	1,15	9,0	180	15	92	3,5	30
Нормируемое значение показателей по кожволону	1,3 не более	7,0 не менее	160 не менее	8-25	85-98	3,0 не менее	30 не менее

Повышение остаточной деформации после разрыва очевидно связано с увеличением необратимых пластических деформаций из-за перемещения макромолекул относительно друг друга.

Зависимость остаточной деформации после разрыва от содержания пластификатора описывается квадратической моделью (рис. 2.19).

В композиционных материалах полимерная матрица предохраняет волокна от истирания [2.85, 2.86].

При введении в композицию пластификатора происходит наполнение полимерной матрицы [2.46, 2.78], что, возможно, приводит к повышению сопротивления истиранию вторичных композиционных материалов (рис. 2.19).

Действие пластификатора заключается в понижении температуры стеклования ПВХ, кроме того, он придает пластифицируемой массе следующие свойства – мягкость и гибкость, возрастающие с увеличением содержания пластификатора [2.78]. Этим можно объяснить снижение твердости в материале (рис. 2.19).

Относительная ошибка между фактическими значениями показателей качества композиционных материалов и расчетными, полученными по уравнениям, представленным на рисунке 2.19, не превышает 6,7 %.

Таким образом, установлено, что с введением пластификатора (ДБФ) от 2 до 10 % увеличиваются значения относительного удлинения при разрыве на 50 %, остаточной деформации после разрыва – на 56,3 % и сопротивления истиранию – на 8,1 %. Одновременно наблюдается снижение следующих показателей: условной прочности при растяжении – на 38,9 % и твердости – на 3,4 %.

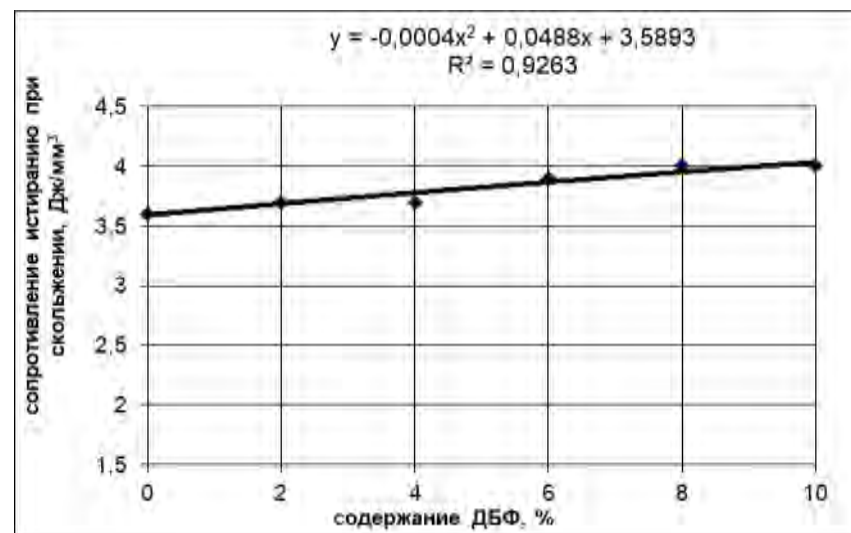
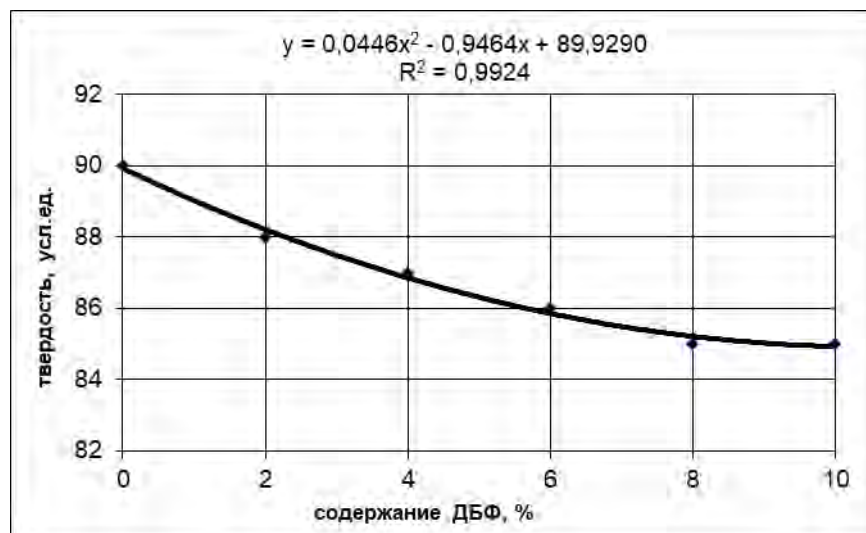
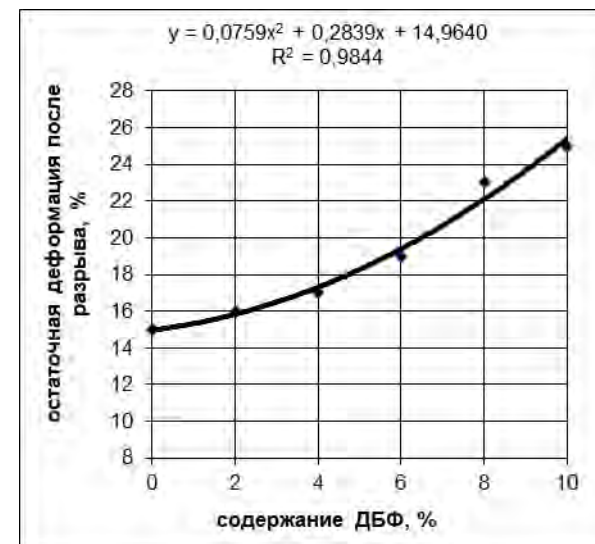
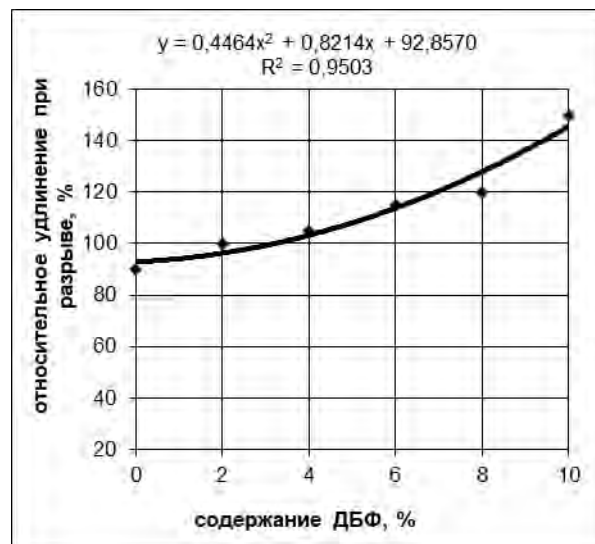
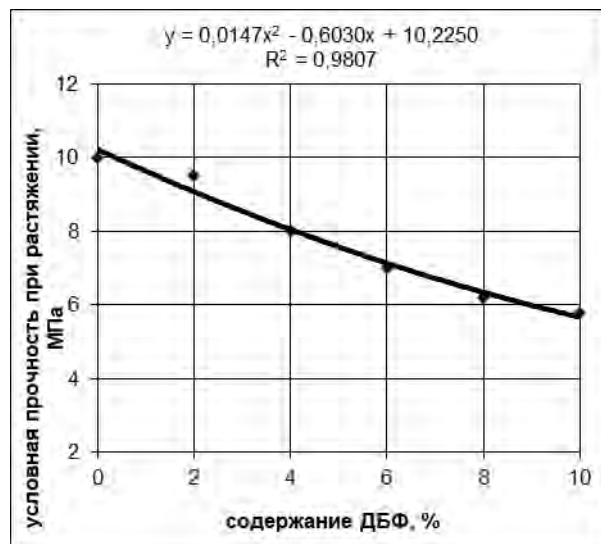


Рисунок 2.19 – Зависимость свойств вторичных композиционных материалов от содержания пластификатора

По рассчитанным значениям обобщенной функции желательности для вторичных композиционных материалов при увеличении содержания пластификатора была построена диаграмма, представленная на рисунке 2.20.

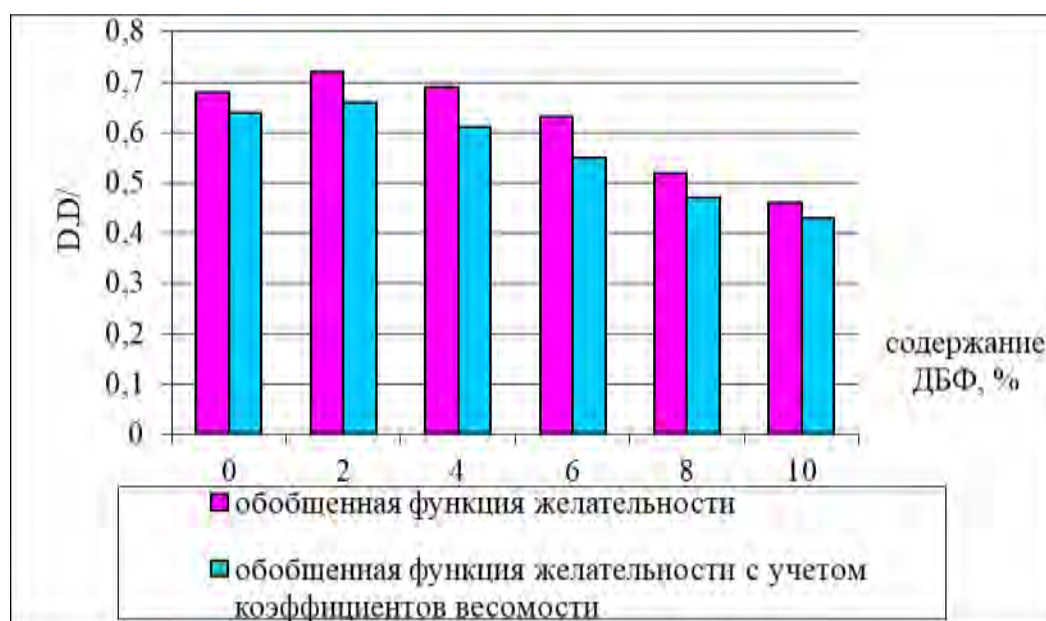


Рисунок 2.20 – Диаграмма распределения значений обобщенной функции желательности при увеличении содержания пластификатора

Диаграмма, представленная на рисунке 2.20, наглядно показывает, что при содержании пластификатора 2–4 % значения обобщенной функции желательности достигают максимума. Дальнейшее увеличение содержания пластификатора от 6 до 10 % приводит к снижению значений обобщенной функции желательности и может быть фактором повышения себестоимости получаемого композиционного материала. Таким образом, оптимальное количество содержания пластификатора составляет 2–4 %.

2.7.1.3 Исследование влияния кратности переработки на свойства вторичных композиционных материалов

С целью определения влияния кратности переработки на свойства получаемых материалов был проведен следующий эксперимент. Отходы искусственных кож в виде межшаблонных и краевых отходов подвергали пластикации, гомогенизации и грануляции. Затем из гранулята на литьевой машине получали образцы материалов. Одни образцы оставляли для проведения испытаний, а остальные измельчали на дро-

билке, затем из полученных дробленых отходов снова отливали пластину и т.д. до восьмикратной переработки.

В условиях реального производства практически не возникают ситуации, приводящие к многократной переработке материалов. В соответствии со стандартными технологиями переработки пластичных материалов достаточно добавлять 10–15 % измельченных отходов в первичную композицию без ухудшения ее свойств. Аналогичную методику можно применить и в данном случае, что позволит стабилизировать свойства материалов, подвергающихся многократной переработке. Однако установление зависимостей между изменяемыми параметрами необходимо для определения влияния диспергирующих и деструктурирующих факторов оборудования на качественные характеристики получаемых материалов, что, в свою очередь, позволит дать рекомендации по модернизации оборудования.

Пластины, полученные при увеличении кратности переработки, были подвергнуты испытаниям с целью определения показателей качества, средние значения которых сведены в таблице 2.9. По результатам таблицы построены графики зависимости свойств вторичных композиционных материалов от кратности переработки (рис. 2.21).

Таблица 2.9 – Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, полученных методом литья под давлением при увеличении кратности переработки

Кратность переработки	ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	H, усл. ед.	β , Дж/мм ³	N, килоциклы, не менее
1	1,16	10,0	90	15	90	3,7	30
2	1,16	9,5	90	15	90	3,5	30
3	1,16	9,0	89	15	89	3,4	30
4	1,16	8,0	88	14	89	3,2	30
5	1,16	7,0	88	14	90	3,0	30
6	1,16	5,5	87	14	90	2,7	30
7	1,16	4,5	85	13	89	2,5	30
8	1,16	3,4	85	13	90	2,1	30
кожволон	1,15	9,0	180	15	92	3,5	30
Нормируемое значение показателей по кожволону	1,3 не более	7,0 не менее	160 не менее	8-25	85-98	3,0 не менее	30 не менее

Установлено, что такие показатели, как плотность и твердость при увеличении кратности переработки практически не изменяются. Очевидно, это связано с тем, что уже при однократной переработке достигается максимально плотная укладка макромолекул полимера в сетчатой армирующей структуре из нитей основы искусственной кожи благодаря оптимальному температурному режиму.

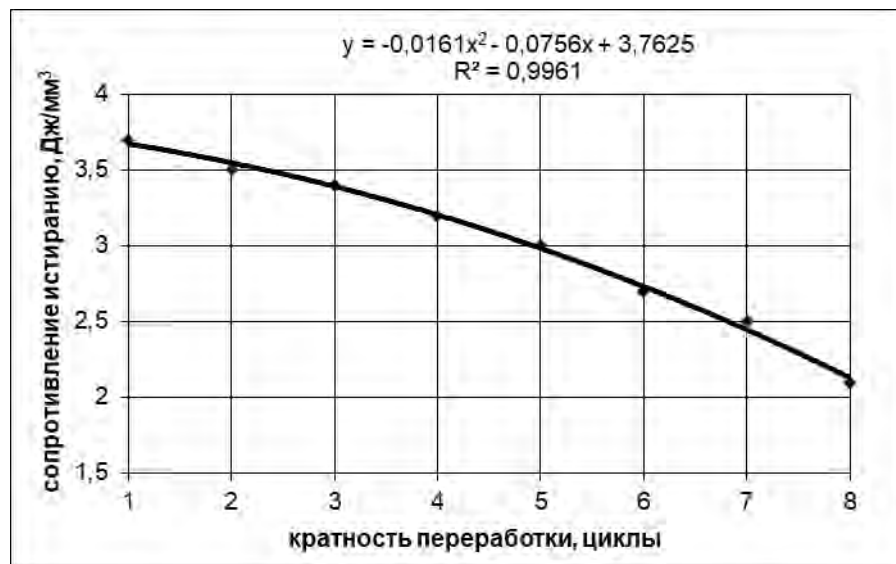
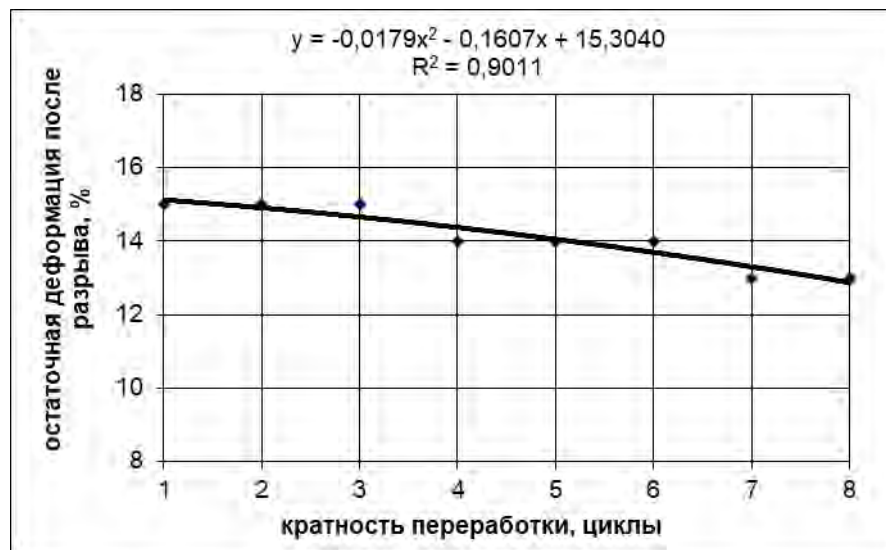
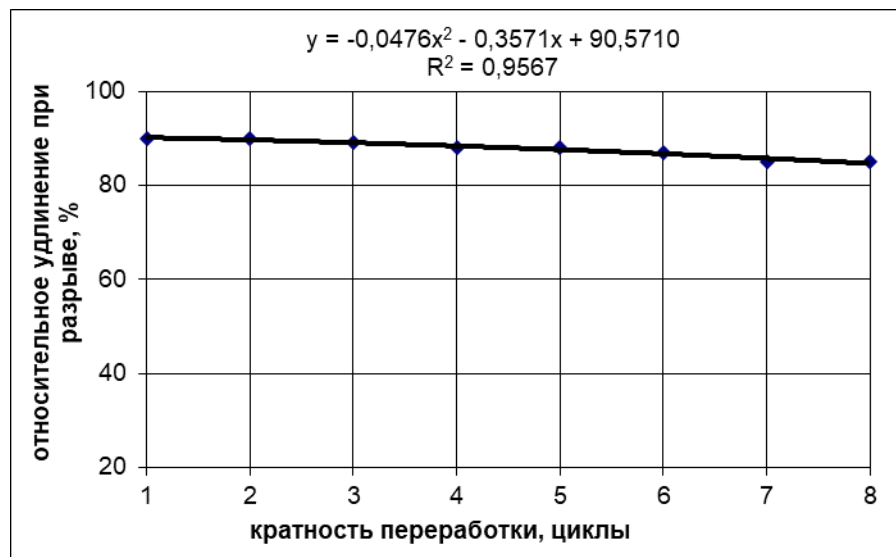
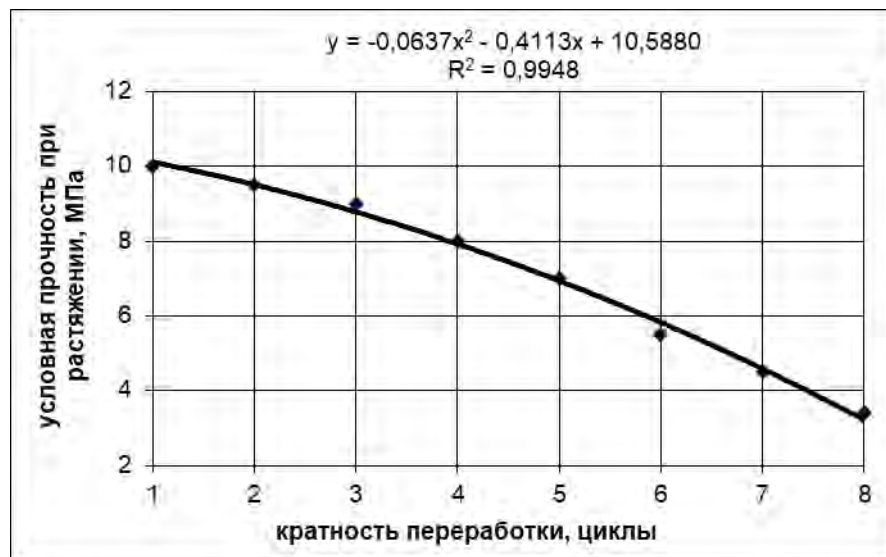


Рисунок 2.21 – Зависимость свойств вторичных композиционных материалов от кратности переработки

Значения условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, остаточной деформации после разрыва и сопротивления истиранию снижаются при увеличении кратности переработки. Это связано с изменениями, происходящими в структуре композиционного материала. Кратность переработки способствует увеличению механической деструкции полимера и приводит к разрыву макромолекул, ослабляются силы межмолекулярного взаимодействия, увеличиваются необратимые пластические деформации материала [2.46, 2.78, 2.87], что в свою очередь приводит к снижению исследуемых показателей. Установлено, что после восьмикратной переработки условная прочность при растяжении снижается на 66 %, относительное удлинение при разрыве – на 5,6 %, остаточная деформация после разрыва – на 13,3 %, сопротивление истиранию – на 43,2 %.

Зависимость исследуемых показателей качества вторичных композиционных материалов от кратности переработки описывается квадратической моделью (рисунок 2.21). Относительная ошибка между фактическими значениями показателей качества вторичных композиционных материалов и полученными расчетным путем не превышает 5,9 %. Проведены расчеты по определению обобщенной функции желательности вторичного композиционного материала при увеличении кратности переработки. По результатам расчета построена диаграмма распределения обобщенной функции желательности (рисунок 2.22).

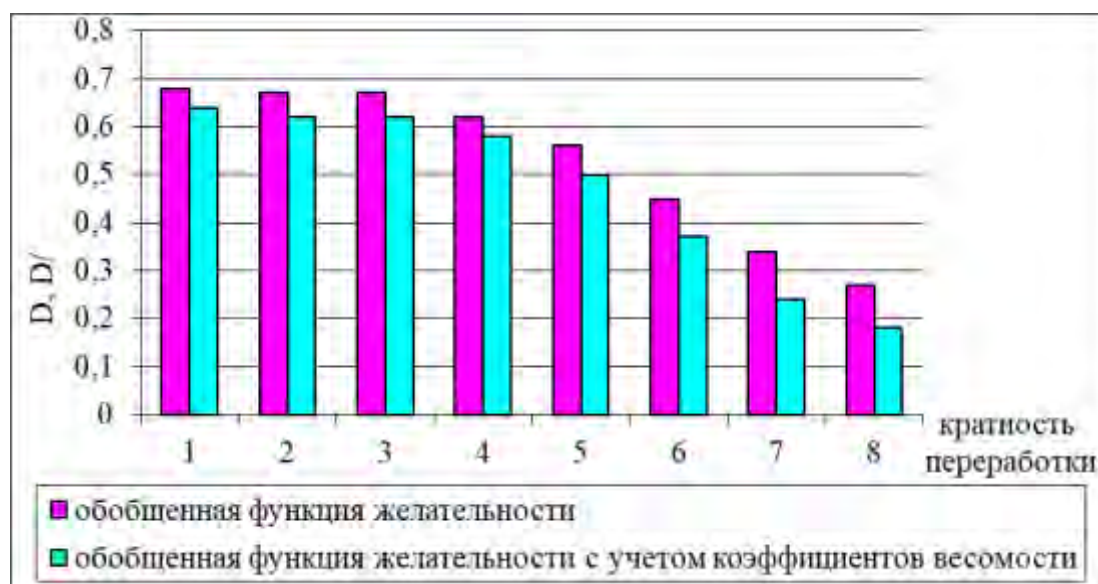


Рисунок 2.22 – Диаграмма распределения значений обобщенной функции желательности при увеличении кратности переработки

Анализ диаграммы показывает, что с увеличением кратности переработки значения обобщенной функции желательности снижаются. После 3-кратной переработки значения обобщенной функции желательности ниже аналогичных значений по кожволону.

2.7.2 Метод прокатки

2.7.2.1 Исследование влияния пластифицирующих добавок на свойства вторичных композиционных материалов

По описанной в подразделе 2.3 технологической схеме (см. рис. 2.3) были получены вторичные композиционные материалы, отличающиеся содержанием пластификатора. Средние экспериментальные значения показателей качества представлены в таблице 2.10, а графическое изображение соответствующих зависимостей приведено на рисунке 2.23. Относительная ошибка среднего значения для исследуемых показателей качества не превышает 5 %.

Таблица 2.10 – Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, полученных методом прокатки при изменении содержания пластификатора

Содержание пластификатора (ДБФ), %	ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	H , усл. ед.	β , Дж/мм ³	N , килоциклы, не менее
0	1,16	9,2	78	16	90	3,1	30
2	1,16	10,2	100	18	90	3,5	30
4	1,16	10,0	107	20	89	3,8	30
6	1,16	10,0	120	22	87	4,0	30
8	1,16	9,7	150	22	85	4,0	30
10	1,16	9,0	170	24	83	4,0	30
кожволон	1,15	9,0	180	15	92	3,5	30
Нормируемое значение показателей по кожволону	1,3 не более	7,0 не менее	160 не менее	8-25	85-98	3,0 не менее	30 не менее

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что значения показателей качества композиционного материала увеличились по сравнению с методом литья под давлением, благодаря применению специализированного оборудования и дополнительному введению пластификатора (ДБФ). Использование специализированного оборудования снижает термомеханическое воздействие на композицию, что связано с сокращением этапа грануляции и замены литья под давлением на формирование в межвалковом зазоре прокатных валков, а дополнительное введение ДБФ позволило увеличить пластичность и гибкость вторичного композиционного материала.

Зависимость условной прочности при растяжении от кратности переработки описывается квадратической моделью (рис. 2.23).

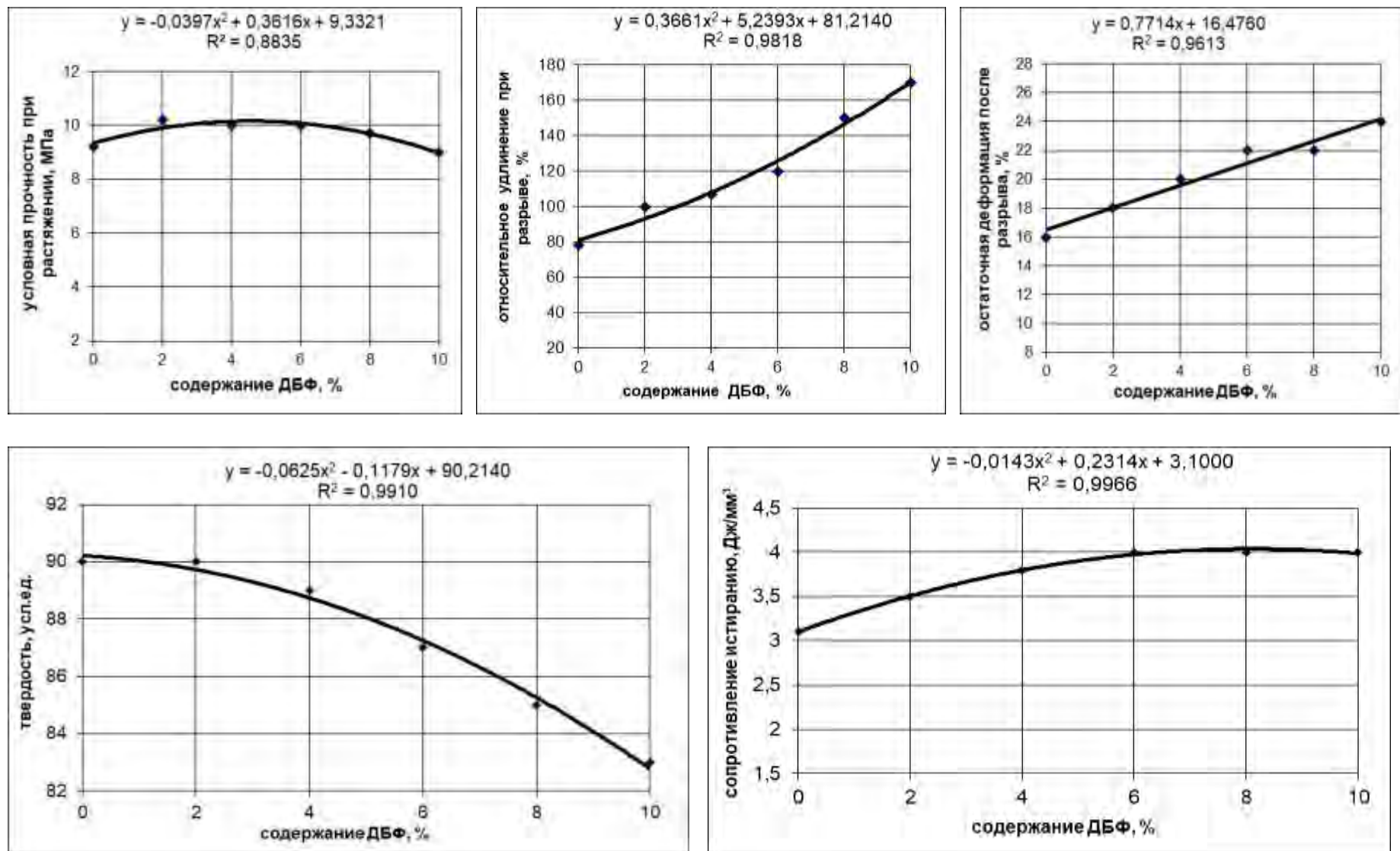


Рисунок 2.23 – Зависимость свойств вторичных композиционных материалов от содержания пластификатора (метод прокатки)

Значения условной прочности при растяжении с введением пластификатора до 6 % увеличиваются, а затем наблюдается снижение значений исследуемого показателя.

При введении пластификатора увеличиваются эластические и пластические свойства вторичного композиционного материала [2.78], которые приводят к повышению значений относительного удлинения при разрыве и остаточной деформации после разрыва.

Увеличение содержания пластификатора также приводит к гибкости и мягкости материала [2.78], что в свою очередь способствует снижению значений твердости.

Увеличение содержания пластификатора приводит к наполненности полимерной матрицы [2.46, 2.78], что, возможно, приводит к повышению значений сопротивления истиранию.

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что введение пластификатора от 2 до 10 % приводит к увеличению значений относительного удлинения при разрыве – на 61,9 %, остаточной деформации после разрыва – на 33,3 %, сопротивления истиранию – на 14,3 % и снижению твердости – на 7,8 %.

На рисунке 2.24 представлена диаграмма распределения значений обобщенной функции желательности вторичного композиционного материала при увеличении содержания пластификатора.

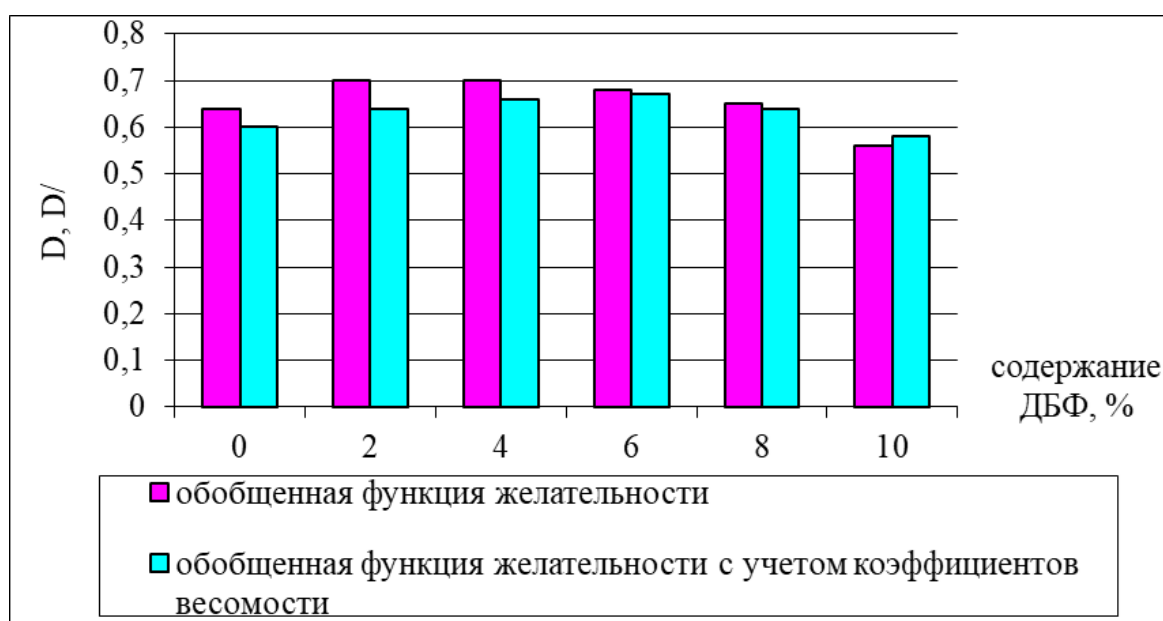


Рисунок 2.24 – Диаграмма распределения значений обобщенной функции желательности при увеличении содержания пластификатора

Диаграмма наглядно показывает, что, начиная с 6 %, значения обобщенной функции желательности снижаются. Внутри интервала от 2 до 8 % значения обобщенной функции желательности изменяются незначительно и по шкале желательности соответствуют оценке «хорошо»

(см. табл. 2.7). Потому для выявления оптимального количества пластификатора требуется привлечение дополнительных факторов, характеризующих рациональность технологического процесса получения вторичных композиционных материалов. В качестве такого фактора может выступать возможное увеличение себестоимости готового изделия при повышении содержания пластификатора. В связи с этим, аналогично, как и в методе литья под давлением, оптимальное содержание пластификатора составляет 2–4 %.

2.7.2.2 Исследование влияния степени диспергирования и кратности переработки на свойства вторичных композиционных материалов

В процессе проведения экспериментальных исследований было выдвинуто предположение о влиянии на показатели качества композиционных материалов длины волокнистых компонентов, образованных нитями основы искусственной кожи. Для подтверждения высказанного предположения был проведен следующий эксперимент: отходы искусственной кожи были разделены на две части, первую часть отходов подвергали измельчению на роторно-ножевой дробилке с размером частиц $2\div 3$ мм, а вторую – резке на кусочки размером $10\div 30$ мм. После переработки измельченных отходов на шнековом экструдере получали образцы материалов. Часть образцов из партии дробленых и резаных отходов оставляли для проведения испытаний, а остальные повторно измельчали либо на дробилке, либо разрезали на кусочки 20×20 мм в зависимости от партии отходов и так до восьмикратной переработки.

В таблице 2.11 приведены средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, относительная ошибка которых не превышает 5 %. В таблице приняты следующие обозначения: $P_1 - P_8$ – образцы, подвергшиеся резке; $D_1 - D_8$ – образцы, подвергшиеся дроблению на роторно-ножевом измельчителе. Индекс в обозначениях указывает кратность переработки. По данным из таблицы 2.11 построены графики зависимости исследуемых показателей качества от степени диспергирования и кратности переработки (рис. 2.25).

Анализ данных таблицы 2.11 позволил выявить зависимость свойств вторичного композиционного материала от изменяемых параметров. Установлено, что значения показателей твердости и плотности практически не изменяются от кратности переработки и степени диспергирования, что возможно связано с постоянными параметрами технологического режима получения материала (температуры и давления).

Таблица 2.11 – Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, полученных методом прокатки при изменении кратности переработки и степени диспергирования

Обозначение материала	ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	H , усл. ед.	β , Дж/мм ³	N , килоциклы, не менее
P ₁	1,2	12,5	40	10	93	3,2	30
P ₂	1,2	12,2	42	11	92	3,3	30
P ₃	1,2	12,3	42	13	92	3,3	30
P ₄	1,2	12,0	42	14	93	3,3	30
P ₅	1,2	12,0	42	14	92	3,2	30
P ₆	1,2	11,8	43	15	93	2,9	30
P ₇	1,2	10,2	44	16	92	2,8	30
P ₈	1,2	9,8	45	16	92	2,5	30
D ₁	1,17	9,1	76	18	90	3,1	30
D ₂	1,16	9,1	75	19	91	3,2	30
D ₃	1,16	8,9	80	19	90	3,3	30
D ₄	1,16	9,0	85	20	91	3,2	30
D ₅	1,17	8,1	90	21	91	2,9	30
D ₆	1,17	8,3	94	21	91	2,9	30
D ₇	1,16	7,9	95	21	91	2,7	30
D ₈	1,17	7,0	104	22	90	2,6	30
кожволон	1,15	9,0	180	15	92	3,5	30
Нормируемое значение показателей по кожволону	1,3 не более	7,0 не менее	160 не менее	8-25	85-98	3,0 не менее	30 не менее

Значения условной прочности при растяжении, как у резаных, так и у дробленых материалов, с увеличением кратности переработки снижаются (рис. 2.25).

При этом следует отметить, что к восьмой переработке прочность резаных образцов примерно соответствует прочностным показателям дробленых однократно образцов [2.88]. Очевидно, это связано с диспергированием волокнистой структуры в процессе экструзионной переработки, которая протекает следующим образом. Вначале в зоне загрузки происходит разрушение волокнистого наполнителя вместе с поливинилхлоридным покрытием за счет среза витками шнека (эффект ножиц). Известно, что за счет измельчения в пластикаторе с конической загрузочной зоной относительное уменьшение длины волокна наполнителя может достигать 37–40 % [2.89]. Далее происходит наиболее интенсивное разрушение в зоне плавления, а именно за счет сдвиговых деформаций в тонком пристенном слое, где наиболее вероятная длина разрушенных волокон составляет 2–4 мм. В зоне дозирования интенсивность разрушения наполнителя резко снижается вследствие уменьшения действующих напряжений.

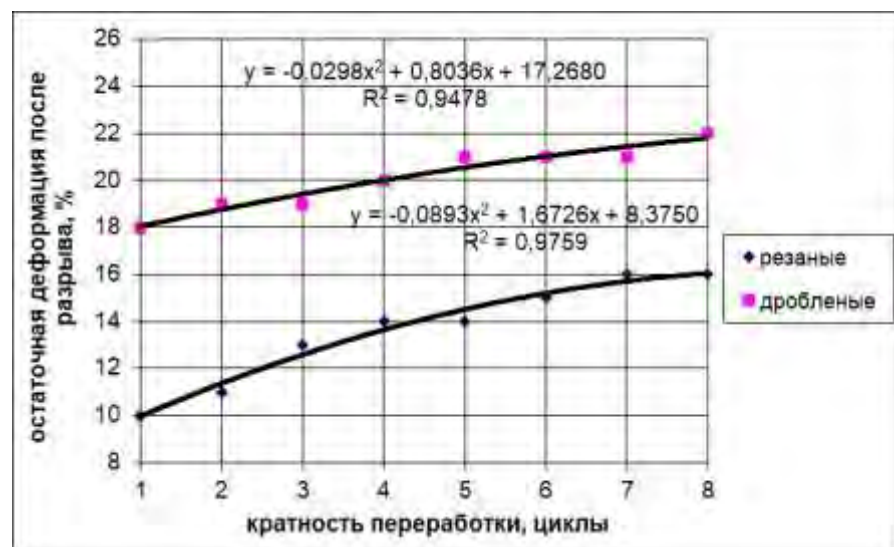
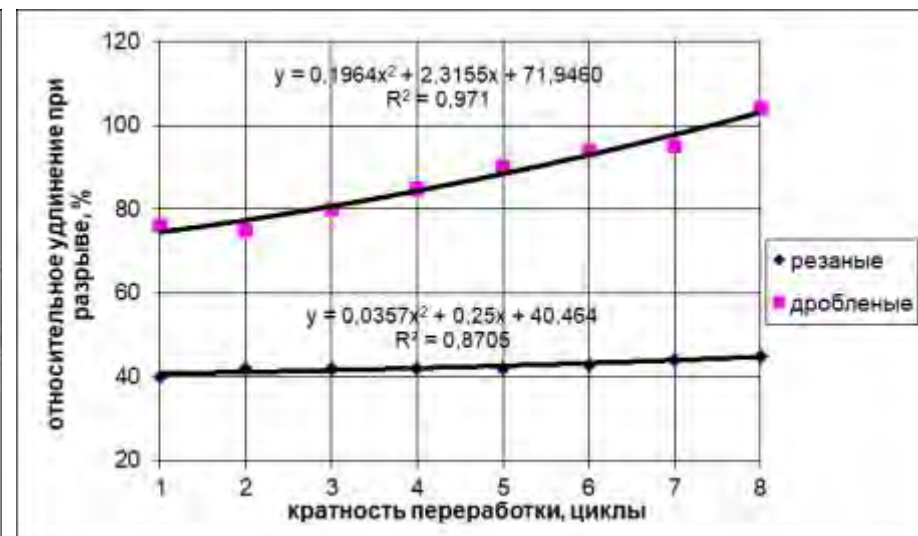
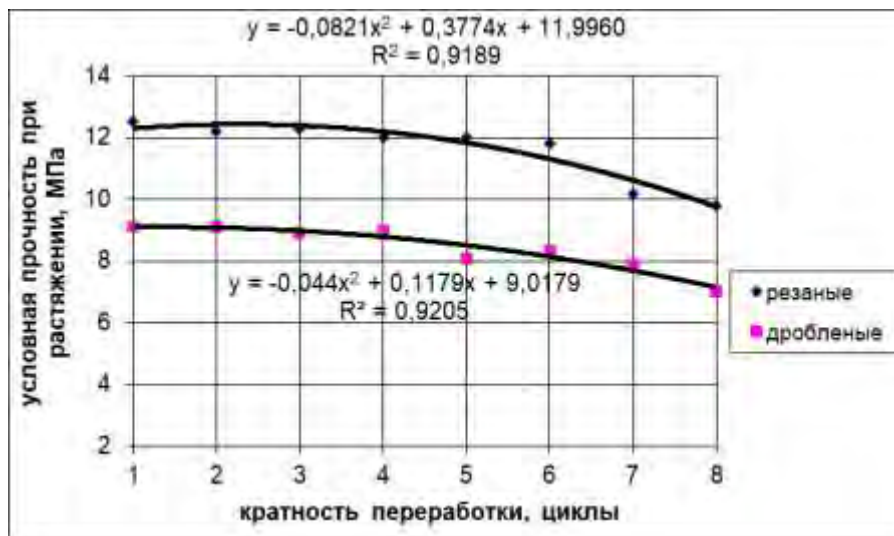


Рисунок 2.25 – Зависимость свойств вторичных композиционных материалов от кратности переработки и степени диспергирования

В нашем случае характер разрушения волокнистого наполнителя происходит менее интенсивно, что объясняется, очевидно, достаточно большим зазором между шнеком и корпусом (из-за их износа). В противном случае снижение прочностных свойств могло протекать более интенсивно, чем получается на практике.

С увеличением кратности переработки и степени диспергирования происходит повышение значений таких показателей, как относительное удлинение при разрыве и остаточная деформация после разрыва (см. рис. 2.25). При этом исследуемые значения показателей ниже у материалов, подвергшихся предварительной резке, что, возможно, связано с жесткостью волокнистой структуры. Зависимость сопротивления истиранию от кратности переработки и степени диспергирования описывается квадратической моделью (рис. 2.25). При этом значения исследуемого показателя практически одинаковые как у резаных, так и у дробленых образцов материалов.

На основании экспериментальных данных установлено, что в материалах, подвергшихся предварительному дроблению, с увеличением кратности переработки снижается условная прочность при растяжении на 23,1 %. Одновременно наблюдается увеличение значений относительного удлинения при разрыве на 36,8 %, остаточной деформации после разрыва на 22,2 %. В материалах, подвергшихся предварительной резке к 8-кратной переработке, значения условной прочности при растяжении снижаются на 21,6 %. В исследуемых материалах наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве на 12,5 %, остаточной деформации на 60 %.

После проведенных исследований по определению показателей качества вторичных композиционных материалов была рассчитана средняя длина волокон на каждом из полученных изображений (см. рис. 2.11, 2.12). Для определения длины волокон была использована разработанная методика [2.90–2.92], которая описана в разделе 2.6. С помощью данной методики, предназначенной для анализа данных на ПЭВМ методами математической статистики, была произведена обработка полученных данных и рассчитана средняя длина волокон на каждом из изображений в мм. Результаты расчетов представлены в таблице 2.12

Таблица 2.12 – Средняя длина волокон вторичных композиционных материалов (методом прокатки)

Обозначение материала	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₇	P ₈	Д ₁	Д ₂	Д ₃	Д ₄	Д ₅	Д ₆	Д ₇	Д ₈
Средняя длина волокон, мм	3,35	1,92	1,73	1,17	1,19	0,94	0,83	0,69	0,97	0,88	0,88	0,88	0,86	0,82	0,78	0,69

На основании полученных данных построен график зависимости средней длины волокон от кратности переработки и степени диспергирования, который представлен на рисунке 2.26.

Как видно из графика, длина волокон у композиционных материалов, подвергшихся как предварительной резке, так и дроблению, с увеличением кратности переработки уменьшается. При этом у дробленых образцов материалов с увеличением кратности переработки снижение значений средней длины волокон менее интенсивно, чем для резаных образцов материалов. Это очевидно связано с особенностями применяемого оборудования.

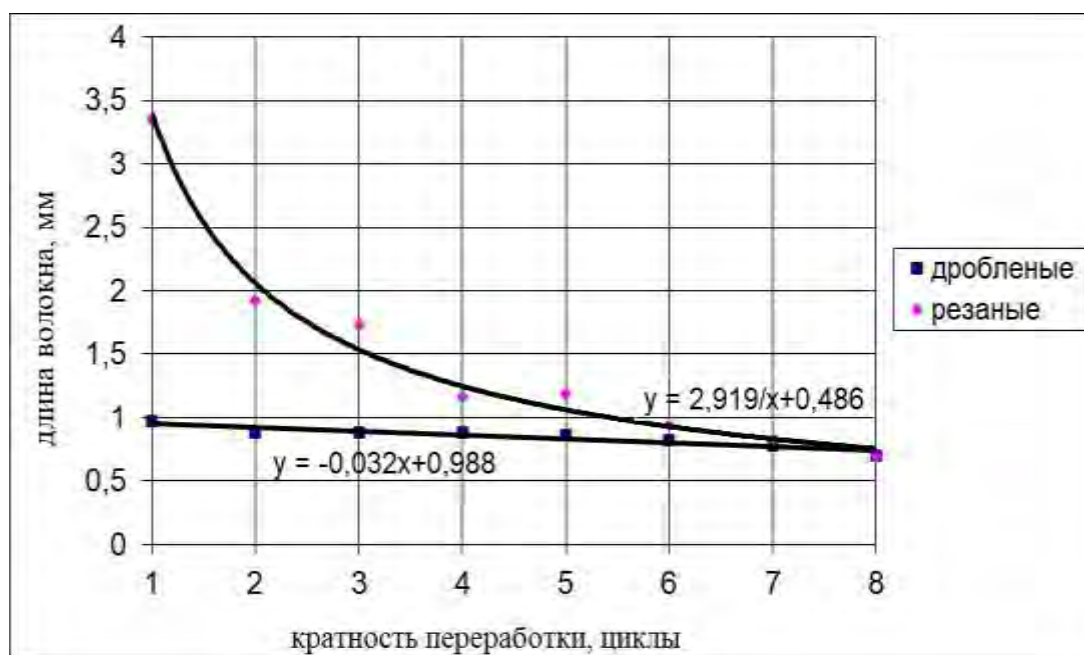


Рисунок 2.26 – Зависимость средней длины волокон от кратности переработки и степени диспергирования

Получены математические модели (рис. 2.26), характеризующие зависимость средней длины волокон от кратности переработки и степени диспергирования. Проверка адекватности полученных моделей проводилась по критерию Фишера (F_R). Модель считалась адекватной, если расчетное значение критерия Фишера (F_R) не превышала табличного (F_T). Для указанных на рисунке 2.26 моделей $F_T > F_R$, следовательно, гипотеза об адекватности моделей не отвергается.

С помощью регрессионного анализа была установлена связь между длиной волокон и показателями качества вторичных композиционных материалов. Для материалов, подвергнутых предварительной резке (P_1 - P_8), определены уравнения зависимостей регрессии между:

1) длиной волокон и условной прочностью при растяжении (коэффициент детерминации – 79,66)

$$y = -\frac{2,378}{x} + 13,624 \quad (2.26)$$

2) длиной волокон и относительным удлинением при разрыве (коэффициент детерминации – 89,61)

$$y = \frac{2,919}{x} + 39,374 ; \quad (2.27)$$

3) длиной волокон и остаточной деформацией после разрыва (коэффициент детерминации – 95,97)

$$y = 0,941x^2 - 6,166x + 20,061 ; \quad (2.28)$$

4) длиной волокон и сопротивлением истиранию (коэффициент детерминации – 81,43)

$$y = -0,304x^2 + 1,418x + 1,831 . \quad (2.29)$$

Для материалов, подвергнутых дроблению (Д₁-Д₈), установлены следующие уравнения регрессии, описывающие взаимосвязь между:

1) длиной волокон и условной прочностью при растяжении (коэффициент детерминации – 87,56)

$$y = -17,036x^2 + 36,335x - 10,011 ; \quad (2.30)$$

2) длиной волокон и относительным удлинением при разрыве (коэффициент детерминации – 84,42)

$$y = -111,467x + 181,565 ; \quad (2.31)$$

3) длиной волокон и остаточной деформацией после разрыва (коэффициент детерминации – 83,31):

$$y = -31,033x^2 + 36,643x + 11,508 ; \quad (2.32)$$

4) длиной волокон и твердостью (коэффициент детерминации – 59,104):

$$y = -48,319x^2 + 79,630x + 58,131 ; \quad (2.33)$$

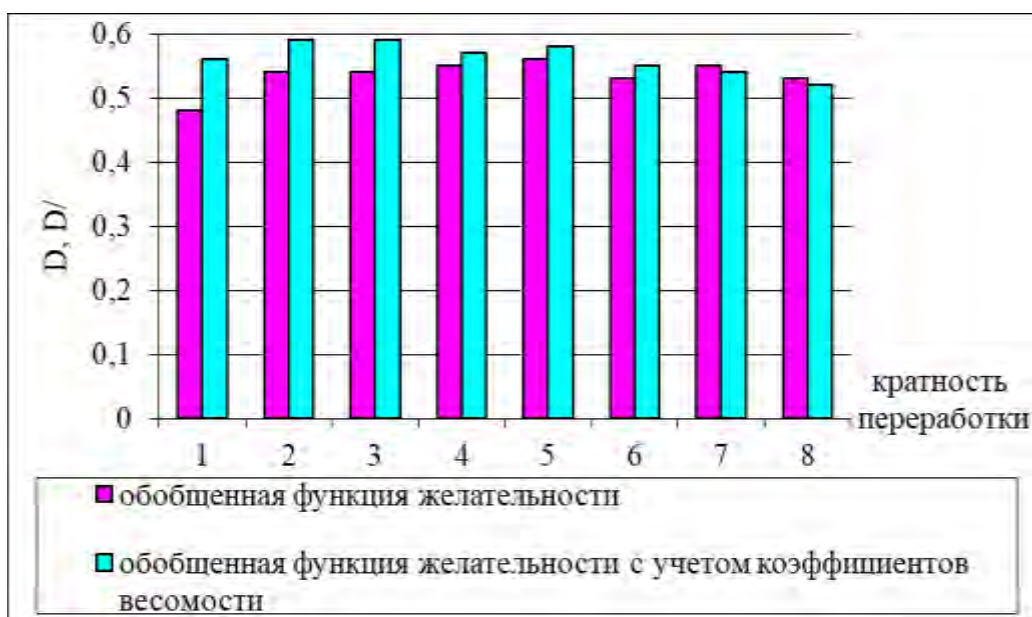
5) длиной волокон и сопротивлением истиранию (коэффициент детерминации – 70,48)

$$y = -6,692x^2 + 13,511x - 3,611. \quad (2.34)$$

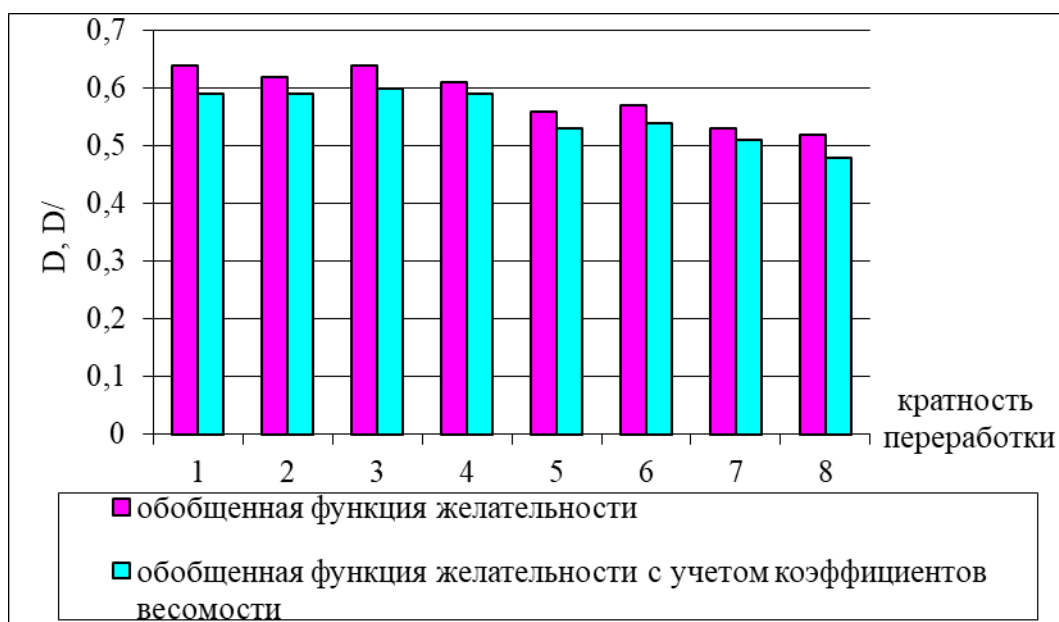
Известно, что коэффициент детерминации является величиной нормированной, т.е. не превышающей 100 %. Этот коэффициент показывает, какая часть изменений "У" может быть обусловлена изменениями "Х" с использованием конкретного уравнения регрессии, описывающего связь этих переменных. Следовательно, вычисленные значения коэффициента детерминации показывают, что средняя длина волокон у резаных образцов вторичных композиционных материалов является превалирующим фактором по полученным уравнениям регрессии, так как на долю неизвестных факторов приходится не более 21,3 %. Для вторичных композиционных материалов, полученных после предварительного дробления, средняя длина волокон является превалирующим фактором для таких показателей, как условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и остаточная деформация после разрыва (доля неизвестных факторов не превышает 16,7 %).

Полученные результаты свидетельствуют, что именно диспергирующее воздействие оборудования, посредством которого происходит уменьшение длины волокон, является одним из основных факторов, оказывающим влияние на прочность получаемых материалов. Данное обстоятельство является весьма важным, поскольку позволяет осуществить иной подход к начальным установочным параметрам, закладываемым не только в технологический процесс переработки, но и в техническое задание на разработку специализированного оборудования, применяемого для рециклинга [2.47, 2.93–2.98].

По результатам расчета обобщенной функции желательности построены диаграммы ее распределения при увеличении кратности переработки и степени диспергирования (рис. 2.27). Анализ диаграмм показывает, что значения обобщенной функции желательности при увеличении кратности переработки и степени диспергирования изменяются незначительно и внутри каждого интервала соответствуют оценке «удовлетворительно». Однако полученные значения обобщенной функции желательности ниже значений по кожволону.



а) композиционный материал, подвергшийся предварительной резке



б) композиционный материал, подвергшийся предварительному дроблению

Рисунок 2.27 – Диаграммы распределения значений обобщенной функции желательности при увеличении кратности переработки

Проанализировав значения частных функций желательности, установлено, что для получения вторичных композиционных материалов с высокими значениями обобщенной функции желательности необходимо одновременное сочетание высоких значений частных функций желательности по показателям условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и остаточной деформации после разрыва.

2.7.2.3 Исследование влияния кратности переработки на свойства вторичных композиционных материалов, полученных на разработанном оборудовании

На основании полученных ранее результатов исследования влияния содержания пластификатора (см. табл. 2.10), кратности переработки и степени диспергирования (см. табл. 2.11) на показатели качества вторичных композиционных материалов было рекомендовано введение ДБФ в размере 4% в исходную композицию с последующим рециклингом по разработанной технологической схеме и оборудовании (см. рис. 2.5, 2.6). При этом образцы получаемых вторичных композиционных материалов подвергали многократной переработке. Средние значения показателей качества исследуемых материалов представлены в таблице 2.13. В таблице приняты следующие обозначения материалов: I–VIII, где порядковый номер означает количество переработок. Относительная ошибка среднего значения по изучаемым показателям не превышает 5 %.

Таблица 2.13 – Средние значения показателей качества вторичных композиционных материалов, полученных методом прокатки на разработанном оборудовании при увеличении кратности переработки

Кратность переработки	ρ , г/см ³	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	N, усл. ед.	β , Дж/мм ³	N, килоциклы, не менее
I	1,20	12,0	56	14	89	3,7	30
II	1,20	12,0	58	14	90	3,5	30
III	1,20	11,8	58	15	90	3,2	30
IV	1,20	11,5	60	15	89	3,2	30
V	1,20	11,0	64	16	90	3,1	30
VI	1,20	11,0	64	16	90	3,0	30
VII	1,20	10,5	66	18	90	3,0	30
VIII	1,20	10,2	66	18	89	2,8	30
кожволон	1,15	9,0	180	15	92	3,5	30
Нормируемое значение показателей по кожволону	1,3 не более	7,0 не менее	160 не менее	8-25	85-98	3,0 не менее	30 не менее

На рисунке 2.28 построены графики зависимости свойств вторичных композиционных материалов при увеличении кратности переработки. Зависимость исследуемых показателей качества от изменяемого параметра характеризуется квадратической моделью. Для сравнительной характеристики на графики нанесены ранее полученные зависимости свойств вторичных композиционных материалов при увеличении кратности переработки (данные приведены на рисунке 2.25).

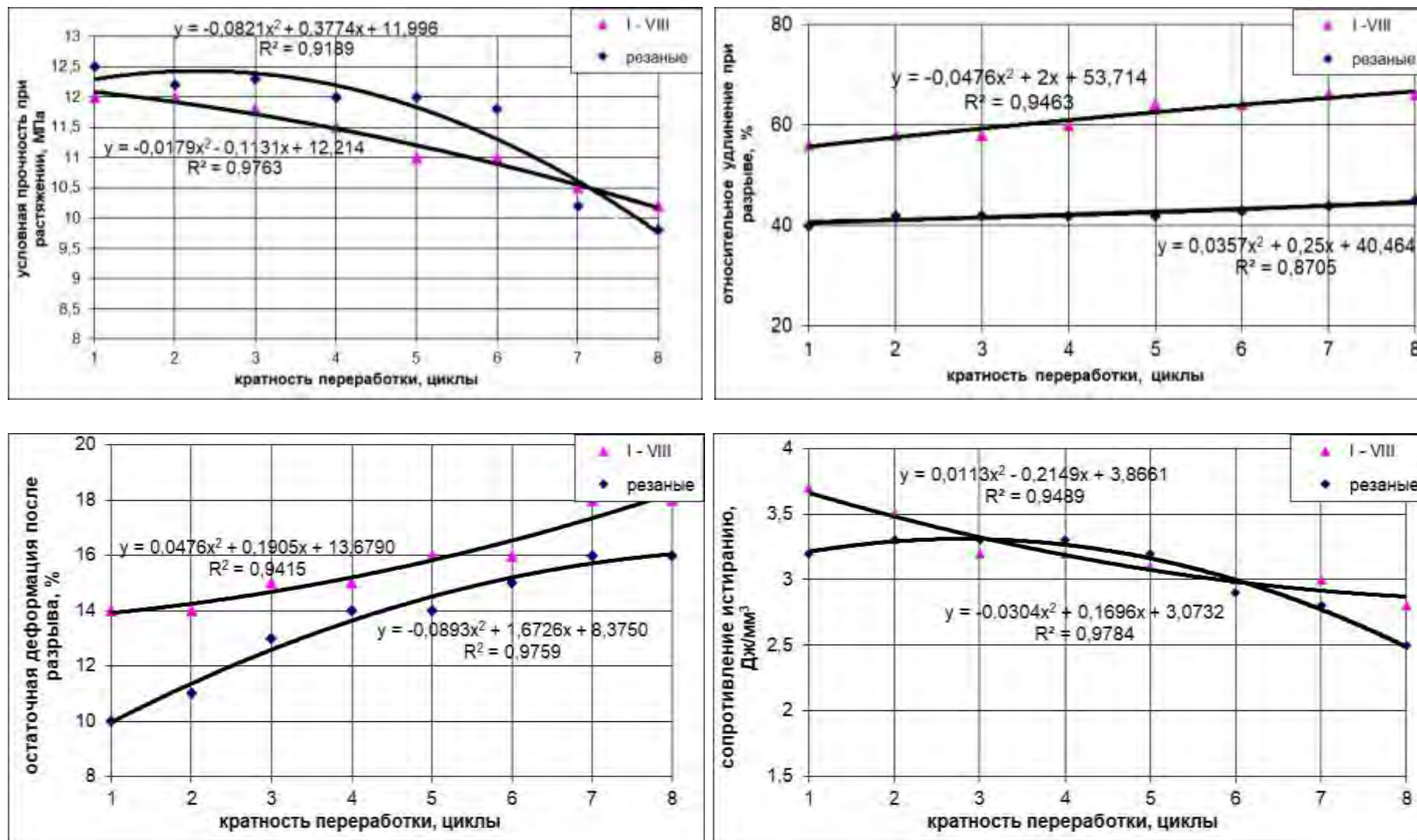


Рисунок 2.28 – Зависимость свойств вторичных композиционных материалов от кратности переработки

Анализ полученных результатов показал, что использование разработанного оборудования, позволяющего снизить степень диспергирования волокон основы искусственной кожи в процессе переработки, а также дополнительное введение пластификатора приводит к получению вторичного композиционного материала с высокими значениями показателей качества. Установлено, что при однократной переработке значение обобщенной функции желательности без учета коэффициента весомости соответствует значению для кожволона (0,65), а с учетом коэффициента весомости – превосходит ($D/\text{кожволона}=0,60$; $D/\text{компол. материал}=0,65$).

На рисунке 2.29 представлена диаграмма распределения обобщенной функции желательности для образцов материалов с обозначением I–VIII. Диаграмма наглядно показывает, что после 3-кратной переработки наблюдается увеличение значений обобщенного показателя желательности, которое связано с непосредственным увеличением значений частных функций желательности таких показателей, как относительное удлинение при разрыве и остаточная деформация после разрыва. Дальнейшее увеличение кратности переработки приводит к незначительному снижению исследуемого параметра.

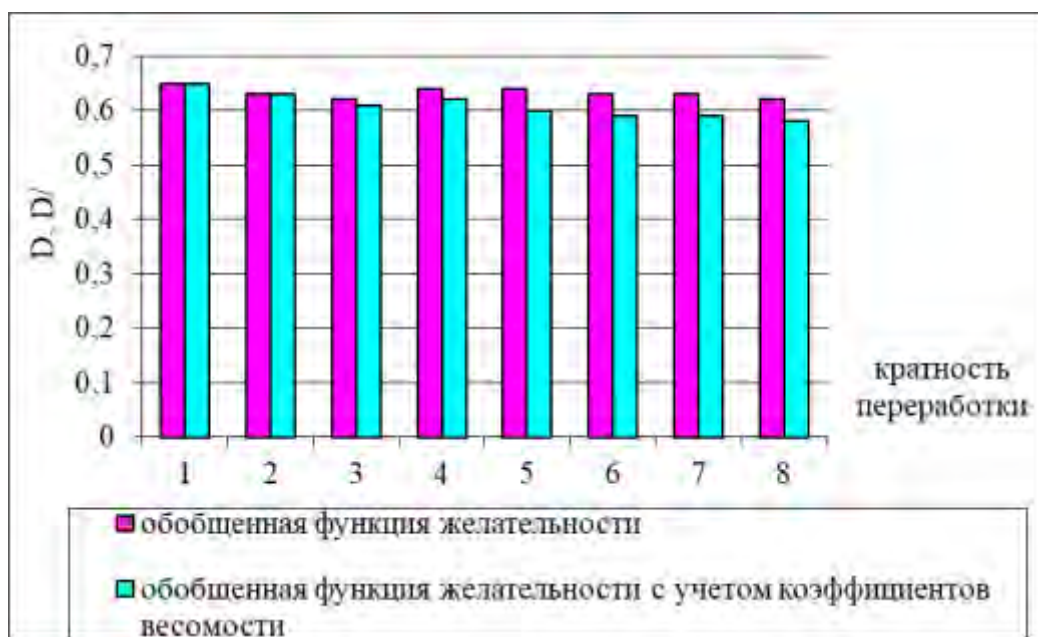


Рисунок 2.29 – Диаграмма распределения значений обобщенной функции желательности при увеличении кратности переработки

Таким образом, с учетом значений обобщенной функции желательности и минимизации затрат на переработку отходов искусственных кож, оптимальным вариантом рециклинга является прокатка с использованием оборудования, совмещающего две функции: процесс измельчения и процесс экструзии. Это значительно повышает эффектив-

ность процесса переработки, сокращает производственные площади и упрощает технологическую схему процесса переработки.

Известно, что при 140 °С начинается разложение поливинилхлорида, сопровождающееся выделением хлористого водорода [2.46, 2.99]. При производстве композиционных материалов из отходов искусственных кож с ПВХ покрытием температура переработки составляет 125–140 °С. Указанная температура ниже температуры деструкции поливинилхлорида (170 °С), однако при температурах выше 130 °С возможно выделение хлористого водорода, хлорированных углеводородов, углеводородов [2.78, 2.99, 2.100]. Характерным признаком деструкции ПВХ является все возрастающее выделение хлористого водорода. В состав перерабатываемых отходов искусственных кож помимо поливинилхлоридного покрытия входят полиамидные и хлопчатобумажные волокна. Материалы на основе полиамидов обладают высокой химической стойкостью в интервале температур 200–300 °С [2.101]. Таким образом, при производстве композиционных материалов из отходов искусственных кож возникает необходимость в изучении миграции вредных веществ из ПВХ в воздух рабочей зоны [2.102, 2.103].

Согласно ГОСТ 12.3.030-83 [2.104] установлен перечень вредных веществ, содержание которых подлежит контролю в воздухе рабочей зоны при переработке основных видов пластических масс. В данном ТНПА также установлены значения предельно допустимых концентраций вредных веществ.

Забор воздуха из рабочей зоны и определение концентрации вредных веществ при переработке отходов искусственных кож осуществляли специалисты лабораторного отделения гигиены труда ГУ «Витебский областной центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья». На основании ТНПА и разработанных методик, специалистами лаборатории проведены исследования по определению в воздухе рабочей зоны следующих веществ: свинец, ацетальдегид, хлористый водород, дибутилфталат. Согласно полученным результатам свинца, ацетальдегида и хлористого водорода в воздухе рабочей зоны не обнаружено, а концентрация дибутилфталата в 50 раз ниже гигиенического норматива. На основании лабораторного контроля за состоянием воздушной среды (рабочее место у экструдера по переработке отходов искусственных кож с ПВХ покрытием) сделано заключение о не превышении предельно допустимых концентраций вредных химических веществ.

Разработана новая технологическая схема переработки отходов искусственных кож, которая предполагает объединение отдельной операции измельчения с последующей экструзией при осуществлении резки отходов валковыми ножами в загрузочном бункере экструдера. Это позволяет сократить материальные и энергетические расходы на экс-

плуатацию излишнего оборудования и трудовые затраты за счет уменьшения количества обслуживающих рабочих, по сравнению с методом литья под давлением, с трех человек до двух.

Предложена новая методика определения длины волокон вторичных композиционных материалов, заключающаяся в обработке изображений, полученных методом растровой графики, средствами графического пакета с последующим переводом изображений в векторный формат и определением количества волокон и их длин. Для обработки информации, полученной в векторном формате, была создана специализированная программа в TurboPascal.

Исследовано влияние на свойства вторичных композиционных материалов, полученных методом литья под давлением, следующих факторов: температуры литья, содержания пластификатора и кратности переработки. Установлено, что оптимальный температурный интервал для рециклинга отходов ИСК с ПВХ покрытием находится в диапазоне 125–140 °С. Введение пластификатора в композицию в количестве 2–4 % приводит к увеличению пластических свойств вторичных композиционных материалов. Дальнейшее увеличение содержания пластификатора приводит к снижению условной прочности при растяжении ниже нормируемых значений. С увеличением кратности переработки наблюдается снижение условной прочности при растяжении на 66 %, относительного удлинения при разрыве – на 5,6 %, остаточной деформации после разрыва – на 13,3 %, сопротивления истиранию – на 43,2 %. По обобщенной функции желательности композиционные материалы рекомендуется подвергать не более 3-кратной переработке.

Установлено, что замена метода литья под давлением на метод прокатки позволяет сократить диспергирующее влияние оборудования на показатели качества композиционных материалов. К 8-кратной переработке в материалах, подвергаемых предварительному дроблению, снижается условная прочность при растяжении на 23,1 % и увеличиваются значения относительного удлинения при разрыве на 36,8 %, остаточной деформации после разрыва на 22,2 %. В материалах, подвергшихся предварительной резке к 8-кратной переработке, значения условной прочности при растяжении снижаются на 21,6 % и увеличиваются значения относительного удлинения при разрыве на 12,5 %, остаточной деформации после разрыва на 60 %. Аналогично, как и в методе литья под давлением, оптимальное содержание пластификатора составляет 2–4 %.

Установлено, что оптимальным вариантом рециклинга отходов искусственных кож является метод прокатки с использованием разработанного оборудования, совмещающего в одной единице две функции: процесс измельчения и процесс экструзии, что значительно повышает

эффективность процесса переработки, сокращает производственные площади и упрощает технологическую схему.

Установлено, что содержание свинца, ацетальдегида и хлористого водорода в воздухе рабочей зоны при переработке отходов искусственных кож отсутствует, а концентрация дибутилфталата в 50 раз ниже гигиенического норматива.

Список литературных источников по главе 2

- 2.1 Товароведение непродовольственных товаров: учеб. пособие / В. Е. Сыцко [и др.]; под ред. В. Е. Сыцко, М. Н. Миклушова. – Минск. : Выш. шк., 1999. – 633 с.
- 2.2 Введение в товароведение промышленных товаров / Н. С. Алексеев [и др.]. – М. : Изд.-во «Экономика», 1975. – 231 с.
- 2.3 Справочник обувщика (Проектирование обуви, материалы) / Л. П. Морозова [и др.]. – М. : Легпромбытиздат, 1988. – 432 с.
- 2.4 Жихарев, А. П. Производство и строение материалов. Конспект лекций / А. П. Жихарев. – М. : МГАЛП, 1999. – 113 с.
- 2.5 Зурабян, К. М. Материаловедение изделий из кожи : учеб. для вузов / К. М. Зурабян, Б. Я. Краснов, М. М. Бернштейн. – М. : Легпромбытиздат, 1988. – 416 с.
- 2.6 Краснов, Б. Я. Материалы для изделий из кожи : учеб. для техникумов / Б. Я. Краснов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Легпромбытиздат, 1995. – 344 с.
- 2.7 Новые виды синтетических материалов для низа обуви / Б. Н. Динзбург [и др.]. – М. : «Легкая индустрия», 1972. – 71 с.
- 2.8 Бернштейн М. М. Материалы для низа обуви : конспект лекций / М. М. Бернштейн, Б. Я. Краснов. – М. : ВЗМИ, 1982. – 48 с.
- 2.9 Шварц, А. С. Современные материалы и их применение в обувном производстве / А. С. Шварц, Е. Ф. Кондратьков. – М. : «Легкая индустрия», 1978. – 224 с.
- 2.10 Термомеханические свойства «динамических» ТЭПов / С. С. Мусаев [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2005. – № 1. – С. 42–43.
- 2.11 Информация об отечественных и зарубежных достижениях науки, техники и производства в обувной и кожгалантерейной промышленности : печатный аналог фрагментов банка данных / ЦНИИТЭИлегпром. – М., 1994. – Вып. 2. – С. 31–34.
- 2.12 Жихарев, А. П. Теоретические основы и экспериментальные методы для оценки качества материалов при силовых, температурных и влажностных воздействиях : монография / А. П. Жихарев. – И. : ИИЦ МГУДТ, 2003. – 327 с.
- 2.13 Юркевич, Н. А. О состоянии и перспективах развития обувной отрасли Республики Беларусь // Актуальные проблемы науки, техники и экономики производства изделий из кожи : Сб. ст. Междунар. науч. конф., Витебск, 4–5 ноября 2004 г. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2004. – С. 13–21.
- 2.14 Пат. ВУ 5609 С1, МПК А 43В 17/14. Композиция для внутренних деталей обуви / А. Н. Буркин, О. И. Трофименко, К. С. Матвеев,

М. А. Васильев. – № 5609; Заявка а 19990293, 1999.03.30; Оpubл. 2003.12.30 // Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы : Офиц. бюл. – 2003. – № 4 (39). – С. 92.

2.15 Пат. ВУ 3361 С1, МПК А 43В 13/04, А 43В 21/00. Низ обуви / Н. В. Мартынов, В. В. Залесский, Д. Р. Амирханов, К. С. Матвеев, В. В. Савицкий, А. Л. Коваленко, О. В. Стайнов, В. В. Пятов, О. Н. Ахтанин. – № 3361; Заявка 970168, 1997.03.24; Оpubл. 2000.06.30 // Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы : Офиц. бюл. – 2000. – № 2 (25). – С. 80.

2.16 Пат. ВУ 6536 С1, МПК А 43В 13/42, С 08J 5/04. Композиция для промежуточных деталей низа обуви / А. Н. Буркин, А. Л. Ковалев, К. С. Матвеев, В. К. Смелков. – № 6536; Заявка а 20000331, 2000.04.07; Оpubл. 2004.09.30 // Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы : Офиц. бюл. – 2004. – № 3 (42). – С. 89.

2.17 Пат. ВУ 7134 С1, МПК С 08J 11/04, А 43В 13/42. Вкладыш для низа обуви / А. Н. Буркин, О. И. Трофименко, К. С. Матвеев. – № 7134; Заявка а 20000975, 2000.10.27; Оpubл. 2002.06.30 // Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы : Офиц. бюл. – 2005. – № 2(45). – С. 180.

2.18 Обувные материалы из отходов пенополиуретана / А. Н. Буркин [и др.]. – Витебск : УО «ВГТУ», 2001. – 173 с.

2.19 Середа, О. В. Влияние различных добавок на свойства полимерного материала для набоек / О. В. Середа, М. Н. Коваленко, Л. С. Леошина // Кожевенно-обувная промышленность. – 1990. – № 3. – С. 24–26.

2.20 Пат. ВУ 5190 С1, МПК С 08J 11/00. Композиция для деталей низа обуви / А. Н. Буркин, Г. С. Энтин, К. С. Матвеев – № 5190 ; Заявка а 19980897, 1998.09.29; Оpubл. 2003.06.30 // Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы : Офиц. бюл. – 2003. – № 2(37). – С. 166.

2.21 Claus M., Krell H., Radasch H-J. Aufbereitung von Abfällen aus teilvernetzten Polyurethanintegralschäumen. – Plaste und Kautschuk, 1980, – № 5. – S. 276–278.

2.22 Буркин, А. Н. Переработка твердых отходов обувных предприятий г. Витебска / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, В. К. Смелков. – Витебск : УО «ВГТУ», 2000. – 118 с.

2.23 Пат. ВУ 4393 С1, МПК А 43В 13/02, С 08J 11/04. Композиция для обувных подошв / Д. Р. Амирханов, В. В. Пятов, В. В. Савицкий, О. Н. Ахтанин, К. С. Матвеев, Г. С. Энтин, Н. А. Ринейский. – № 4393; Заявка 970516, 1997.10.03; Оpubл. 2002.03.30 // Изобретения. Полезные модели. Промышленные образцы: Офиц. бюл. – 2002. – № 1 (32). – С. 79.

2.24 Переработка отходов искусственных кож и других полимерных материалов / В. Г. Калашников, П. А. Бурова, К. И. Фрейдгейм,

Е. П. Царева // Кожевенно-обувная промышленность. – 1983. – № 3. – С. 53–55.

2.25 Егорова, Е. А. Методы переработки отходов обувных предприятий // VIII студ. конф.: Материалы докл. и сообщений VIII студ. науч. конф., Мозырь, 18–19 апр. 2001 г. : В 2 ч. / МГПИ им. Н. К. Крупской. – Мозырь, 2001. – Ч. 1. – С. 109–111.

2.26 Егорова, Е. А. Проблемы вторичного рециклинга отходов обувных предприятий // НИРС–2001: Тез. докл. IV Респ. науч. конф. студентов и аспирантов Беларуси : в 2 ч. / УО «ВГУ им. П. М. Машерова». – Витебск, 2002. – Ч. 1. – С. 160–162.

2.27 Фомченкова, Л. Н. Искусственные кожи для обуви, одежды и галантерейных изделий / Л. Н. Фомченкова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2005. – № 6. – С. 55–58.

2.28 Ильин, С. Н. Искусственные кожи / С. Н. Ильин, М. Х. Бернштейн. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 184 с.

2.29 Обувная и кожгалантерейная промышленность. Зарубежный опыт : реферативный обзор / ЦНИИ информационных и технико-экономических исследований легкой промышленности. – Москва, 1994. – Вып. 1.

2.30 Анализ информационных потоков в области искусственных кож / В. Д. Васильева [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2003. – № 1. – С. 49–50.

2.31 Товароведение одежно-обувных товаров. Общий курс : учеб. пособие / В. В. Садовский [и др.] ; под общ. ред. В. В. Садовского, Н. М. Несмелова. – Минск : БГЭУ, 2005. – 427 с.

2.32 Мизеровский, Л. Н. Использование отходов производства в промышленности искусственных кож и пленочных материалов: Обзорная информация / Л. Н. Мизеровский, Т. М. Абалихина, Т. А. Троицкая. – Вып. 1. – М. : ЦНИИИТЭИЛП, 1985. – 35 с.

2.33 Цыганков, А. П. Циклические процессы в химической технологии. Основы безотходных производств / А. П. Цыганков, В. Н. Сенин. – М. : Химия, 1988. – 320 с.

2.34 Бобович, Б. Б. Переработка отходов производства и потребления : справочное издание / Б. Б. Бобович, В. В. Девяткин / под ред. докт. техн. наук, проф. Б. Б. Бобовича. – М. : Интермет Инжиниринг, 2000. – 496 с.

2.35 Шехтерман, Г. И. Производство и применение пластикатных облицовочных плиток из промышленных отходов / Г. И. Шехтерман. – М. : Изд. литер. по строительству ЦБТИ, 1968. – 22 с.

2.36 Пат. RU 2123506 С1 Российская Федерация, МПК7 С 08 J 11/04. Способ изготовления изделий из отходов мягких полимерных материалов / А. Н. Беседин, В. П. Хлыстов; заявитель и патентообладатель

А. Н. Беседин, В. П. Хлыстов. – № RU 2123506 C1; Заявка 96119072/04, 25.09.1996; Оpubл. 20.12.1998.

2.37 Пат. SU 1669933 A1 ГКНТ СССР, МПК5 C 08 J 11/04. Способ переработки отходов искусственных кож на натуральной или искусственной основе с поливинилхлоридным покрытием / Н. С. Ениколопов, Т. М. Абалихина, Е. А. Балашова, И. В. Курышева, Т. А. Рогова, А. Н. Крючков, С. А. Першин и С. В. Золотарев ; заявитель Институт синтетических полимерных материалов АН СССР и Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения. – № SU 1669933 A1; Заявка 4493979/05, 14.10.88; Оpubл. 15.08.1991, Бюл. № 30.

2.38 Пат. SU 1650662 A1 ГКНТ СССР, МПК5 C 08 J 11/04. Способ переработки отходов искусственных кож на синтетической основе с термопластическим покрытием / Н. С. Ениколопов, Т. М. Абалихина, Э. В. Прут, Е. А. Балашова, И. В. Курышева, Т. А. Рогова, А. Н. Крючков, С. Н. Заленецкий, Н. В. Беляков ; заявитель Институт синтетических полимерных материалов АН СССР и Ивановский научно-исследовательский институт пленочных материалов и искусственной кожи технического назначения. – № SU 1650662 A1; Заявка 4493980/05, 14.10.88; Оpubл. 23.05.1991, Бюл. № 19.

2.39 Исследование свойств подошвенного материала из отходов искусственных кож // Международная межвузовская научно-техническая конференция : Сб. материалов Междунар. межвуз. науч. – техн. конф. студентов, аспирантов и магистрантов. Гомель, 15–17 мая 2001 г. / Е. А. Егорова, Е. В. Жижа. – УО «Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого». – Гомель, 2001. – С. 76–78.

2.40 Технология рециклинга отходов искусственных кож // Наука и образование в условиях социально-экономической трансформации общества : Сб. докл. Междунар. науч. конф. / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова – ВФ УО ИСЗ. – Витебск, 2001. – С. 40–405.

2.41 Подошвенный композиционный материал из отходов производства // Композиционные материалы в промышленности : Материалы двадцать первой Междунар. ежегод. науч.-практ. конф. Ялта, 21–25 мая 2001 г. / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова. – УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ». – Киев, 2001. – С. 17.

2.42 Исследование влияния деструктирующих факторов на свойства подошвенных материалов из отходов искусственных кож // Охрана окружающей среды на транспорте и в промышленности : Материалы Междунар. науч.-практ. конф. / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова. – БелГУТ. – Гомель, 2001. – С. 56–58.

2.43 Technological of Processing Waste of Footwear Enterprises // XXIII Miedzynarodowe Symposjum im. Boleslaw Krzysztofika. AQUA

2002: Pełny materiał tekstowy i graficzny. Płock, 23–24 maja 2002 r. / E. Egorova, K. Matveev, A. Burkin. – Instytut Budownictwa. – Płock, 2002. – С. 237–240.

2.44 Завгородний, В. К. Оборудование предприятий по переработке пластмасс / В. К. Завгородний, Э. Л. Калинин, Е. Г. Махаринский. – Л. : Химия, 1972. – 464 с.

2.45 Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие ; пер. с англ. / под ред. П. Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.

2.46 Николаев, А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А. Ф. Николаев. – М. : Издательство «Химия», 1966. – 768 с.

2.47 Исследование процесса диспергирования отходов искусственных кож в процессе термомеханического рециклинга / А. Н. Буркин, Г. Н. Солтовец, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова // Вестн. ВГТУ. – 2005. – Вып. 7. – С. 19–23.

2.48 Influence of Dispersion Degree of Materials Produced from Waste on their Qualitative Characteristics / S. Gaba, A. Orehova, D. Rozov, D. Revin, E. Egorova // XXV Miedzynarodowe Symposjum im. Boleslaw Krzysztofika. AQUA 2005: Pełny materiał tekstowy i graficzny. Płock, 9–10 czerwca 2005 r. / Instytut Budownictwa. – Płock, 2005. – С. 148–154.

2.49 Повышение эффективности рециклинга отходов искусственных кож / К. С. Матвеев, Е. А. Егорова, С. В. Габа, А. Ю. Орехова, Д. В. Розов // Композиционные материалы в промышленности : Материалы двадцать четвертой ежегод. Междунар. конф. и выставки. Ялта, 31 мая – 4 июня 2004 г. / УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ». – Киев, 2004. – С. 276–278.

2.50 Егорова, Е. А. Разработка оборудования для переработки отходов искусственных кож с ПВХ покрытием / Е. А. Егорова, А. Н. Буркин, К. С. Матвеев // Вестн. ПГУ, Сер. Б. – 2005. – № 3. – С. 178–181.

2.51 Искусственные кожи / пер. с чеш. Б. Я. Краснова под науч. ред. С. Л. Полинского. – М. : «Легкая индустрия», 1973. – 152 с.

2.52 ГОСТ 4.387-85. Материалы синтетические для низа обуви. Номенклатура показателей. – Введ. 01.01.87. – М. : Издательство стандартов, 1986. – 7 с.

2.53 Экспертиза качества товаров / М. В. Федоров [и др.]. – М. : Экономика, 1984. – 208 с.

2.54 Кутянин, Г. И. Систематизация современных потребительских требований к качеству обувных товаров // Сборник научных трудов «Изыскание путей и способов решения задач кожевенно-обувной промышленности по разработке и промышленному освоению экологически чистых технологических процессов». – М. : ЦНИИТЭИлегпром, 1993. – С. 103–109.

2.55 Горбачик, В. Е. Комплексная оценка уровня качества обуви: Обувная промышленность. Обзорная информация / В. Е. Горбачик, А. И. Линник. – ЦНИИТЭИлегпром. – М., 1991. – Вып. 2. – 60 с.

2.56 Краснов Б. Я. Комплексная оценка качества обувных материалов / Б. Я. Краснов, М. М. Бернштейн, Ю. М. Гвоздев. – М. : Легкая индустрия, 1979. – 80 с.

2.57 Соловьев, А. Н. Оценка и прогнозирование качества текстильных материалов / А. Н. Соловьев, С. М. Кирюхин. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 215 с.

2.58 ГОСТ 267-73. Резина. Метод определения плотности. – Взамен ГОСТ 267-60; Введ. 01.01.75. – М. : Издательство стандартов, 1977. – 5 с.

2.59 ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. – Взамен ГОСТ 263-53; Введ. 01.01.77. – М. : Издательство стандартов, 1977. – 3 с.

2.60 ГОСТ 270-75 (СТ СЭВ 2594-80). Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – Взамен ГОСТ 270-64; Введ. 01.01.78. – М. : Издательство стандартов, 1987. – 13 с.

2.61 ГОСТ 426-77. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении. – Введ. 01.01.78. – М. : Издательство стандартов, 1977. – 9 с.

2.62 ГОСТ 422-75. Резина для низа обуви. Методы испытаний на многократный изгиб. – Взамен ГОСТ 422-41; Введ. 01.01.77. – М. : Издательство стандартов, 1988. – 7 с.

2.63 ТУ 17 РФ 00300209-83-92. Пластины и детали из компактной кожеподобной резины КР. – Введ. 01.12.92. – Кировский комбинат искусственных кож. – 8 с.

2.64 Павлин, А. В. Товароведение обувных товаров : учеб. пособие для товаровед. фак. торг. вузов / А. В. Павлин, Е. А. Мирошников. – М. : Экономика, 1983. – 248 с.

2.65 Шепелев, А. Ф. Товароведение и экспертиза кожевенно-обувных товаров : учеб. пособие / А. Ф. Шепелев, И. А. Печенежская. – Ростов-на-Дону: издательский центр “МарТ”, 2001. – 96 с.

2.66 СТБ 1049-97. Продукция легкой промышленности. Требования безопасности и методы контроля. – Введ. 01.01.98. – Минск : Госстандарт, 1998. – 22 с.

2.67 РД 17-06-152-89. Рекомендательный документ. Обувь. Номенклатура показателей качества. Взамен ГОСТ 4.12-81. – М. : ЦНИИТЭИлегпром, 1991. – 9 с.

2.68 ГОСТ 28735-90. Обувь. Метод определения массы. – Введ. 01.01.92. – М. : Издательство стандартов, 1991. – 1 с.

2.69 ГОСТ 9718-88 (СТ СЭВ 5790-86). Обувь. Метод определения гибкости. – Взамен ГОСТ 9718-67; Введ. 01.01.89. – М. : Издательство стандартов, 1988. – 6 с.

2.70 ГОСТ 14226-93. Обувь. Нормы гибкости. – Взамен ГОСТ 14226-80; Введ. 07.01.94. – Минск : Белстандарт, 1995. – 14 с.

2.71 СанПиН 9-29.7-95. Санитарные нормы допустимых уровней физических факторов при применении товаров народного потребления в бытовых условиях. Методика измерения напряженности электростатического поля. – Минск : Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 1995. – 6 с.

2.72 СанПиН 9-29-95. Санитарные нормы допустимых уровней физических факторов при применении товаров народного потребления в бытовых условиях. – Введ. 11.01.95. – Минск : Министерство здравоохранения Республики Беларусь, 1995. – 20 с.

2.73 ГОСТ 9292-82. Обувь. Метод определения прочности крепления подошв в обуви химических методов крепления. – Введ. 07.01.83. – М. : Издательство стандартов, 1982. – 6 с.

2.74. ГОСТ 21463-87. Обувь. Нормы прочности. – Взамен ГОСТ 21463-76; Введ. 01.01.89. – М. : Издательство стандартов, 1987. – 8 с.

2.75 Исследование свойств и технологии применения новых подошвенных композиционных материалов / А. Н. Буркин, К. Ф. Потапова, Г. Н. Солтовец, Е. А. Егорова // Проблемы создания гибких технологических линий производства изделий из кожи : Междунар. сб. науч. тр. – Шахты: Изд-во ЮРГУЭС, 2004. – С. 94–98.

2.76 Альтзицер, В. С. Производство обуви из полимерных материалов / В. С. Альтзицер, В. Н. Красовский, В. Д. Меерсон / под ред. В. А. Берстнева. – Л. : Химия, 1987. – 232 с.

2.77 Завгородний, В. К. Оборудование предприятий по переработке пластмасс / В. К. Завгородний, Э. Л. Калинин, Е. Г. Махаринский. – Л. : Химия, 1972. – 464 с.

2.78 Хувинк Р. Химия и технология полимеров. Т II. Промышленное получение и свойства полимеров / Р. Хувинк, А. Ставерман. – М. : Химия, 1965. – 512 с.

2.79 Материаловедение изделий из кожи / Ю. П. Зыбин, А. А. Авилов, Ю. М. Гвоздев, Н. В. Чернов. – М. : Изд-во «Легкая индустрия», 1968. – 384 с.

2.80 Ахназарова, С. Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. – М. : Высшая школа, 1978. – 319 с.

2.81 Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – М. : Изд-во «НАУКА», 1976. – 279 с.

2.82 Лифиц, И. М. Исследование непродовольственных товаров : учеб. пособие для студентов вузов / И. М. Лифиц, Е. Д. Леженин, А. И. Меркулова и др. – М. : Экономика, 1988. – 343 с.

2.83 Любич, М. Г. Свойства обуви / М. Г. Любич. – М. : Легкая индустрия, 1969. – 256 с.

2.84 Тугов, И. И. Химия и физика полимеров : учеб. пособие для вузов / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – М. : Химия, 1989. – 432 с.

2.85 Композиционные материалы : справочник / В. В. Васильев [и др.] ; под общ. ред. В. В. Васильева, Ю. М. Тарнопольского. – М. : Машиностроение, 1990. – 512 с.

2.86 Петрище, Ф. А. Теоретические основы товароведения и экспертизы непродовольственных товаров : учебник / Ф. А. Петрище. – М. : Издательско-торговая корпорация «Дашков и К⁰», 2004. – 512 с.

2.87 Абалихина, Т. М. О влиянии кратности переработки ПВХ-пласката на его свойства / Т. М. Абалихина, Л. Н. Мизеровский // Кожарств. – 1985. – № 10. – С. 295–296.

2.88 Использование отходов искусственных кож для изготовления обувных материалов / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : Тез. докл. 5-й Междунар. науч.-техн. конф. Гродно, 25–26 июня 2002 г. ГрГУ. – Гродно, 2002. – С. 64.

2.89 Ким, В.С. Диспергирование и смешение в процессах производства и переработки пластмасс / В. С. Ким, В. В. Скачков. – М. : Химия, 1988. – 240 с.

2.90 Разработка методики изучения структуры композиционных материалов / Е. А. Никитина, С. Ю. Буланова, Г. Н. Солтовец, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова // XXXVII науч.-техн. конф. преподавателей и студентов университета : Тез. докл. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2004. – С. 64–65.

2.91 Егорова, Е. А. Использование отходов производства для изготовления деталей низа обуви / Е. А. Егорова, К. С. Матвеев // Вестн. ВГТУ. – 2005. – Вып. 7. – С. 16–19.

2.92 Влияние процесса измельчения на физико-механические свойства композиционного материала из отходов искусственных кож / А. Ю. Орехова, Е. А. Антоненко, А. Н. Буркин, Е. А. Егорова // XXXVI науч.-техн. конф. преподавателей и студентов университета: Тез. докл. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2003. – С. 80.

2.93 Технология получения композиционного материала из отходов искусственных кож с ПВХ покрытием / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова, С. В. Габа // Прогрессивные технологии, технологические процессы и оборудование : Материалы Междунар. науч.-техн. конф. Могилев, 15–16 мая 2003 г. – МГТУ. – Могилев, 2003. – С. 129–131.

2.94 Оценка качества композиционных материалов из отходов обувного производства / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова, С. В. Габа, А. Ю. Орехова // Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства : Материалы Междунар. науч.-техн. конф. Витебск, 2–3 нояб. 2003 г. : в 2 ч. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2003. – Ч. 2. – С. 72–75.

2.95 Технологическая схема переработки отходов искусственных кож и получения новых композиционных материалов / А. Н. Буркин, Е. А. Егорова, Е. Н. Антоненко // Композиционные материалы в промышленности : Материалы двадцать третьей ежегод. Междунар. конф. и выставки. Ялта, 2–6 июня 2003 г. / УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ». – Киев, 2003. – С. 123–124.

2.96 Расширение ассортимента подошвенных материалов за счет переработки отходов искусственных кож / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова // Новое в дизайне, моделировании, конструировании и технологии изделий из кожи: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. Шахты, 12–14 февр. 2003 г. / ЮРГУЭС. – Шахты, 2003. – С. 173–184.

2.97 Композиционный материал, пространственно армированный синтетическими волокнами / К. С. Матвеев, Е. А. Егорова, Г. Н. Солтовец, С. В. Габа // Композиционные материалы в промышленности : Материалы двадцать третьей ежегод. Междунар. конф. и выставки. Ялта, 2–6 июня 2003 г. / УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ». – Киев, 2003. – С. 138–140.

2.98 Исследование влияния диспергирующих и деструктирующих воздействий на рециклинг отходов искусственных кож / А. Ю. Орехова, Е. А. Никитина, Е. А. Егорова, Г. Н. Солтовец // Композиционные материалы в промышленности : Материалы двадцать пятой Юбилейной Междунар. конф. Ялта, 30 мая – 3 июня 2005 г. / УИЦ «НАУКА. ТЕХНИКА. ТЕХНОЛОГИЯ». – Киев, 2005. – С. 388–390.

2.99 Санитарно-химический анализ пластмасс / З. Г. Гуричева [и др.]. – Л. : Химия, 1977. – 260 с.

2.100 Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт; пер. с англ. – М. : Мир, 1988. – 466 с.

2.101 Шефтель, В. О. Вредные вещества в пластмассах : справ. изд. / В. О. Шефтель. – М. : Химия, 1991. – 544 с.

2.102 Исследование выделения вредных веществ при экструзии поливинилхлоридных композиций / А. Ю. Орехова, Е. А. Никитина, К. С. Матвеев, Е. А. Егорова // XXXVIII науч.-техн. конф. преподавателей и студентов университета: Тез. докл. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2005. – С. 92–93.

2.103 Ecological Safe Recycling of Waste of ARTIFICIAL Leathers / E. Nikitina, A. Orehova, E. Egorova, K. Matveev, G. Soltovets // XXV Miedzynarodowe Symposjum im. Boleslawo Krzysztofika. AQUA 2005:

Pelny material tekstowy i graficzny. Plock, 9–10 czerwca 2005 r. / Instytut Budownictwa. – Plock, 2005. – С. 192–197.

2.104 ГОСТ 12.3.030-83. Переработка пластических масс. Требования безопасности. – Введ. 01.01.89. – М. : Издательство стандартов, 1983. – 11 с.

2.105 Справочник обувщика (Технология) / Е. Я. Михеева, [и др.]. – М. : Легпромбытиздат, 1989. – 416 с.

2.106 Егорова, Е. А. Ассортимент и оценка качества композиционных материалов из отходов обувного производства / Е. А. Егорова, К. С. Матвеев // Потребительская кооперация: теория, практика, проблемы и перспективы развития: Сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 28–29 сент. 2004 г. / УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации». – Гомель, 2004. – С. 153–155.

2.107 Егорова, Е. А. Показатели качества материалов для низа обуви из отходов производства // Потребительская кооперация. – 2005. – № 3 (10). – С. 79–82.

2.108 Жихарев, А. П. Развитие научных основ и разработка методов оценки качества материалов для изделий легкой промышленности при силовых, температурных и влажностных воздействиях: дис. ... д-ра техн. наук : 05. 19. 01. – М., 2005. – С. 312–313.

2.109 Иванов, М. Н. Проблемы улучшения гигиенических свойств обуви / М. Н. Иванов. – М. : «Легпромбытиздат», 1989. – 135 с.

2.110 Аристов, О. В. Управление качеством / О. В. Аристов. – М. : ЗАО «Финстатинформ», 1999. – 126 с.

ГЛАВА 3

МАТЕРИАЛЫ И ПОДОШВЫ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ ИЗ ВТОРИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

В последнее время возрастает интерес к одному из приоритетных направлений материаловедения полимеров и обувной промышленности – повторной переработке полимерных отходов с получением материалов и готовых изделий на его основе. Это связано с динамично развивающимся производством обуви. По данным ежегодника World Footwear 2020, выпущенного APISCAPS» [3.1], в 2019 году в мире было произведено 24,3 млрд пар обуви, при этом прогнозируется, что производство будет расти и к 2026 году объём мирового рынка обуви достигнет 440 млрд долл. США [3.2].

Одним из основных направлений развития обувной промышленности на сегодняшний день является расширение ассортимента, повышение качества выпускаемой продукции и создание малоотходных и безотходных производств. Решение этой задачи предполагает не только изыскание новых источников сырья и материалов, но и их рациональное использование. Существенно расширить сырьевую базу производства материалов и изделий для обувной промышленности позволяет широкое вовлечение и использование в производственном процессе образующихся отходов производства. Это способствует решению проблемы загрязнения окружающей среды, а также, что немаловажно, позволяет высвободить огромные площади полезной земли, занятые этими отходами.

Исследования научных сотрудников УО «ВГТУ» в этой области [3.3, 3.4] подтверждают, что большая часть образующихся промышленных отходов по своему составу ничуть не уступает исходному первичному сырью. Такие отходы, как отходы пенополиуретаны, являются незаменимым сырьем для получения материалов и готовых изделий высокого качества. К тому же проведенные технико-экономические расчеты позволяют судить об экономической целесообразности и эффективности производства обувных материалов и изделий из отходов производства. С учетом этого актуальна разработка и внедрение в обувное производство рецептурно-технологических аспектов получения новых материалов и изделий на основе отходов производства.

3.1 Аналитический обзор работ, проведенных сотрудниками УО «ВГТУ»

Согласно ГОСТ 23251-83 «Обувь. Термины и определения» [3.5] детали низа обуви делят на наружные, внутренние, промежуточные. К наружным деталям низа относятся подошва, подметка, накладка, рант, каблук, набойка и др. Внутренние детали низа – стелька, подложка, вкладыш каблука. К промежуточным деталям низа обуви относятся платформа, простилка, геленок, или супинатор, подпяточник, кранец. Каждая из этих деталей изготавливается из широкого ассортимента материалов.

В работах [3.6–3.8] приведена информация о том, что полиуретан можно использовать для получения таких деталей низа, как подошва, подметка и набойка – наружных деталей, подложка и платформа – промежуточных деталей, мягкого слоя вкладной стельки и мягкого подпяточника – внутренних деталей. При этом в данных работах речь идет о первичном полиуретане. Однако имеется информация о работах, где показана возможность использования отходов обувных полиуретанов для получения как деталей низа обуви, так и регенерата, и композиций для их получения. Некоторые из них будут описаны ниже.

Вкладыш в пяточную часть подошвы получают различными технологиями по различным методам: регенерации отходов с помощью диспергирования, методом горячей вулканизации, методом экструзии и прессования и др. Наиболее часто используемым вариантом переработки является метод экструзии, схема которого представлена на рисунке 3.1 [3.9].

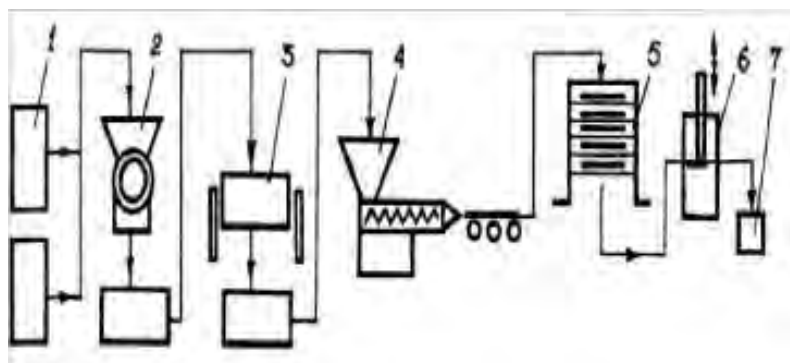


Рисунок 3.1 – Схема переработки отходов в изделия типа «вкладыш»

Указанная технология включает в себя следующие операции:

- сортировка отходов (1) необходима для предварительного накапливания отходов в специальных ящиках;
- измельчение (2) осуществляется на дробилке роторно-ножевого типа;

– смешивание отходов (3) предназначено для предварительного равномерного распределения компонентов;

– экструзия отходов (4) осуществляется на шнековом экструдере, где происходит их частичная деструкция, пластикация, смешивание с частицами кожи и последующее продавливание через формообразующую фильеру [3.9];

– изготовление пластин: композиционный материал в виде ленты прямоугольного сечения попадает на роликовый транспортер, в приемный лоток, отрезается оператором экструдера и укладывается на стеллаж (5), где в течение 20–24 часов происходит термостабилизация материала [3.9];

– вырубка деталей (6) осуществляется на вырубочном прессе, после этого изделия укладываются в коробки (7) [3.9, 3.10].

Помимо технологии переработки отходов в изделия типа «вкладыш» научными сотрудниками учреждения образования «Витебский государственный технологический университет» (УО «ВГТУ») разработаны и составы для получения вкладышей, сравнительный анализ которых представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Сравнительный анализ вкладышей для низа обуви

	Низ обуви [3.11]	Вкладыш для низа обуви [3.12]
Состав	– связующее – отходы низа обуви (отходы полиуретана) в количестве 40–90 %; – наполнитель – отходы кожи, картона, тканых и нетканых материалов, резиновой крошки – 10–60 %	– отходы ИК не менее 60 %; – отходы обувного производства (НК, текстильные материалы, картон) остальное
Показатели	$\rho - 0,65-0,68 \text{ г/см}^3$; $f_p - 4,5-4,6 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p - 185-210 \%$; $\Theta - 7-10 \%$; $P_p - 5,8-6,0 \text{ кН/м}$; $N - 27-32 \text{ килоциклов}$	$f_p - 4,6-8,5 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p - 72-112 \%$
Характеристики	Введение в состав материала вкладыша иных видов отходов (отходы НК, картона, нетканого материала и др.) позволяет получать высокоразветвленную поверхность, повышает пористость и тем самым снижает вес изделия	Ограничение отходов ИК связано со снижением прочностных характеристик и потерей формы

ρ – плотность, f_p – предел прочности при разрыве, ε_p – относительное удлинение при разрыве, Θ – остаточное удлинение, P_p – сопротивление раздиру, N – сопротивление многократному изгибу

Использование вкладыша позволяет:

– улучшить условия литья в каблучной части низа обуви, что объясняется одинаковой толщиной подошвы по всему сечению;

– снизить стоимость изготовления низа обуви за счет уменьшения объема впрыска на величину объема вкладыша, составляющего до 20 % объема подошвы;

– частично решить проблему утилизации отходов обувного производства и загрязнения окружающей среды путем безотходного производственного цикла изготовления обуви с литым низом, что в условиях Республики Беларусь, находящейся в зависимости от поставок дефицитного и дорогостоящего сырья, является немаловажным фактором.

С использованием отходов полиуретана, термоэластопласта, пластификатора и пигмента получают *композицию для изготовления обувных подошв* [3.13], при использовании отходов ППУ и отходов стелечного картона в качестве наполнителя в количестве 3–30 % можно получить *композицию для изготовления деталей низа обуви* [3.14]. Сравнительный анализ композиций представлен в таблице 3.2 и в работе.

Таблица 3.2 – Сравнительный анализ композиций для деталей обуви

	для обувных подошв [3.13]	для деталей низа обуви [3.14]
Состав	– термоэластопласт 75–90 %; – отходы полиуретана 5–20 %; – пластификатор 3–5 %; – пигмент 1–4 %	– отходы ППУ; – наполнитель – отходы стелечного картона 3–30 мас. ч.
Технология	дробление твердых компонентов → перемешивания этих компонентов с последующим добавлением в смесь пластификатора и пигмента → литье на шнековой литьевой машине	технология изготовления не имеет принципиального значения, но при этом должна обеспечить качественную гомогенизацию смесей, обычно происходящую на шнековом экструдере
Показатели	ρ – 0,65–0,9 г/см ³ ; f_p – 1,8–3,4 МПа; ε_p – 220–340 %; Θ – 20–30 %; Н – 45–70 усл. ед.; С – 0,42–0,5 усл. ед.	ρ – 1,14–1,17 г/см ³ ; f_p – 4,0–8,5 МПа; ε_p – 150–380 %; Θ – 15–28 %; Н – 72–90 усл. ед.; β – 2,1–4,3 Дж/мм ³ ; N – 8–>15 тыс. циклов
Анализ свойств	Для сравнения свойств литых материалов подошвы были изготовлены также образцы из других распространенных композиций – ПУ и ТЭП	Для сравнения свойств использовали показатели материала из отходов ППУ, кожеподобной резины «кожволон» и подошвенного ПВХ пластика
Вывод	Полученный материал по основным показателям незначительно уступает стандартным при заметно более низкой себестоимости и плотности	Полученный материал в зависимости от содержания наполнителя можно использовать для различных деталей обуви: подошвы, набойки, стельки

Н – твердость, β – сопротивление истиранию, С – стоимость

Композиционный материал можно получить путем переработки отходов пенополиуретана [3.15], включающей измельчение отходов в

крошку, смешивание с волокнистым наполнителем, взятым в количестве 10-20 мас. %, предварительное формование и затем вальцевание с последующей термомеханической переработкой экструдированием на шнековом прессе. Материал по свойствам вполне соответствует материалам для низа обуви (для 10 мас.%): $\rho - 1,16 \text{ г/см}^3$, $f_p - 5,5 \text{ МПа}$, $H - 75 \text{ усл. ед.}$, $\beta - 2,5 \text{ Дж/мм}^3$, $N - 25 \text{ тыс. циклов}$.

Наблочные материалы, пластины и набойки получают различными технологиями по различным методам путем переработки отходов полиуретанов [3.9, 3.16]. Сравнительный анализ различных вариантов их получения представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сравнительный анализ вариантов получения наблочных материалов, пластин и набоек

	наблочные материалы + профилактика [3.9]	наблочные пластины, набойки [3.9, 3.16]	наблочные пластины [3.9]
Технология	измельчение отходов → литье изделий на литьевом термопластавтомате	прессование или литье под давлением	переработка отходов методом интрузии
Показатели	для профилактики: $\rho - 1,58 \text{ г/см}^3$; $f_p - 3,97 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p - 230 \%$; $\Theta - 12 \%$; $H - 85 \text{ усл. ед.}$; $\beta - 3,6 \text{ Дж/мм}^3$	$\rho - 1,3 \text{ г/см}^3$; $f_p - 5,0 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p - 300 \%$; $\sigma_p - 0,27 \text{ Н/м}$; $H - 75-90 \text{ усл. ед.}$; $\beta - 600 \text{ см}^3/\text{кВт}\cdot\text{ч}$; $N - >10 \text{ тыс. циклов}$	$\rho - 1,53 \text{ г/см}^3$; $f_p - 3,17 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p - 160 \%$; $\Theta - 10 \%$; $H - 81 \text{ усл. ед.}$; $\beta - 3,6 \text{ Дж/мм}^3$
Вывод	Полученные материалы вполне пригодны для изготовления подошв обуви	Так же можно получить формованные детали низа обуви. Превосходят непористые резины аналогичного назначения ($\rho - 1,3 \text{ г/см}^3$; $H - 75-85 \text{ усл. ед.}$; $\sigma_p - 0,24 \text{ Н/м}$; $\beta - 250 \text{ см}^3/\text{кВт}\cdot\text{ч}$)	Таким же образом можно получать пластины для ремонта низа обуви
Пример	Белорусский производитель обуви холдинг «Марко»	Киевский завод искусственных кож «Вулкан»	ООО «Славутич», г. Бобруйск

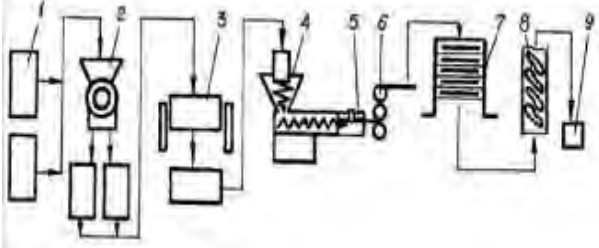
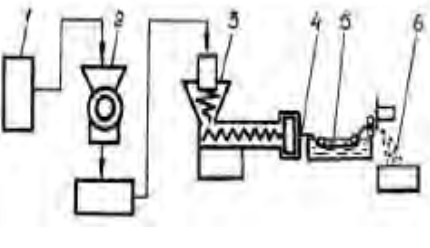
Помимо получения наблочных материалов, пластин и набоек путем только переработки отходов полиуретанов были проведены исследования возможности их модификации [3.9, 3.17–3.19]. Сравнительный анализ вариантов модификации представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Сравнительный анализ вариантов модификации

	набойки [3.9, 3.17, 3.18]	набойки [3.9, 3.19]
Состав	– отходы полиуретана; – модификатор – сополимер винилхлорида с винилацетатом (вторичное сырье) – 10–30 %	– отходы полиуретана; – полимерные добавки (АБС-пластик, полиамид низкоплавкий) и минеральные дисперсные наполнители (аэросил в чистом виде и обработанный аминами; метилвинилаэросил; каолин модифицированный, глиноземный кремнезем) [3.9, 3.19] – 30–100 мас.ч.
Технология	сортировка и измельчение ПУ отходов → термомеханическая деструкция → измельчение или гранулирование уплотненных ПУ отходов → смешивание ингредиентов → литье	гомогенизация ингредиентов смеси на лабораторных вальцах = композиция → литье под давлением на термопластавтомате
Показатели	ρ – 1,18–1,21 г/см ³ ; Н – 84–96 усл. ед.; β – 153–210 см ³ /кВт·ч; мТ сух. – 0,35–0,46; мТ мокр. – 0,34–0,44	f_p – 11,0–20,1 МПа; ε_p – 244–557 %; Θ – 25–111 %; Н – 84–94 усл. ед.; ΔV – 16,5–83,4 м ³ /ТДж; мТ сух. – 0,39–0,55; мТмокр. – 0,40–0,48
Сравнение (без до-бавки)	ρ – 1,17 г/см ³ ; Н – 80–82 усл. ед.; β – 108 см ³ /кВт·ч; мТ сух. – 0,52; мокр. – 0,50	f_p – 16,8 МПа; ε_p – 450 %; Θ – 52 %; Н – 82–83 усл. ед.; ΔV – 18,8 м ³ /ТДж; мТ сух. – 0,5; мокр. – 0,58
Вывод	С увеличением содержания модификатора достигается требуемая твердость, при этом целесообразно использование модификатора в количестве до 30 %	Установлено, что при создании материала для набоек на основе вторичного ПУ с оптимальными эксплуатационными характеристиками необходимо использование полиамидов или наполнителей с активной развитой поверхностью

Подожженные пластины из отходов ППУ получают различными технологиями по различным методам, из которых наиболее часто используется метод экструзии и метод гранулирования, сравнительный анализ которых представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Получение подошвенных пластин [3.20]

	метод экструзии [3.9, 3.21–3.26]	метод гранулирования [3.9, 3.24–3.26]
Схема		
Этапы	Сортировка отходов 1 – необходима для разделения отходов по внешнему виду и по группам	
	Измельчение 2 – осуществляется на дробилке роторно-ножевого типа	
	Смешивание отходов 3 – предназначено для предварительного равномерного распределения компонентов	Гранулирование – обеспечивает переработку отходов на шнеково-дисковом грануляторе 3 с получением шнуров в процессе продавливания материала через фильеры 4, их охлаждением 5 и резкой на гранулы 6 размером 3×5 мм
	Экструзия отходов 4 – осуществляется на шнековом экструдере, отходы при этом гомогенизируются, пластифицируются, приобретая термопластичные свойства и продавливаются через щелевую листовальную головку 5 в виде расплава	
	Изготовление пластин: материал охлаждается, попадая в межвалковый зазор гладильных валков 6, разрезаемые на пластины длиной 1,5-2 м заготовки укладываются на стеллаж 7, где в течение 20-24 часов происходит их термостабилизация 8 и окончательная полимеризация 9	Далее получали монолитный материал, который хорошо перерабатывается на литьевых термопластавтоматах с получением подошвенных пластин
Свойства	$\rho - 1,53 \text{ г/см}^3$; $f_p - 3,17 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p - 160 \%$; $\Theta - 10 \%$; $H - 81 \text{ усл. ед.}$; $\beta - 3,6 \text{ Дж/мм}^3$	$\rho - 1,50 \text{ г/см}^3$; $f_p - 6,9 \text{ МПа}$; $\varepsilon_p - 400 \%$; $\Theta - 30 \%$; $H - 85 \text{ усл. ед.}$; $\beta - 5,3 \text{ Дж/мм}^3$
Вывод	Представленные значения показателей свойств подтвердили полное соответствие требованиям, предъявляемым к подобным материалам. По представленной технологии также можно получать подошвы для домашней обуви	Полученные изделия имеют наиболее высокую плотность, высококачественный внешний вид и высокие эксплуатационные свойства

Подошвенные и стелечные материалы можно получить путем введения в пенополиуретановую композицию порообразователя ЧХЗ, применяемого для получения микропористых резин [3.9, 3.20]. Несмотря на то, что в ППУ сразу содержится достаточно большое количество закрытых пор, при использовании порообразователя ЧХЗ эта пористость значительно увеличивается. В результате плотность экструдированного материала приближается к плотности микропористого пенополиуретана. Изменяются и другие физико-механические свойства, приведенные в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Физико-механические свойства пластин из отходов ПУ с порообразователем ЧХЗ

Значения	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³
Материалы	1,02	63	5,31	362	23	2,3

При изучении данных таблицы можно заметить, что материалы также могут использоваться в качестве подошвенных и стелечных материалов.

Регенерат для изготовления различных изделий получают путем регенерации отходов пенополиуретанов, основными операциями которой являются измельчение отходов, термическая обработка, гранулирование регенерата и литье изделий. По такой технологии без каких-либо модифицирующих добавок можно получить подошвы и подметки для спортивной обуви, изготовить литую, детскую обувь, флики для наборных каблучков, подноски для балетных туфель [3.9, 3.27]. Ниже представлены некоторые физико-механические свойства регенерата пенополиуретана (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Физико-механические свойства регенерата «Kombi-PUR»

Значения	f_p , МПа	ε_p , %	σ_n , Н/м	Стойкость к трению, мм ³	H, усл. ед.	N при -20 °С, циклов
Регенерат «Kombi-PUR»	5,0	300	25000	250	90±5	100000

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

В направлении получения материалов для низа обуви из отходов полиуретанов проводились и другие исследования, одни из которых были ориентированы на описание способов переработки отходов полиуретанов обувного назначения, например, [3.28, 3.29], другие – на переработку отходов полиуретанов различного назначения, например, методом термопрессования и использование вторичных ПУ материалов для изготовления набоечных пластин, набоек, каблучков, монолитных подошв. Также есть исследования, направленные на получение различных изделий обувного назначения путем переработки отходов полиуретанов. Однако большинство из них проводилось до 1980-х годов и поэтому не приводится в настоящей работе.

3.2 Разработка технологий получения изделий на основе отходов пенополиуретанов

В соответствии с ГОСТ 3.1109-82 «Единая система технологической документации. Термины и определения основных понятий» *технологическим процессом (процессом)* называется часть производственного процесса, содержащая целенаправленные действия по изменению и (или) определению состояния предмета труда [3.30].

Осуществление технологического процесса невозможно без выполнения *технологических операций* – законченной части технологического процесса, выполняемой на одном рабочем месте.

Каждая технологическая операция подразумевает использование *средств технологического оснащения* – совокупность орудий производства, необходимых для осуществления технологического процесса. Среди таких средств для получения изделий на основе отходов пенополиуретанов выделяют технологическое оборудование и технологическую оснастку.

Технологическое оборудование – средства технологического оснащения, в которых для выполнения определенной части технологического процесса размещаются материалы или заготовки, средства воздействия на них, а также технологическая оснастка.

Технологическая оснастка – средства технологического оснащения, дополняющие технологическое оборудование для выполнения определенной части технологического процесса.

Любой технологический процесс направлен на преобразование материала в готовое изделие. Материалом для получения изделий на основе отходов пенополиуретанов выступает *полимерная композиция* – однородная смесь полимера с другими компонентами, такими как наполнители, пластификаторы, стабилизаторы, порообразователи и красители [3.31].

В связи с вышесказанным, в данном разделе приводится информация об ингредиентах полимерных композиций и технологий получения изделий на основе отходов пенополиуретанов с описанием используемого для этих целей технологического оборудования и технологической оснастки.

3.2.1 Ингредиенты полимерных композиций и их подготовка к переработке в изделия

В большинстве случаев полимерные соединения представляют собой композиции более или менее сложного состава, содержащие кроме полимера, который является основной составной частью, и другие ингредиенты (добавки) [3.32].

В соответствии с ГОСТ 32794-2014 «Композиты полимерные. Термины и определения» *добавкой* считается вещество, добавляемое в полимерные композиции для улучшения свойств. В узком смысле этот термин включает в себя только компоненты, добавляемые в небольших количествах [3.31].

Использование различных добавок имеет важное значение, так как правильный их выбор в значительной степени определяет качество полимерных материалов и изделий, а также их свойства и области применения. Добавки должны быть эффективны с точки зрения выполняемой ими функции, и их применение должно быть экономически выгодным, а технически – целесообразным. Выбор различных добавок определяется всем комплексом воздействий на данный материал. Они не должны улетучиваться из полимерной композиции в процессе переработки и мигрировать на поверхность изделия в процессе эксплуатации. Уровень их токсичности не должен представлять опасности для персонала, связанного с производством и переработкой полимерных композиций. Эффективность и механизм действия добавок определяются способом введения их в композицию и природой как самой добавки, так и компонентов полимерной системы [3.33].

В работе [3.34] представлена методика выбора ингредиентов полимерной композиции из заданного набора. Отмечается, что выбор ингредиентов полимерных композиций является сложной, многофакторной задачей и в теоретическом, и в техническом плане. Для получения полимерной композиции с нужным набором свойств подбираются сами полимерные основы и ингредиенты на основе уже имеющихся опытных данных о воздействии веществ на полимерный материал, а также путем варьирования ее состава и структуры. Общая схема управления свойствами полимерной композиции, представленная в работе [3.34] и разработанная И. В. Гермашевым, Е. В. Дербишером, Е. А. Маркушевской и В. Е. Дербишером, приведена на рисунке 3.2.

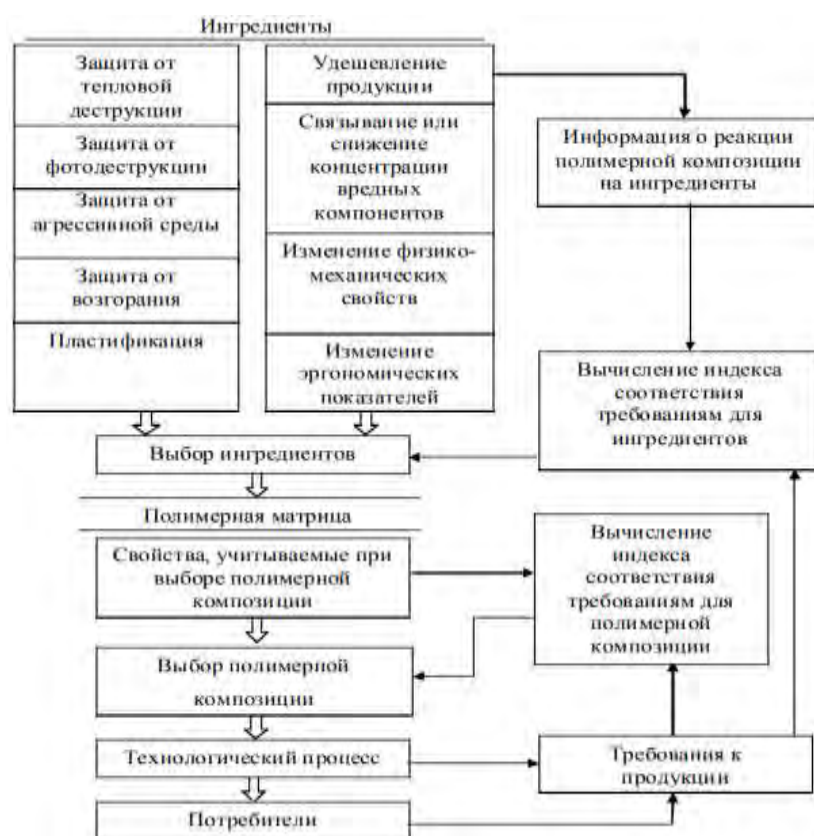


Рисунок 3.2 – Схема управления свойствами полимерной композиции

Обувные материалы для низа обуви представляют собой многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и различных ингредиентов [3.35], выбор которых позволяет достичь определенных свойств и влияет на разработку рецептуры композиции. При этом основными компонентами литевой композиции, применяемой при производстве низа обуви, кроме полимерной основы, являются также стабилизаторы, пластификаторы, наполнители и порообразователи (рис. 3.3).



Рисунок 3.3 – Основные ингредиенты полимерных литевых композиций [3.36, 3.37]

Введение стабилизаторов необходимо в тех случаях, когда литьевую смесь расплава нужно длительное время использовать при высокой температуре. Окисление вследствие расщепления цепей почти всегда вызывает определенные изменения физических и механических свойств композиции [3.36].

Для улучшения пластичности при переработке отходов пенополиуретанов вводятся пластификаторы. Они снижают температуру переработки композиции, облегчают ее формование. Введение в композицию пластификаторов облегчает смешение полимера с другими компонентами [3.38].

Одним из способов физической модификации и создания полимерных композиций с заданными свойствами является наполнение. Помимо этого, наполнители могут применяться для уменьшения расхода основного полимера [3.36]. В таблице 3.8 приведены основные ингредиенты композиций и их влияние на свойства получаемых материалов.

Таблица 3.8 – Основные ингредиенты композиций и их влияние на свойства получаемых материалов

Ингредиенты	Цель введения	Виды	Получаемые свойства
Пластификаторы	улучшение процесса переработки полимера	жирные кислоты и их соли, сложные эфиры и синтетические полимеры	повышение пластичности и эластичности в условиях переработки и эксплуатации, в том числе морозостойкости изделий
Стабилизаторы	– ингибирование процессов термоокислительной деструкции; – снижение горючести	соли различных металлов (кадмия, олова, бария, кальция) и кислот (стеариновой, щавелевой и других)	повышение стойкости полимера к воздействию света, тепла, кислорода воздуха и т.д.
Порообразователи	получение пористого низа обуви	вспенивающие агенты – порофоры, концентраты вспенивающих добавок	улучшение гигиенических свойств, снижение массы изделия
Наполнители	– получение материалов с заданным комплексом свойств (физическое модифицирование); – уменьшение расхода основного полимера	органические и неорганические вещества природного и искусственного происхождения в виде порошков, волокон, гранул и др.	увеличение механической прочности, придание специальных свойств, окрашивание, а также снижение стоимости готовых изделий

В настоящее время одной из самых распространенных полимерных основ для получения материалов является полиуретан [3.39]. Такая основа обладает определенными физико-химическими характеристиками: плотность 0,4–1,2 г/мм³, модуль Юнга – 0,025–20 ГПа, коэффициент термического расширения – $125 \times 10^6 / ^\circ\text{C}$. Перспективность использования полиуретана в качестве основы обуславливается широким спектром областей его применения [3.40, 3.41].

Ф. Дойчлендер, А. Ференц в работе [3.42] отмечают, что полиуретановая основа имеет очень высокое значение критического коэффициента интенсивности напряжений, который служит мерой вязкости разрушения. Существенный вклад в это вносит специфическое физическое взаимодействие макромолекул полиуретана между собой, дополняющее образованные между ними химические поперечные связи. Эта же высокая вязкость разрушения положительным образом отражается и на усталостном поведении материала под нагрузкой: высокая устойчивость к пиковым напряжениям обуславливает более позднее появление критических трещин и тем самым способствует увеличению срока службы изделий.

Основой полимерной литьевой композиции и основным компонентом в данной работе выступало вторичное полимерное сырьё в виде отходов ППУ производства обувных предприятий г. Витебска, среди которых:

- облой – материал, вытесняемый в зазор между литьевой формой и изделием. Представляет собой излишки материала, остающиеся на детали после обработки;
- литник – материал, который остается в литниковом отверстии матрицы. Согласно стандарту № 24450 германского института по стандартизации DIN [3.43] в пресс-форме для литья различают:
 - литник пресс-отливки, отделяющийся от формованного изделия;
 - разводящий литник (литниковый канал), который тянется от места, где расплав входит в пресс-форму до уменьшенного сечения – впуска в формующую полость;
 - впускной литник, который непосредственно подходит к оформляющей полости;
- «сталактиты» – материал, вытекающий из сопла литьевой машины;
- бракованные подошвы и прочее.

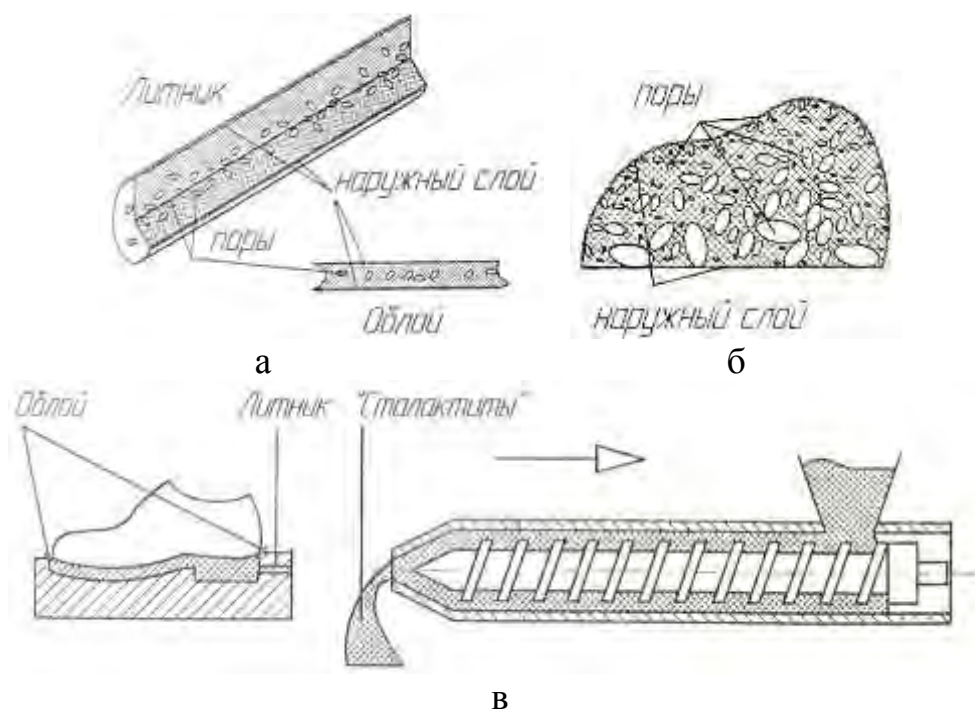


Рисунок 3.4 – Отходы ППУ производства обувных предприятий г. Витебска

Необходимо отметить, что полиуретан как вторичное сырье не имеет однозначного класса опасности и является токсичным полимером. В соответствии с действующим в Республике Беларусь Классификатором отходов [3.44] можно выделить вторичное полимерное сырьё в виде отходов полиуретанов, сгруппированное в таблицу 3.9.

Таблица 3.9 – Вторичное полимерное сырьё в виде отходов полиуретанов

Код	Наименование отходов	Степень опасности и класс опасности
РАЗДЕЛ 7 Отходы пластмасс, резиносодержащие отходы		
ГРУППА 1 Затвердевшие отходы пластмасс		
5711010	Отходы (суммарные) эластичного ППУ (вспененная масса, куски, пропитанные восковой эмульсией, смазка и т.п.) производства изделий из интегрального пенополиуретана	третий класс
5711011	Пенополиуретан	третий класс
5711012	Пенополиуретан (облой, полосы, брак)	третий класс
5711013	Пенополиуретан (пленка ПФМ-9)	третий класс
5711014	Эластичный пенополиуретан (поролон)	четвертый класс
5711015	Отходы пенополиуретана полужесткого при производстве формовых изделий	
5711016	Пенополиуретан, покрытый жёстью	
5711017	Отходы пенополиуретана интегрального при производстве формовых изделий	
5711019	Прочие отходы полиуретана, пенополиуретана	* (таблица 3.10)

Таблица 3.10 – Определение степени опасности и класса опасности опасных отходов производства, в зависимости от технологического процесса (источника) образования отходов с учетом опасных свойств отходов

Код	Наименование отходов	Технологический процесс (источник) образования отходов	Опасные свойства	Степень опасности и класс опасности
5711019	Прочие отходы полиуретана, пенополиуретана	Отходы образуются при изготовлении литевой обуви	токсичность	четвертый класс

Импортируемые в Беларусь материалы данного типа фактически представляют собой «полиуретановые системы» – смеси (композиты) полиуретанов различных марок с агентами-порообразователями, их полимерными носителями и некоторыми модификаторами. Основные производители полиуретановых композитов для изготовления подошв – компании «Covestro (Германия), «BASF Polyurethanes GmbH» (Германия), «Dow Chemical Co» (США), «Huntsman Corporation» (США) [3.45–3.49].

Для подтверждения возможности использования отходов пенополиуретанов для производства материалов и подошв обуви были проведены химический, физический, микроскопический и спектроскопический анализы данных отходов. Характеристика отходов пенополиуретана в соответствии с проведенными методами их исследования представлена в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Характеристика отходов

Название отхода	Внешний вид	Химический состав, свойства, формула	Физические свойства	Микроскопический анализ	Спектроскопический анализ
Отходы ППУ	Обрезки материала черного цвета с блестящим оттенком	Полиуретан 100 %, без дополнительных включений [– CO – NH – R ₁ – NH – CO – O – R ₂ – O]	очень гибкий, эластичный материал при комнатной температуре, растворим в ледяной уксусной кислоте	Есть оставшиеся поры шарообразной формы, дополнительных включений и дефектов не найдено	Имеются различные колебания групп

Сказанное выше и проведенный анализ позволяют при получении материалов и изделий использовать в качестве полимерной основы вторичный ППУ, сохраняющий в процессе переработки основные свойства полиуретанов обувного назначения.

На основании совмещения полимерной основы с минимальным количеством ингредиентов был разработан новый научно обоснованный, экспериментально подтвержденный и практически апробированный подход к созданию полимерных материалов на основе трехуровневой системы их получения [3.49, 3.50], представленной на рисунке 3.5.

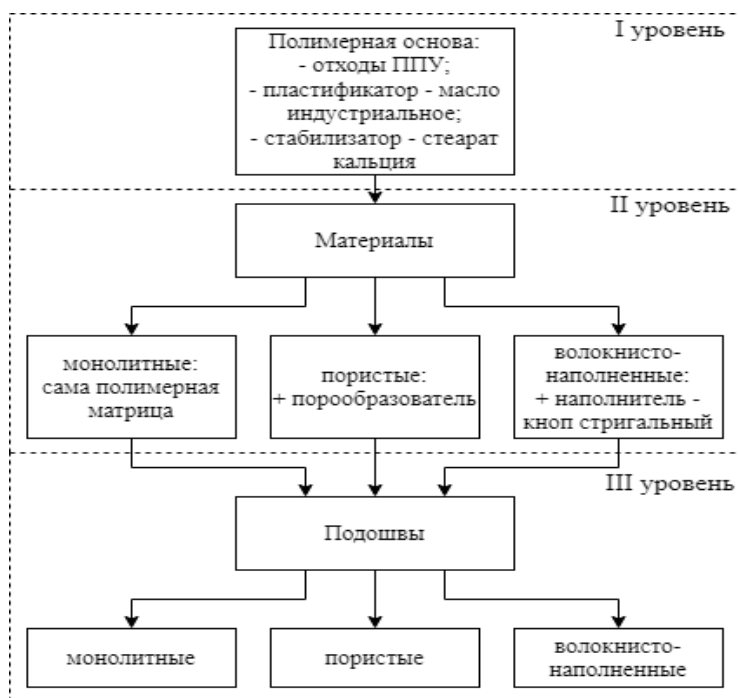


Рисунок 3.5 – Трехуровневая система получения полимерных материалов и подошв обуви

На I уровне получают полимерную основу с минимальным количеством ингредиентов. Минимальное количество ингредиентов включает в себя отходы ППУ, являющиеся основой полимерной литевой композиции и основным компонентом; пластификатор, необходимый для повышения пластичности и эластичности, а также улучшение процесса переработки и получения готовых изделий; стабилизатор, способствующий повышению стойкости полимера к различным видам воздействий, замедляющий деструкцию и старение композиции и готовых изделий в целом.

Далее (II уровень) на ее основе получают полимерные материалы различной структуры (пластины) с варьируемым содержанием функциональных ингредиентов. Для монолитных материалов варьирование осуществляется за счет различного содержания пластификатора, пористых – порообразователя и волокнисто-наполненных – наполнителя.

На III уровне на основе анализа и сравнения физико-механических и эксплуатационных свойств материалов составляются рекомендации по рецептурным составам композиций для производства подошв обуви.

В соответствии с ГОСТ 32794-2014 «Композиты полимерные. Термины и определения» *пластификатор* – вещество, вводимое в состав полимерных смесей для уменьшения температуры размягчения, повышения эластичности и/или пластичности при переработке и эксплуатации [3.31].

В настоящее время в качестве пластификаторов в составе полимерных материалов применяют значительное количество технологических масел. Масла выполняют такие функции, как снижение содержания полимера в смеси, в связи с чем композиция получается наполненной и более дешевой, облегчает их производство и улучшает эластичность и прочность на разрыв. Также масла применяются для улучшения технологических характеристик и снижения твердости подошвенного материала [3.51].

В настоящей работе использовали вариант масла индустриального – масло трансмиссионное TAD-17 (рис. 3.6) по ГОСТ 23652-79 [3.52], ГОСТ 17479.2-85 [3.53], подвергнутое фильтрованию от различного рода включений размером более 0,5 мм. Технические характеристики масла представлены в таблице 3.12.

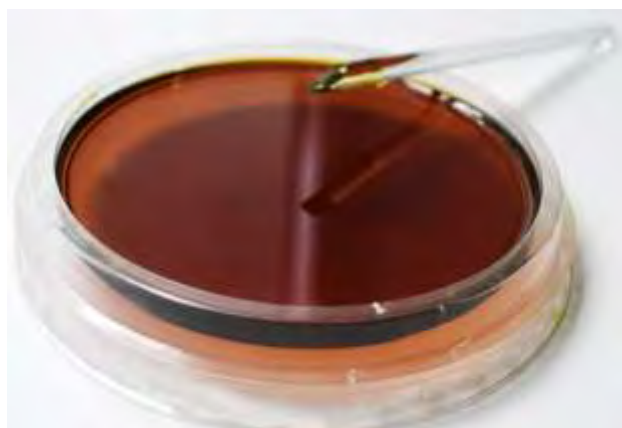


Рисунок 3.6 – Масло трансмиссионное TAD-17

Таблица 3.12 – Технические характеристики масла TAD-17 [3.52]

Наименование показателя, единица измерения	Норма
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с, не менее	17,5
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм ² /с	110–200
Индекс вязкости, не менее	100
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	200
Температура застывания, °С, не выше	–25
Плотность при 20 °С, г/м ³	0,907
Содержание механических примесей, %, не более	отсутствие

Общее содержание пластификаторов зависит от типа и количества применяемых ингредиентов, а также от химической природы полимера и его исходной пластичности или вязкости. Большинство пластификаторов применяются в количестве 1,0–20,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучука [3.54]. Согласно рецептурам резиновых технических изделий и исследованиям, проведенным в области рецептуростроения эластомерных композиций, наилучшие результаты улучшения технологических свойств композиций достигаются при введении 1,0–5,0 мас. ч. масел. При этом так как используемое масло является нефтяным, то минимальное количество его в композиции должно составлять 5 масс. ч., а так как масло используется в композиции как рабочее тело, то минимальное его количество может составлять 1,0 масс. ч.

В работе проверялись различные процентные соотношения масла в композиции.

В соответствии с ГОСТ 32794-2014 «Композиты полимерные. Термины и определения» *стабилизатор* – вещество, используемое в составе некоторых полимерных материалов с целью сохранения свойств материала равными или близкими к их изначальным значениям во время обработки и в процессе эксплуатации [3.31].

Современный ассортимент стабилизаторов для полимерных материалов весьма широк, их выбор зависит от температуры и продолжительности переработки, а также от таких компонентов смеси, как пластификаторы и наполнители [3.55]. Основной удельный вес среди них занимают металлсодержащие добавки – карбоксилаты двухвалентных металлов или термостабилизаторы-карбоксилаты Me^{2+} , преимущественно стеараты кальция, бария, цинка и свинца [3.56]. Их основные функции – ослабление разрушающего действия механических воздействий, особенно интенсивных при термомеханической переработке полимеров и использование в качестве внутренней смазки в производстве изделий из полимеров [3.57]. Стабилизаторы вводят в количестве от 1,0 до 3,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. полимера.

В работе в качестве стабилизатора используется стеарат кальция (рис. 3.7) по ТУ 2232-002-57149839-07. Согласно рецептурам резиновых технических изделий, эластомерных композиций и пластикаторов в большинстве случаев для получения изделий различного назначения достаточно использовать 1,0 мас. ч. стеарата кальция. Данная рекомендация проверялась в работе при получении материалов и подошв обуви на основе вторичного ППУ.

В настоящее время стеарат кальция является одним из основных стабилизаторов для получения нетоксичных полимерных материалов, его также можно использовать при переработке полимеров [3.58].



Рисунок 3.7 – Стеарат кальция

Стеарат кальция представляет собой однородный мелкодисперсный белый порошок от белого до желтовато-белого цвета, плотностью 1035 кг/м^3 с незначительным характерным запахом. Получают его путем нагревания смеси стеариновой кислоты, жирных кислот и оксида кальция. Стеарат кальция является нетоксичным, гелеобразующим стабилизатором со свойствами лубриканта, позволяет замедлить термическое разрушение и нагреть материал до $170\text{--}190^\circ\text{C}$ на некоторое время, необходимое для литья изделий. Физико-химические показатели стеарата кальция представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Физико-химические показатели стеарата кальция [3.59]

Наименование показателя, единица измерения	Норма
Массовая доля кальция стеарата ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{CaO}_4$), %, не менее	98
Массовая доля Ca^{+2} , %	6,0–7,4
Массовая доля влаги, %, не более	3
Массовая доля остатка при просеве через сито № 0315K, %, не более	0,5
Кислотное число, мг КОН/г, не более	2
Температура плавления, $^\circ\text{C}$, не менее	140
Удельная электрическая проводимость водной вытяжки при 25°C , см/м, не более	0,06

Основным преимуществом использования стеарата кальция являются его прекрасные смазочные свойства, и то, что он применяется в качестве смазки для переработки многих пластических масс [3.58].

В соответствии с ГОСТ 32794-2014 «Композиты полимерные. Термины и определения» *стабилизатор* – вещество, используемое в производстве пористых материалов для создания в первоначально сплошном теле (среде) системы пор (соединенных каналов или изолированных ячеек) [3.31].

Для получения материалов пористой структуры в композиции вводят порообразователи – добавки, вызывающие образование газооб-

разных продуктов, либо за счет своего разложения (при относительно небольшом нагревании с выделением газов, которые и создают вспенивание материала), либо за счет протекания реакции с полимерным связующим [3.60].

Ранее для создания в материале замкнутых или сообщающихся пор, или для приготовления вспененных полимерных композиций было характерно использование фреона и других газообразных галогенпроизводных, позволяющих существенно снизить горючесть материалов. Однако ввиду экологической небезопасности подобных летучих веществ номенклатура вспенивающих агентов постоянно расширялась. В настоящее время широко распространены порообразователи, которые разлагаются с выделением неопасных газов N_2 или CO_2 при нагревании полимерной композиции, в результате химической реакции порообразователя с отдельными ингредиентами композиции или взаимодействия двух веществ, составляющих порообразователь [3.38]. Температура разложения таких порообразователей колеблется в диапазоне 140–200 °С и соизмерима с температурой плавления основных разновидностей полиуретанов, не достигая при этом температуры интенсивной термической деструкции последнего.

Для модификации вторичных ППУ, для получения вспененных и подвспененных материалов использовали порообразователи (вспенивающие агенты – порофоры), разлагающиеся при определенных температурах, близких к температурам оптимальной текучести вторичного полимера, и представляющие собой концентраты вспенивающих добавок БАСКО™ типа П0027 гранулированный порофор П0027/12-ПЭ и П0027/1-СЭ (рис. 3.8) по ТУ 2243-011-23124265-2000.



Рисунок 3.8 – Концентраты вспенивающих добавок БАСКО™ типа П0027

Концентраты изготовлены на основе экзотермической вспенивающей добавки – азодикарбонамида (порофора), активно разлагающейся при нагревании с выделением большого количества (до 230 мл/г) газов, в основном азота (65 %), а также оксидов углерода (32–34 %) и неболь-

шого количества (1–2 %) аммиака. При повышении температуры интенсивность разложения увеличивается [3.61].

Характеристика концентратов вспенивающих добавок БАСКО™ П0027 представлена в таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Характеристики порообразователей

Марка	П0027/01-СЭ	П0027/12-ПЭ
Внешний вид	гранулы желтого цвета	
Содержание вспенивателя, %	35	45
Температура начала разложения, °С	160–165	200–215
Температура интенсивного разложения, °С	165–170	215–220
t раб	160–200	200–250
ПТР (5 кг/150 °С), г/10 мин	–	8–9
Размер частиц вспенивателя, мкм	5–6	5–6
Назначение	для снижения усадки и веса изделий из полимеров (для получения вспененных и подвспененных изделий)	

Дозировка порообразователей зависит от развиваемого порообразующими веществами давления и требуемой плотности резины. Органические порообразователи вводят в количестве от 1–2 до 5–8 % и более от веса полимерной смеси [3.62]. В зависимости от назначения изделия и необходимой плотности материала вводятся от 2 % до 10–15 % (2–10) концентрата вспенивателя. Для подвспененных изделий достаточно ввести 0,5–1 % концентрата, при этом прочность изделия практически не меняется.

В работе проверялись различные процентные соотношения порообразователя в композиции.

В соответствии с ГОСТ 32794-2014 «Композиты полимерные. Термины и определения» *наполнитель* – относительно инертный материал, соединенный с термореактивным или термопластичным полимером до начала процесса отверждения или стеклования или кристаллизации, для изменения или придания требуемых свойств полимеру и/или матрице полимерного композита или для снижения стоимости конечной продукции [3.31].

Известно, что введение в полимерные материалы различных наполнителей приводит к изменению физико-механических свойств исходной полимерной матрицы. Классификация наполнителей по форме, размеру и влиянию на свойства композитов представлена на рисунке 3.9 [3.63].



Рисунок 3.9 – Классификация наполнителей по форме, размеру и влиянию на физико-механические свойства наполненных композиционных материалов

В соответствии с предложенной классификацией выделены следующие группы наполнителей:

- дисперсные – микрокварц, микробаррит, сажа, тальк, древесная мука, алюминиевая пудра, крахмал, зола, доломит, маршалит, аэросил, гипс, диоксид титана, каолин, слюда, твердые порошкообразные полимеры (отходы пластических масс), полые керамические, стеклянные и полимерные микросферы;

- волокнистые – непрерывные кевларовые, стеклянные, базальтовые, графитовые, борные, арамидные волокна и на их основе ткани, маты, ровинги, холсты, а также волластонит, рубленые и молотые стеклянные волокна, нитевидные монокристаллы;

- объемные – вспененные гранулы, опилки, керамзит, отходы растительного происхождения.

Вид и качество наполнителя, форма и размеры его частиц влияют на деформационные характеристики полимерных композитов [3.64, 3.65]. По форме частицы наполнители бывают: пластинчатые, волокнистые, чешуйчатые, округлые и монокристаллические.

По действию, оказываемому на композит, наполнители делятся на активные, т.е. повышающие эксплуатационные свойства материалов, и инертные, используемые для снижения экономической составляющей. Такое деление наполнителей весьма условное, т.к. улучшая одни характеристики, наполнители могут негативно влиять на другие. Кроме того, активность наполнителя может проявляться только при его определенном содержании в системе [3.66–3.68].

В зависимости от активности и химического строения наполнителей и полимеров, а также способа получения наполненных ПКМ, при-

рода и число связей, образовавшихся на границе раздела фаз, весьма различны, что влияет на эксплуатационные характеристики материалов [3.67].

Таким образом, введение наполнителей приводит к изменению практически всех свойств полимерных материалов, но наиболее важной особенностью влияния наполнителей на эластомеры является их усиление. Усиление заключается в том, что при добавлении наполнителей в смеси происходит существенное увеличение прочности и улучшение некоторых физико-механических свойств полимеров в высокоэластическом состоянии [3.69].

Применение наполнителей уменьшают расход основного полимера, снижает коэффициент теплового расширения, а в ряде случаев увеличивает жизнеспособность связующих за счет избирательной сорбции компонентов и уменьшения экзотермического эффекта отверждения вследствие высокой теплопроводности твердых частиц. Однако введение наполнителя нарушает регулярность расположения макромолекул, и, как правило, приводит к понижению механических свойств и ухудшению текучести и перерабатываемости пластикатов. Обычно содержание наполнителей не должно превышать 20 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера и зависит от природы и размеров частиц. Введение наполнителя в количестве менее 0,1 мас. частей является недостаточным для улучшения свойств композита, а в количестве более 40 мас. частей приводит к ухудшению комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств вследствие уменьшения содержания связующего, нарушения сплошности полимерной матрицы и разрыхления структуры композита.

В последнее время все больший интерес вызывает проблема применения в полимерных материалах в качестве наполнителей волокон различного происхождения [3.70]. Использование данных материалов могло бы обеспечить достижение значительного экономического и природоохранного эффекта за счет дополнительного выпуска продукции и защиты окружающей среды. Большое количество волокон и волокнистых материалов в качестве отходов образуется на текстильных и швейных предприятиях. Поэтому поиск наиболее перспективных направлений по их применению является важной актуальной задачей [3.70, 3.71].

В качестве наполнителя в данной работе предлагается использовать отходы производства ковров и ковровых изделий. Как известно, в процессе производства ковровых покрытий образуются различные отходы. Часть отходов появляется во время уборки технологического оборудования. В данную группу отходов входят: knob стригальный, обрезь прошивных ковровых покрытий, обрезки грунтовой ткани, пух и подметь. Агрегатное состояние и класс отходов зачастую не подлежат определению. В соответствии с действующим в Республике Беларусь Классификатором отходов можно выделить отходы производства ков-

ров и ковровых изделий, сгруппированные в таблицу 3.15.

Таблица 3.15 – Отходы производства ковров и ковровых изделий

Код	Наименование отходов	Степень опасности и класс опасности
РАЗДЕЛ 8 Отходы текстильные, отходы производства химических волокон и нитей		
ГРУППА 1 Отходы химических волокон и нитей, текстильные отходы и шламы		
5813921	Отходы по переходам технологического процесса производства ковровых изделий	
5813922	Отходы весового лоскута по переходам технологического процесса производства ковровых изделий	
5813923	Отходы обрезки по переходам технологического процесса производства ковровых изделий	третий класс
5811915	Кноп стригальный отделочного производства	третий класс

В качестве наполнителя предлагается использовать отходы, получаемые в результате стрижки ковров, – кноп стригальный. Кноп стригальный представляет собой волокнистые отходы коврового производства, то есть не утилизируемые в настоящее время короткомерные обрезки волокон и пряжи различного химического состава и происхождения (натуральные и химические волокна) в зависимости от ассортимента продукции предприятия [3.72]. На ОАО «Витебские ковры» кноп стригальный – смесь полиамидных, полиакрилонитрильных, полипропиленовых и шерстяных волокон, образующаяся при стрижке ковровых изделий [3.73].

В данной работе наполнителем являлся кноп стригальный полипропиленовый, представляющий собой легкую пушистую массу коротких волокон, получаемую при стрижке ковров и ковровых изделий на предприятии ОАО «Витебские ковры».

Для подтверждения возможности использования отходов коврового производства для получения материалов и подошв обуви были проведены химический, физический и микроскопический анализы отходов. Характеристика отходов пенополиуретана в соответствии с проведенными методами их исследования представлена в таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Характеристика отходов

Название отхода	Внешний вид	Химический состав, свойства, формула	Физические свойства	Микроскопический анализ
Отходы коврового производства (кноп стригальный)	Волокна коротких размеров	Полипропиленовые волокна $[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	Длина 2,00-4,00 мм, толщина 0,1-0,2 мм, низкая плотность	однородная структура, гладкая цилиндрическая форма

В данной работе использовали кноп стригальный, состоящий из 100 % полипропиленового волокна.

Внешний вид кнопа стригального полипропиленового, образующегося при стрижке ковров и дорожек с полипропиленовым ворсом, в составе которых нить полипропиленовая (ПП) «heat-set», нить полипропиленовая (ПП) «BCF», нить полипропиленовая (ПП) «фризе», нить полипропиленовая (ПП) «шегги», представлен на рисунке 3.10. Характеристика некоторых ковров и дорожек с полипропиленовым ворсом представлена в таблице 3.17.



Рисунок 3.10 – Кноп стригальный полипропиленовый

Таблица 3.17 – Характеристика ковров и дорожек с полипропиленовым ворсом

	Ковры и дорожки жаккардовые двухполотные (с плотностью по утку 47х3)	Ковры и дорожки жаккардовые двухполотные (с плотностью по утку 27х2)	Прошивные ковровые покрытия с разрезным ворсом, дублированные текстильным материалом (покрытия «шегги»)
Ворс	нить полипропиленовая (ПП) «heat-set»	нить полипропиленовая (ПП) «BCF»	нить полипропиленовая крученая термофиксированная «фризе» цветная
			грунт – ткань из полипропиленовых пленочных нитей; дублирующий материал – полотно нетканое иглопробивное («фелт»)
Высота ворса	10,5 мм	8,0 мм	15 мм
Количество ворсовых пучков на 1 м ²	300800	86400	70400
Вес 1 м ²	2780 $\frac{г}{м^2}$	1740 $\frac{г}{м^2}$	1540 $\frac{г}{м^2}$

Свойства полипропиленовых волокон сведены в таблицу 3.18 на основании данных [3.74–3.76].

Таблица 3.18 – Свойства полипропиленовых волокон [3.74–3.76]

Наименование показателя, единица измерения	Норма
Удельный вес г/см ³	0,91
Равновесная влажность % (при влажности среды 65 %)	0
Разрывная длина при кондиционных условиях, км	35–45
Относительная прочность в % (в мокром состоянии)	100
Относительная прочность в % (в петле)	85,0–85,5
Напряжение при разрыве кГ/мм ²	31,8–40,9
Разрывное удлинение в % (в кондиционных условиях)	35,0–120
Устойчивость к многократным изгибам (количество циклов при напряжении 5 кГ/мм ²)	Более 100 000
Устойчивость к истиранию (количество циклов при нагрузке 30 г)	Не устойчив
Устойчивость к УФ-облучению (потеря прочность после 5 часов облучения) в %	78–90
Температура плавления, °С	170–175

Физическое состояние кнопа (размеры волокон, постоянная влажность, отсутствие инородных включений), а также регламентированный химический состав позволяет использовать его в производстве композиционных материалов без проведения каких-либо дополнительных предварительных операций. При получении композиционных материалов кноп выполняет роль упрочняющего агента, гидрофобизатора и наполнителя [3.77].

Обязательным условием для использования данных отходов является получение из коагулированных волокон однородной волокнистой массы, которую можно использовать в композиции. Для этого зачастую они подвергаются измельчению. Этот процесс также необходим, так как текстильные отходы разнородны по длине и не могут быть использованы в получении качественных материалов, потому что способны свайлаться и образовывать неоднородные комки при длительном хранении [3.77, 3.78].

Длина используемого кнопа стригального полипропиленового составляет 2–4 мм. Это связано с тем, что качество получаемых композиционных материалов зависит от свойств используемого волокнистого наполнителя, определяющим свойством которого является длина волокон. Использование данных волокон обусловлено их низкой плотностью, позволяющей при небольшом их количестве в композиции достигнуть достаточного армирующего действия. Известно, что использование органических волокон в составах резин для внутренних деталей обуви придает им повышенную прочность и жесткость при изгибе [3.77, 3.79].

В работе проверялись различные процентные соотношения наполнителя в композиции, диапазон варьирования составил 0,5–1,5 масс. ч. кнопа стригального полипропиленового. Границы варьирования выбраны исходя из того, что содержание кнопа в композиции менее 0,5 мас. ч. не позволяет полностью распределить его по объему полимерной композиции, а содержание более 1,5 мас. ч. не позволяет полностью провести экструдирование композиции в виду большого удельного веса кнопа в смеси, свойлчиваемости волокон и образованию комков, которые не проходят через бункер и фильеру экструдера. Данные обстоятельства были выявлены в ходе предварительного эксперимента по подтверждению возможности использования описанных выше ингредиентов в композиции и получению ее.

Так как в работе использовали в качестве основного компонента стандартный (исходный) цвет ППУ – черный, а другие компоненты композиции не оказывали влияние на цвет получаемых материалов и подошв, то кроме основных ингредиентов полимерных литевых композиций, представленных на рисунке 3.3, не использовали другие компоненты в виду отсутствия их целесообразности.

Для окрашивания формуемого изделия в составе композиции могут быть применены высокодисперсные порошкообразные светостойкие и щелочестойкие неорганические (природные и синтетические) и органические щелочестойкие фталоцианиновые пигменты. Рекоменгуемый верхний предел применения неорганических пигментов – 1 %, фталоцианиновых пигментов – 0,5 % от массы композиции.

Каждый из приведенных компонентов композиции играет определенную техническую и технологическую роль, способствует получению материалов с определенным уровнем свойств. В таблице 3.19 приведено назначение ингредиентов композиции.

Таблица 3.19 – Ингредиенты композиции и их назначение

Компонент композиции	Назначение компонентов
Вторичное полимерное сырье в виде отходов ППУ	в условиях литья под давлением обеспечивает формирование эластичной полимерной матрицы, сохраняющей основные свойства полиуретанов обувного назначения
Масло индустриальное	обеспечивает функцию пластификации полимерной матрицы с целью регулирования течения расплава, а также смазывание компонентов композита с целью облегчения их взаимной агломерации
Стеарат кальция	обеспечивает реализацию функции твердой смазки полимеров, а также повышение устойчивости вторичных полимеров к термоокислению
Концентрат вспенивающих добавок БАСКО™	обеспечивает образование мелких пор, равномерно распределенных по объему формуемого изделия
Кноп стригальный полипропиленовый	выполняет роль наполнителя, упрочняющего агента и гидрофобизатора

В ходе экспериментов варьировали содержание ингредиентов, указанных в таблице 3.19 согласно рецептурным составам композиции, приведенным в таблице 3.20.

Таблица 3.20 – Рецептурные составы композиций

Материал Состав	Монолитной структуры	Пористой структуры	Волокнисто- наполненной структуры
Отходы ППУ	основной ингредиент, все остальные рассчитываются по отношению к нему		
	100 мас.ч.	100 мас.ч.	100 мас.ч.
Масло	Варьирование содержания	Установленное содержание по результатам отливки и исследования монолитной структуры	
	1 мас.ч. 5 мас.ч. 10 мас.ч.	? (5) мас.ч.	? (5) мас.ч.
Стеарат кальция	в зависимости от композиции, структуры и гомогенности отличается содержание		
	0,5 мас.ч. – 1,5 мас.ч.		
Концентрат вспени- вающих добавок	—	Варьирование содержание	—
		2 мас.ч. 3 мас.ч. 5 мас.ч. 6 мас.ч. 7 мас.ч. 8 мас.ч. 10 мас.ч.	
Кноп стригальный полипропиленовый	—	—	Варьирование содержания
			0,5 мас.ч. 1 мас.ч. 1,5 мас.ч.

Таким образом, обоснованы и разработаны составы композиции на основе вторичного ППУ с минимальным количеством ингредиентов для получения изделий с заданными свойствами, не уступающих по своим свойствам резинам для подошв обуви.

На разработанный состав композиции для получения пористых подошв и состав композиции с полипропиленовым волокном для получения подошв обуви получены патенты на изобретение [3.80, 3.81]. В них дана характеристика ингредиентов и их соотношение в композиции, приводится технология их получения, свойства и их анализ в сравнении с материалом аналогичного назначения и с «прототипом».

3.2.2 Разработка технологий получения изделий монолитной, пористой и волокнисто-наполненной структур

Для обувной промышленности большой интерес представляет метод литья полиуретанов, в результате которого образуется эластичный пористый или непористый полиуретановый низ обуви [3.82, 3.83].

В соответствии с ГОСТ 3.1109-82 «Единая система технологической документации. Термины и определения основных понятий» *литьем (отливкой)* называется изготовление заготовки или изделия из жидкого материала заполнением им полости заданных форм и размеров с последующим затвердением [3.30].

На основе анализа вариантов технологий и оборудования, применяемого для переработки отходов полиуретанов и производства материалов и изделий для деталей низа обуви на их основе, разработанных путем многочисленных исследований сотрудников УО «ВГТУ» по данной проблеме, представленных в разделе 1.4, была разработана технология получения композиций для низа обуви с использованием отходов ППУ.

Технология получения полиуретановых композиций для низа обуви с использованием литьевого метода включает в себя этапы, представленные на рисунке 3.11.



Рисунок 3.11 – Этапы технологии получения материалов на основе вторичного ППУ

Первый этап проводится с целью сортировки отходов по внешнему виду либо разделения по группам: литниковые отходы, брак, облой, выпрессовки, несортная продукция, межлекальные и межшаблонные мостики листовых материалов, сливы, брак и пыль, образующаяся после фрезерования уреза подошв или двоения материалов и др. [3.3]. Отходы также сортируются по цветам.

Предварительную сортировку производят, как правило, вручную на столах или ленточных конвейерах; при сортировке одновременно удаляют из отходов различные посторонние предметы и включения.

Второй этап является обязательным и наиболее ответственным в технологическом процессе. Для унификации свойств разнообразных по форме, размерам и специфическим характеристикам материалов их измельчают [3.84]. Этот этап можно определить как формирование частиц определенного размера и формы для уменьшения объема и гомогениза-

ции потока сырья.

Регулирование степени измельчения полимерных отходов позволяет механизировать процесс их переработки, сократить продолжительность других технологических операций, упростить конструкцию перерабатывающего оборудования, повысить качество получаемого вторичного материала за счет усреднения технологических характеристик сырья [3.84–3.86]. На этой стадии используются специализированные измельчительные агрегаты.

В настоящее время разработано большое число различных типов оборудования для измельчения отходов. При выборе того или иного типа необходимо учитывать ряд факторов, главными из которых являются вид и характер отходов, их размеры и количество, необходимая степень измельчения и конечный размер дробленого материала [3.87]. В результате одно- или двухстадийного измельчения материал достигал размеров, достаточных для того, чтобы можно было осуществлять его дальнейшую переработку.

Для реализации этого этапа отходы предварительно накапливали в специальных ящиках, откуда они поступали на операцию измельчения, осуществляемую на измельчительном оборудовании.

Для измельчения небольших отходов полимерных материалов применяли измельчитель универсальный роторный ИУР 200В, предназначенный для измельчения отходов полимерных и других материалов (литников, технологических отходов пленочных материалов, кожи, картона и т.п.), используемых вторично [3.88].

На рисунке 3.12 представлен измельчитель производства Специального конструкторско-технологического бюро «Металлополимер», г. Гомель, его технические характеристики представлены в таблице 3.21.



Рисунок 3.12 – Измельчитель универсальный роторный ИУР 200В

Таблица 3.21 – Технические характеристики ИУР 200В [3.88]

Наименование параметра	Величина параметра
Производительность, кг/ч	до 200
Частота вращения ножевого ротора, об/мин	900
Число ножей ротора/неподвижных ножей, шт.	3 / 2
Диаметр ножевого ротора по кромкам ножей, мм	200
Рабочая длина ножей, мм	250
Привод ножевого ротора двигатель АИР 132S4У3	N=7,5кВт, n=1440 об/мин IP54 по ГОСТ 14254-96
Наличие вентилятора и накопителя	есть
Привод вентилятора – двигатель АИР 80В2 У3	N=2,2 кВт, n=2870 об/мин IP54 по ГОСТ 14254-96
Пульт управления	IP44 по ГОСТ 14254-96
Габаритные размеры измельчителя, мм, не более: длина×ширина×высота	1577,5×2160×3736
Масса, кг	500±25

Измельчитель ИУР 200В состоит из сварной станины, на которой установлен корпус, содержащий два неподвижных ножа и установленный в подшипниковых узлах вал с ножевым ротором. Вал с помощью клиноременной передачи связан с электродвигателем. Электродвигатель установлен внутри рамы на шарнирно установленной плите.

Режущие кромки ножевого ротора выполнены прямолинейными и установлены под углом к оси вращения ротора. Режущие кромки неподвижных ножей выполнены прямолинейными по образующей однополостного гиперболоида вращения и скрещиваются с осью вращения ножевого ротора под углом $2^{\circ}30'$. Направление режущих кромок ножей ротора соответствует другому семейству образующих того же гиперболоида вращения. Снизу ножевой ротор огибает установленная в корпусе и выполненная в виде полуцилиндра калибровочная решетка. На горловине измельчителя установлен загрузочный бункер с защитной шторкой.

Исходное сырье подается в загрузочный бункер измельчителя. Поступая в зону резания и попадая в зазор между подвижными и неподвижными ножами, сырье измельчается. Измельченный материал просыпается через отверстия калибровочной решетки на лоток и поступает в тару или удаляется из зоны резания с помощью вентилятора и поступает либо в накопитель, либо в пневмопродуктопровод. Максимальный размер измельченных частиц материала определяется размером отверстий калибровочной решетки (от 4 до 40 мм). Конструкция измельчителя обеспечивает его пожаро- и взрывобезопасность при наладке и эксплуатации в соответствии с ГОСТ 30331.1-95.

Процесс измельчения на измельчителе универсальном роторном обеспечил равномерную размерность частиц – отходы ППУ дробили до размеров (5-7) мм (фото измельченных отходов ППУ представлены на рисунке 3.13).



Рисунок 3.13 – Фото измельченных отходов ППУ

В основе получения многих видов полимерных композиционных материалов лежит *процесс смешения* – процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы, в результате чего она становится более однородной [3.89]. В ходе данного процесса измельченные отходы смешивают в лопастной мешалке с другими ингредиентами.

Введение пластификаторов в композицию представляет собой стадию диспергирования его в композиции для достижения высокой дисперсности капель пластификатора и увеличения поверхности раздела фаз. Это связано с тем, что полимер относительно медленно набухает в пластификаторах и других жидких добавках [3.89].

Для введения стабилизаторов в композицию, которые имеют малый процент по отношению ко всей композиции, чтобы добиться их равномерного распределения, прибегают к предварительному получению концентратов.

Технология сочетания наполнителей с полимерами зависит от структуры, размеров наполнителя, а также природы, вязкости и состояния полимерного связующего. В результате введения наполнителя в полимер получают наполненные полимерные материалы, из которых затем изготавливают изделия. Коротковолокнистые наполнители, как правило, вводят в полимер путем смешения в смесителях или мешалках различного типа [3.89].

Приготовление смеси компонентов заключалось в совмещении компонентов композиций. Вторичное полимерное сырье смешивалось с индустриальным маслом, далее добавлялся стеарат кальция.

В настоящее время мешалки применяют не только на производстве, но и в лабораториях. Лабораторное оборудование рассчитано на меньшие объемы, но принципы работы те же. Перемешивающие устройства, сконструированные для обработки небольших количеств продукта, идеальны для разработки новых рецептов. Они обеспечивают

возможность беспроблемного масштабирования производства и перенос рецептур и отработанных технологий из лаборатории в производство. Произведя небольшую партию продукта на пилотном оборудовании, можно определить, будет ли продукт принят на рынке, выявить потребность в исходном сырье, добавках, рассчитать расход электроэнергии и запланировать производительность будущих промышленных установок. Самая простая мешалка состоит, как правило, из трех основных частей, это – двигатель, вал и импеллер с лопастями различного профиля, формы и угла наклона.

Среди основных достоинств мешалок лопастного типа следует назвать относительно небольшую стоимость изготовления и несложность конструкции, удобство и простоту в обслуживании. Частота вращения подобных мешалок колеблется от 18 до 80 об/мин; при повышении частоты вращения выше указанной, результативность перемешивания резко уменьшается и растет расход энергии [3.90]. Основные области применения лопастных мешалок – это перемешивание композиций, растворение и суспендирование твердых веществ, грубое смешение ингредиентов композиций.

Так как данный этап предназначен для предварительного равномерного распределения компонентов, то необходимо достичь высокой равномерности и интенсивности перемешивания. При использовании лопастных мешалок в перемешиваемой композиции также наблюдается значительный градиент концентрации. Вихревое движение композиции приобретает при установке в сосуде с мешалкой отражательных перегородок в виде вертикально поставленных полос. При обтекании композиции перегородок за ними образуется зона пониженного давления, в которой возникают вихри. При возрастании числа оборотов вихри отрываются от перегородок и движутся в направлении вращения лопасти. В случае дальнейшего увеличения числа оборотов возникает беспорядочное вихревое движение композиции, при этом вихри соударяются друг с другом по всему объему композиции. В этих условиях достигается высокая равномерность и интенсивность перемешивания [3.90].

В соответствии с рецептурами, представленными в таблице 3.13, на весах согласно ГОСТ 29329-92 [3.91] производили взвешивание долей основного компонента и модифицирующих компонентов. Взвешенные компоненты загружали в смеситель. Включали двигатель мешалки. Смешивали в течение 1 часа при скорости вращения 60–70 об/мин. Далее выключали мешалку и выгружали смесь компонентов в герметичную приемную тару.

Заключительным этапом технологического процесса использования отходов является получение изделий.

Высокотемпературная литьевая формовка листовых материалов позволяет в определенной мере управлять процессом переработки, рас-

пределив его как по времени, занимающему впрыск, так и по зонам, имеющим разную рабочую температуру. В процессе литья материалов достигалось более равномерное распределение смешиваемых компонентов по объему композита; более равномерное течение расплава; сохранение целостности получаемого материала.

Для литья изделий использовали трехпозиционный статический литьевой агрегат SP 345-3 фирмы Main Group (внешний вид машины представлен на рисунке 3.14).



Рисунок 3.14 – Main Group SP 345/3

Основными технологическими параметрами литья являются:

- температура материала или литья $T_{\text{л}}$ ($^{\circ}\text{C}$) – это температура, с которой материал поступает из нагревательного цилиндра в форму;
- температура формы $T_{\text{ф}}$ ($^{\circ}\text{C}$);
- давление литья $P_{\text{л}}$ (МПа или $\text{кг}/\text{см}^2$) устанавливают в гидроцилиндре литьевой машины;
- объемная скорость впрыска Q ($\text{см}/\text{с}$) или параметр обратно пропорциональный Q – время заполнения формы t_3 (с);
- время выдержки под давлением $t_{\text{ВПД}}$ (с);
- частота вращения шнека N (об/мин);
- объем впрыска $V_{\text{ВПР}}$ (см^3) или аналогичный параметр – ход шнека H (см);
- общая продолжительность цикла $t_{\text{ц}}$ (с) [3.92].

Отличительной особенностью данной машины являются надежность конструкции, простота эксплуатации, максимальная гибкость ис-

пользования, отличное качество конечной продукции при низких производственных затратах [3.93, 3.94].

Формы или так называемые «матрицы» для отливки пластин применяются различные в зависимости от требований заказчика. Линейные размеры форм (матриц) для литья пластин составляют $26,5 \times 22,8 \times 0,8$ см и не влияют на технологический процесс и на качество полученных образцов. На рисунке 3.15 можно увидеть пример формы для литья пластин.



Рисунок 3.15 – Форма для литья пластин

По данным [3.92] большинство марок композиций на основе полиуретанов перерабатываются при температуре литья изделий $T_{\text{л}} = 135\text{--}220$ °С и температуре литьевой формы $T_{\text{ф}} = 15\text{--}65$ °С. Давление литья $P_{\text{л}}$ обычно находится в диапазоне 6-20 МПа. Режимы литья пластин из композиций на литьевой машине Main Group SP345/3 представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 – Режимы литья пластин на литьевой машине Main Group SP345/3

Пластины	Температура по зонам, °С		Время подачи материала, с	Выдержка, с	Визуальное качество пластин
	1	2			
Монолитные	140-155	145-160	20	240	хорошее
Пористые	155-185	165-195	10-20	120-360	хорошее
Волокнисто-наполненные	150-155	155-160	15	240	хорошее

В результате проведенной апробации были получены материалы (пластины).

3.2.3 Разработка технологий получения изделий с гранулированием полимерной композиции

Гранулирование – это совокупность физических и физико-химических процессов, обеспечивающих формирование частиц определенного спектра размеров, формы, необходимой структуры и физических свойств [3.95].

В процессе гранулирования происходит уплотнение материала, облегчается его дальнейшая переработка, усредняются характеристики вторичного сырья, в результате чего получают материал, который можно перерабатывать на стандартном оборудовании [3.85, 3.96].

Технология получения композиций для низа обуви на основе отходов ППУ с использованием метода гранулирования схожа с технологией, представленной на рисунке 3.11, и включает в себя этапы, представленные на рисунке 3.16.

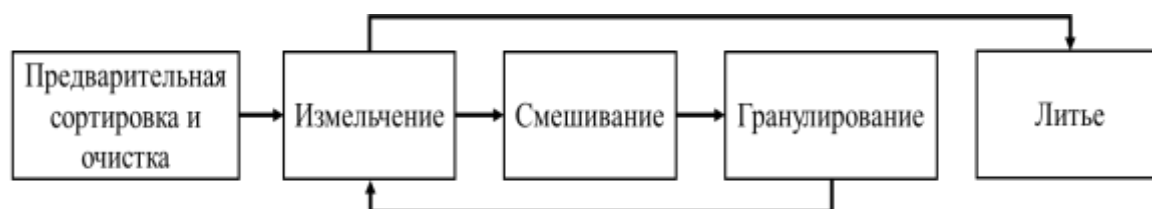


Рисунок 3.16 – Этапы технологии получения изделий на основе вторичного ППУ

Первые 3 этапа схемы получения изделий с гранулированием полимерной композиции описаны в разделе 3.1.2.

Для гранулирования материалов в отечественной и зарубежной практике применяют различные методы и аппаратуру. Переработке (экструзии) подвергали высушенный дробленый материал с размером частиц менее 15 мм в любом направлении, при отсутствии видимых следов загрязнений, без инородных включений. Переработку полимерного термопластичного материала осуществляли с помощью шнекового экструдера ЭШ-80Н4, на котором можно перерабатывать различные виды полимерных термопластичных материалов в композиционные материалы – полиуретаны, ПВХ, термоэластопласты (ТЭП) и др. [3.97].

Экструдер можно использовать для подбора температурных режимов переработки полимерных материалов или иных технологических режимов работы оборудования, при исследовании возможности переработки отходов различных видов производств.

Внешний вид экструдера показан на рисунке 3.17, его технические характеристики представлены в таблице 3.23.

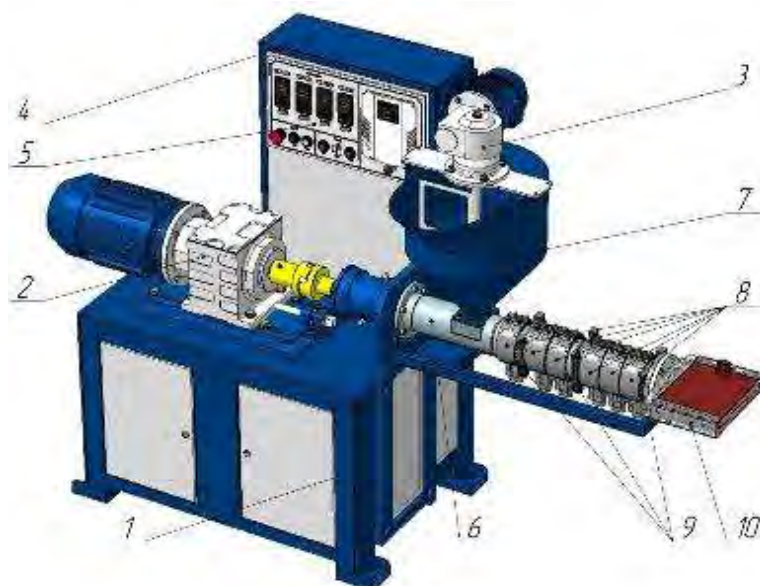


Рисунок 3.17 – Внешний вид экструдера: 1 – станина, 2 – силовой привод вращения шнека, 3 – силовой привод ворошителя, 4 – шкаф управления, 5 – панель управления, 6 – корпус шнека, 7 – загрузочный бункер, 8 – нагреватели, 9 – держатели термопар, 10 – фильера

Таблица 3.23 – Технические характеристики экструдера ЭШ-80Н4

Наименование параметра	Ед. измер.	Величина параметра	Примечание
Максимальные габаритные размеры: длина×высота×ширина	мм	2040×1530×810	без формующей головки и виброопор
Масса экструдера, нетто	кг	550	
<i>Мотор-редуктор PRC 082/Мотор-редуктор червячный SRT60</i>			Привод экструдера/Привод ворошителя
номинальное число оборотов	об/мин	114,3/50	
мощность	кВт	7,5/0,75	
передаточное отношение		12,3/28	
крутящий момент	Н×м	602/101,7	
Параметры шнека: длина нарезки/диаметр	мм	990/80	
Мощность зон нагрева цилиндра шнека	кВт	2	2 нагревателя
Нагрев фильеры: прямоугольная/щелевая	кВт	2/3,4	2 нагревателя
Регулирование рабочей температуры корпуса шнека/фильеры: терморегуляторы Сосна-003М	шт.	3/1	
Показатели силовой характеристики:			
род тока		переменный	
напряжение	В	380	
ток максимальный	А	40	
ток номинальный	А	25	
частота	Гц	50	

Работа экструдера заключается в следующем: перерабатываемый материал загружается в загрузочный бункер и попадает в материальный цилиндр, внутри которого вращается шнек, который приводится в движение силовым приводом. В результате материал перемещается внутри материального цилиндра, уплотняется и подвергается нагреву. Под действием тепла, передаваемого от нагревателей, располагающихся на материальном цилиндре, материал расплавляется, после чего продолжает перемещаться вдоль оси материального цилиндра в осевом направлении. При продавливании через фильеру материал экструдирован, образуя профильное изделие. Результатом работы экструдера является получение профильного изделия из полимерных и композиционных материалов. Профиль изделия определяется сменной формообразующей оснасткой.

Подобные экструдеры разрабатываются и изготавливаются научными сотрудниками Витебского государственного технологического университета более 20 лет и предназначены для получения широкого ассортимента изделий из различных материалов [3.98–3.101].

Переработка по данной технологии осуществляется при температурах от 140 °С до 180 °С. Основные параметры экструдера при этом: сонаправленное вращение шнеков, диаметр шнека 80 мм, длина 990 мм, скорость вращения шнека 60–80 об/мин, производительность 6–8 кг/ч.

За 60 минут до начала работы необходимо включить обогрев зон экструдера, установив температуры согласно таблице 3.24. По достижении указанных температур необходимо включить вращение шнека. При необходимости провести очистку бункера экструдера расплавом полиэтилена высокого давления (1 кг). Далее необходимо загрузить в бункер экструдера материал.

Таблица 3.24 – Технологические режимы получения изделий

Тип экструдера	Структура материала	Вид материала	Температуры в зонах, ± 5 °С			
Экструдер ЭШ-80Н4	монолитные	пластины	150	155	160	165
		подошвы	160	165	165	170
	пористые	пластины	160	165	170	175
		подошвы	170	175	175	180
	волокнисто-наполненные	пластины	140	145	150	155
		подошвы	150	155	155	160

Непосредственно перед литьем полуфабрикат измельчают до размеров гранул 2–4 мм. Высушенные гранулы упаковали в герметичную приемную тару.

В процессе проведения работы проводилась апробация литьевых композиций в производственных условиях ЧПУП «Обувное ремесло».

Для проведения апробации различные рецептуры композиций предварительно гранулировали, а затем отливали пластины и подошвы.

Описание этапа литья пластин приведено в разделе 3.1.2, поэтому в данном разделе не приводится.

Основные операции изготовления подошв в производственных условиях ЧПУП «Обувное ремесло» сведены в таблицу 3.25.

Таблица 3.25 – Характеристика основных операций технологического процесса изготовления подошв из отходов ППУ [3.102]

Операция	Характеристика
Подготовка (сортировка) отходов	Отходы сортируют по цветам, в отходах не должно быть посторонних материалов и включений, отходы должны быть сухими
Дробление отходов	Отсортированные отходы измельчают на дробилке роторно-ножевого типа. Оптимальные размеры частиц измельченных отходов до 7×7×7 мм
Приготовление композита	Заключается в механическом совмещении компонентов композиции друг с другом. Измельченные отходы смешивают с другими ингредиентами в соответствии с рецептурным составом получаемых композиций
Термомеханическая обработка композита в шнековом экструдере	Компоненты загружаются в бункер шнекового экструдера. В бункере имеется вращающий ворошитель, который дополнительно перемешивает компоненты и подаёт компоненты на шнек. В экструдере происходит процесс термомеханической деструкции ППУ. После прохождения зоны гомогенизации композиция выходит из экструдера. Температура в экструдере должна быть 140-185 °С. Далее идёт охлаждение композита
Дробление переработанного композита	Переработанный композит измельчается в дробилке роторно-ножевого типа. Размер частиц от 3×3×3 мм до 7×7×7 мм
Литьё подошв на литьевых машинах	Измельчённый композит поступает на литьевые агрегаты. Температурные режимы литья подошв зависят от текучести расплавов композиций, геометрических размеров подошв и конструкции литьевых форм. Для литья подошв использовали следующие режимы: температура 150-180 °С, давление впрыска 40-60 МПа, время впрыска 15-40 с, время охлаждения 50-120 с
Обрезка выпрессовок	Выпрессовки обрезают ровно, без выхватов
Контроль качества подошв. Сортировка и упаковка	Подошвы проверяют по качеству. Упаковывают подошвы одного фасона и размера в картонные коробки

Литье материалов и подошв осуществляли на трехпозиционном статическом литьевом агрегате SP 345-3 фирмы Main Group.

Подробное описание процесса литья пластин, линейные размеры матриц и температурные режимы представлены в разделе 3.1.2.

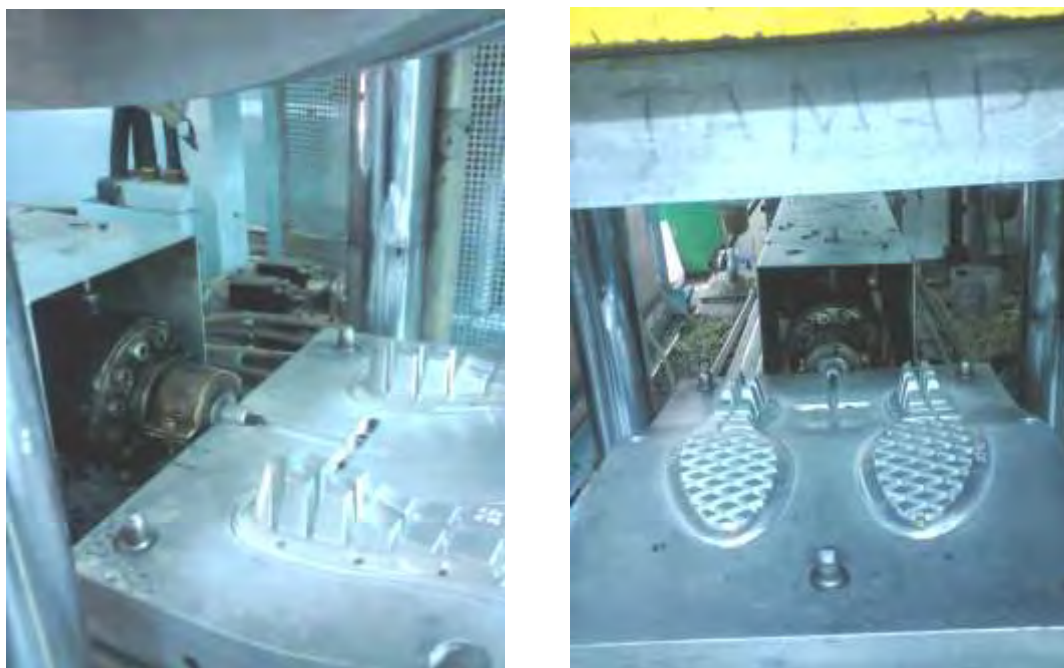


Рисунок 3.18 – Рабочая зона литьевой машины SP 345/3 для изготовления подошв фасона «ТАМАРА»

На рисунке 3.19 можно увидеть пример формы для литья подошв.



Рисунок 3.19 – Пример формы для литья подошв

Схема процесса получения полиуретановых композиций для низа обуви в соответствии с этапами, описанными выше, представлена на рисунке 3.20.

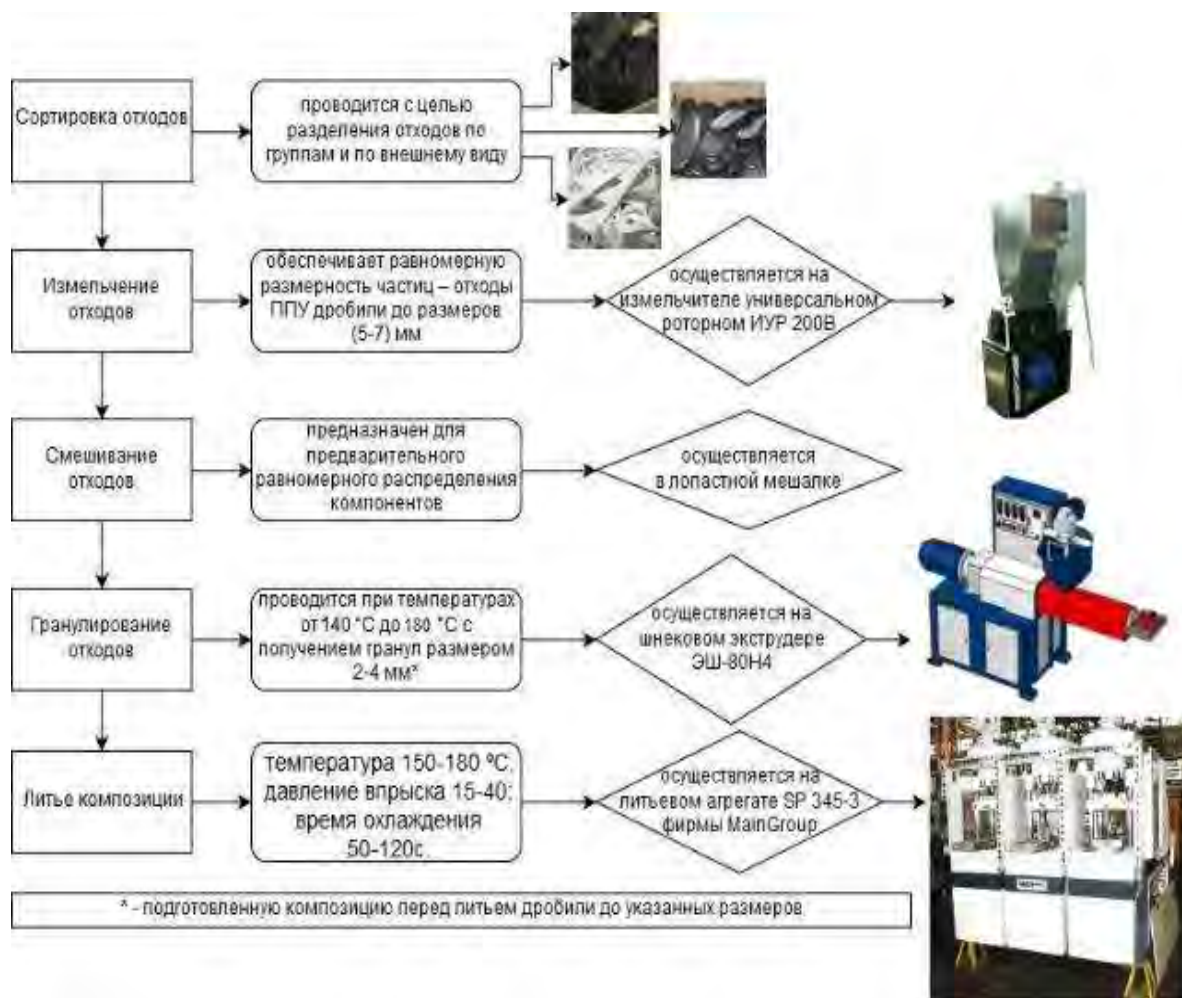


Рисунок 3.20 – Схема технологического процесса получения материалов для низа обуви

В результате проведенной апробации были получены материалы (пластины) и подошвы, проведены испытания их физико-механических и эксплуатационных показателей свойств.

В патентах на изобретение, речь о которых шла в разделе 3.1.1, также отражены основные стадии технологической схемы получения материалов. В патенте «Композиция для низа обуви с волокнистым наполнителем» подробно описывается процесс смешивания и приготовления композиции, так как он является главным фактором, влияющим на дальнейшие свойства материала.

3.3 Исследование структуры и свойств материалов на полимерной основе из вторичного пенополиуретана

На сегодняшний день имеются стандарты, устанавливающие требования к показателям свойств резин для низа обуви и регламентирующие условия, и методики проведения испытаний. Вместе с тем отсутствуют стандарты, устанавливающие требования к другим полимерным материалам, кроме резины, и стандарты, устанавливающие требования к материалам и деталям для низа обуви, изготовленным из отходов [3.103]. В настоящее время стандарты, посвященные отходам обувной промышленности и полимерным отходам, введены в Российской Федерации – ГОСТ Р 54532-2011 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация и менеджмент отходов производства обуви» [3.104] и ГОСТ Р 57058-2016 «Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Характеристики полимерных отходов» [3.105]. Первый стандарт устанавливает взаимосвязанные с Европейским перечнем опасных отходов, установленным Решением 2000/532/ЕС Комиссии Европейского союза, операции технологического цикла, в ходе которых происходит образование отходов производства обуви, и стандартные процессы обращения с отходами. Второй стандарт устанавливает номенклатуру характеристик полимерных отходов, а также соответствующие методы испытаний для определения стабильности этих характеристик, распространяется на характеристики полимерных отходов, но не на изделия из вторичного сырья. В этих стандартах также не установлены и показатели свойств, которыми должны обладать изделия, изготовленные из отходов.

В связи с вышесказанным, в данном разделе обоснованы показатели свойств для проведения испытаний полученных образцов подошв и материалов, представлены методики для проведения исследований свойств полученных экспериментальных образцов созданного полимерного материала. Исследования физико-механических и эксплуатационных показателей свойств осуществляли на поверенном исследовательском оборудовании с использованием нормативно-технической документации, что дает основание принимать результаты экспериментальных исследований как достоверные. Проведен анализ влияния концентрации ингредиентов на свойства полимерных материалов с целью выбора оптимального процентного состава композиции. Проанализирована структура материалов с рекомендуемым процентным составом методом электронной микроскопии на микроскопе VEGA II LSH.

Проведенное исследование и анализ полученных результатов физико-механических и эксплуатационных показателей свойств материалов позволили выбрать наилучшие варианты композиций для дальнейшей апробации производства подошв.

3.3.1 Выбор, обоснование и описание методов исследования структуры и свойств материалов

Стандартный набор показателей качества обувных материалов и деталей обычно включает: плотность, предел прочности при растяжении, удлинение при разрыве, остаточное удлинение, твердость, сопротивление многократному изгибу, сопротивление истиранию, клеящую способность, усадку и сопротивление раздиру [3.106].

Однако данные показатели не являются общепризнанными, так как в различных источниках информации, касающихся обувной промышленности, выделяют различные показатели. Применительно к низу обуви Зурабян К.М., Краснов Б.Я., Бернштейн М.М. выделяли такие показатели, как прочность крепления деталей низа, прочность крепления каблука и набойки, гибкость, истираемость, прочность крепления подошв в носочной части (для методов клеевой и горячей вулканизации), толщину, условную прочность и относительное удлинение при разрыве [3.8].

При обосновании методов испытаний полученных материалов были проанализированы стандарты, распространяющиеся на материалы для низа обуви. Список показателей качества низа обуви для синтетических материалов представлен в ГОСТ 4.387-85 [3.107]. Номенклатура включает в себя шесть групп показателей: назначения, надежности, устойчивости к внешним воздействиям, экономического использования сырья и материалов, эстетические и технологичности. В свою очередь каждая группа показателей подразделяется на несколько видов, непосредственно характеризующих свойства синтетических материалов для низа обуви. Для каждого из показателей свойств существуют стандартные методики определения его количественного значения. Всего внутри названных групп стандартом предусмотрено 23 конкретных единичных показателя, которые подразделяются на общие, применяемые для всех подгрупп синтетических материалов для низа обуви и предусматриваемые нормативно-технической документацией, и специализированные, обязательные, употребляемые лишь для некоторых подгрупп и только на стадии разработки и постановки продукции на производство [3.103].

Так, согласно ГОСТ 4.387-85, основными показателями качества являются: условная прочность при разрыве (f_p), относительное удлинение при разрыве (ε_p), относительная остаточная деформация после разрыва (Θ), толщина пластины (S), коэффициент сопротивления скольжению (K_{cc}), твердость (H), плотность (ρ), сопротивление многократному изгибу ($N_{и}$), морозостойкость (M), усадка (Y) [3.103, 3.107].

Заметим, что из десяти общих показателей качества синтетических материалов для низа обуви по ГОСТ 4.387-85 семь характеризуют

свойства функциональные (назначения), два – показатели устойчивости к внешним воздействиям и один – показатели технологичности. Все остальные показатели являются специализированными обязательными (перспективными) и практически не используются для оценки качества материалов и деталей для низа обуви.

В связи с тем, что в настоящий момент отсутствуют ТНПА, позволяющие оценивать свойства подошв из полимерных материалов, кроме резины, то в качестве нормативной базы для анализа физико-механических показателей используют ГОСТ 7926-75 «Резина для низа обуви. Методы испытаний» [3.108]. Данный стандарт определяет перечень физико-механических показателей, характеризующих эксплуатационные свойства подошв, и методы проведения испытаний. Согласно этому ТНПА, можно выделить такие основные показатели, как ρ , ε_p , Θ , сопротивление прорыву (σ_n), сопротивление вырыванию шпильки (σ_v), прочность склейки резины с тканью (σ_p), условная прочность при растяжении (f_p), H , сопротивление раздиру (P_p), остаточный угол изгиба (α), $N_{и}$, сопротивление многократному растяжению (N_p), L , $У$ [3.103, 3.108].

Достаточен ли этот перечень показателей, характеризующих, в основном, механические свойства материалов низа обуви, судить сложно. Кроме того, отсутствуют технические нормативные правовые акты (ТНПА), устанавливающие требования к подобным материалам из отходов.

В связи с вышеуказанным был проведен анализ основных показателей, применяемых для низа обуви и подошв согласно научной литературе и требованиям стандартов:

- Справочник обувщика/Проектирование обуви, материалы (1) [3.106];
- Материаловедение изделий из кожи (2) [3.8];
- ГОСТ 4.387-85 (3) [3.107];
- ГОСТ 7926-75 (4) [3.108];
- ГОСТ 10124-76 (5) [3.109];
- ГОСТ 12632-79 (6) [3.110];
- ГОСТ 17311-71 (7) [3.111];
- PD CEN ISO / TR 20880:2007 (8) [3.112];
- ГОСТ ISO 5423-2013 (9) [3.113];
- ГОСТ 14037-79 (10) [3.114];
- BS 5131-0:1990 (11) [3.115];
- ГОСТ Р 56965-2016 (12) [3.116].

Данный анализ представлен в таблице 3.26.

Таблица 3.26 – Анализ основных показателей свойств материалов для низа обуви

Наименование показателя, обозначение, единица измерения	№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Гибкость	1		+										
Деформируемость, $L_{сж}$, %	2				+				+				+
Клеящая способность, –	3	+											
Коэффициент сопротивления скольжению, $K_{сс}$	4			+					+			+	+
Модуль при 100 % удлинении, E_p , МПа	5									+			
Морозостойкость, M , килоциклы	6			+									
Остаточный угол изгиба, α , градусы	7				+								
Относительная остаточная деформация после разрыва (Относительное остаточное удлинение после разрыва), θ , %	8	+		+	+	+	+	+				+	
Относительное удлинение при разрыве, ε_p , %	9	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	
Плотность, ρ , г/см ³	11	+		+	+	+	+	+				+	
Прочность крепления деталей низа, $H/см$	13		+										
Прочность крепления каблука и набойки, $H/см$	14		+										
Прочность крепления подошв в носочной части, $H/см$	15		+										
Прочность склейки (связи) резины с тканью, σ_p , $H/см$ ($H/м$ или $кгс/см$)	16				+	+	+					+	
Сопротивление вырыванию шпильки, σ_b , $даН/мм$	17				+			+					
Сопротивление истиранию, β , $Дж/мм^3$	18	+	+		+	+	+	+	+		+	+	+
Сопротивление многократному изгибу, N , килоциклы	19	+		+	+	+		+	+	+		+	+
Сопротивление многократному растяжению, N , циклы					+		+					+	
Сопротивление прорыву, σ_n , $даН/мм$ ($H/м$ или $кгс/мм$)	20				+	+	+						
Сопротивление раздиру, σ , $даН/см$ ($H/см$ или $кгс/см$)	21	+			+		+		+			+	+
Твердость, H , усл. ед.	23	+		+	+	+	+	+		+		+	
Толщина, S , мм	24		+	+	+	+	+			+	+	+	
Усадка, U , %	25	+		+	+		+					+	
Условная прочность при разрыве (растяжении), f_p , МПа	26	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

В работах [3.117–3.119] уже предпринимались попытки обосновать перечень основных показателей свойств материалов для низа обуви, однако речь шла о материалах из первичного сырья.

Из данных таблицы 3.26 видно, что во всех перечисленных выше стандартах регламентируются такие показатели, как условная прочность, относительное удлинение при разрыве и сопротивление истиранию. Также в большинстве стандартов регламентируются такие показатели как твердость, сопротивление многократному изгибу и толщина. Предусмотрены также плотность и относительная остаточная деформация после разрыва (относительное остаточное удлинение после разрыва).

В связи с вышесказанным был выделен набор показателей для оценки физико-механических и эксплуатационных показателей свойств материалов для низа обуви, который включает: плотность, твердость, относительное удлинение при разрыве, условную прочность, остаточное удлинение после разрыва, сопротивление истиранию, сопротивление многократному изгибу.

Выбор данных показателей свойств подтверждает проведенные ранее исследования по анализу основополагающих показателей для любых материалов для низа обуви, объединённых в группы, такие как показатели назначения, показатели устойчивости к внешним воздействиям и показатели технологичности. Результаты проведенного анализа показали, что такими показателями являются показатели назначения [3.103]. В другой работе [3.120] было проведено априорное ранжирование и расстановка приоритетности показателей свойств материалов и деталей для низа обуви, при этом речь также шла о выделенных выше показателях.

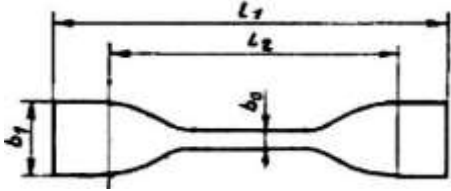
Краткая характеристика методов определения выделенных показателей свойств представлена в таблице 3.27.

Отбор проб для испытаний материалов и изделий проводили в соответствии с требованиями технических нормативных правовых актов (ТНПА). Объем выборки составил не менее 5 образцов.

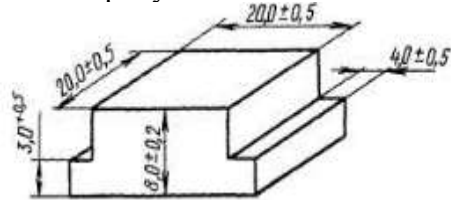
Таблица 3.27 – Краткая характеристика методов определения показателей свойств

Наименование показателя	Аппаратура		Сущность испытания	Результаты испытания
1	2		3	4
Толщина образцов, S, мм, ГОСТ 11358-89 [3.121]	Толщиномер типа ТР-10А с нормированным измерительным усилием (толщиномер ручной)	 Толщиномер типа ТР-10А	Толщину образцов измеряют не менее чем в трех точках	Среднее арифметическое всех измерений
Плотность образцов в соответствии с ГОСТ 267-73 [3.122]	Для взвешивания пластинок использовали весы аналитические AS 220/C/2 производителя «Radwag Wagi Elektroniczne» (Польша) и штангенциркуль	 а  б а – фото весов аналитических; б – штангенциркуль	Определяется косвенным методом путем вырубания образцов резком и доведением их шлифованием до определенной геометрической формы. Далее путем взвешивания пластинок материалов с заданными геометрическими размерами, то есть определенного объема, высчитывают плотность	Высчитывают по формуле в г/см ³ : $\rho = \frac{m}{V},$ где <i>m</i> – масса образца, <i>V</i> – его объём
Твердость по Шору А в соответствии с ГОСТ 263-75 [3.123]	Переносной твердомер 2033 ТИР  Фото твердомера	 а  б а – схема расположения точек для измерения твердости пластин; б – подшва	Испытуемый образец помещают на гладкую горизонтальную поверхность, а твердомер устанавливают на образец без толчков и ударов в перпендикулярном положении так, чтобы опорная поверхность площадки соприкасалась с образцом. Отсчет значения твердости производят по шкале прибора по истечении 3 секунд с момента прижатия прибора к образцу не менее чем в трех точках в разных местах образца	В данной работе твердость материалов и подошв измеряли в 6–9 точках. За результат принимали среднее арифметическое всех измерений

Продолжение таблицы 3.27

1	2	3	4
Упруго-прочностные характеристики в соответствии с ГОСТ 270-75 [3.124]: – условная прочность образцов (f_p) в МПа (Н/см^2); – относительное удлинение при разрыве образцов (ϵ_p) в процентах; – относительное остаточное удлинение после разрыва образцов (θ) в процентах	Для испытания применяют разрывную машину, устанавливая расстояние между зажимами, равное длине рабочего участка образца – 45 мм  Разрывная машина РТ-250	Образцы для испытания должны иметь форму двусторонней лопатки и иметь размеры, представленные на рисунке ниже.  $b_0=4 \text{ мм}, b_1= 12,5 \text{ мм}, l_1= 75 \text{ мм}, l_2= 50 \text{ мм}$ Форма и размеры образца-лопаточки	Образец в форме лопаточки закрепляют в захватах разрывной 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 момент разрыва образца фиксируют силу и расстояние между метками Среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов одного изделия $f_p = \frac{P_p}{d \cdot b_0},$ где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, Н; d – среднее значение толщины образца до испытания, см; b_0 – ширина образца до испытания, см; $\epsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100\%,$ где l_p – расстояние между метками в момент разрыва образца, мм; l_0 – расстояние между метками образца до испытания, мм; $\theta = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\%,$ где l – расстояние между метками по двум сложенным вместе частям разорванного образца, мм

Окончание таблицы 3.27

1	2	3	4
Сопротивление истиранию (β) в Дж/мм ³ (кгс·м/см ³) по ГОСТ 426-77 [3.125]	Для испытания применяют прибор МИ-2, шлифовальную шкурку и контрольную наполненную резину  Прибор Ми-2	Образцы по форме и размерам должны соответствовать указанному на рисунке ниже.  Форма и размеры образца материала для истирания. Допускается применять образцы высотой (10,0±0,2) мм	два образца испытываемой резины с рабочей площадкой 20х20 мм (рис. 3.8) закрепляют в рамках держателях прибора, притирают их и испытывают в течение 300 секунд при нормальной силе на два образца, равной 26 Н (2,6 кгс) Среднее арифметическое не менее 3 значений, отличающихся от среднего не более чем на 10 %. $\beta = \frac{A}{\Delta V} \cdot K,$ где K – 0,64, A – работа трения в Дж (кгс·м), ΔV – убыль объема образца
Устойчивость к многоцикловым и изгибающим воздействиям по ГОСТ ISO 17707-2015 [3.126]	Установка, которая позволяет выполнять изгиб образца подошвы под углом 90±2°, копы для прокола и металлическая линейка по ГОСТ 427-75 [3.127]  Установка Для испытаний пластин из нее отрезали полосы, по длине и ширине соответствующие линейным размерам подошв	Образцы устанавливают в машину по линии пучков на роликах и закрепляют в параллельно расположенных зажимах без натяжения и изгиба в вертикальном положении при помощи двух болтов. Затем установку закрывают полимерным кожухом. Для подсчета количества циклов изгиба установка оснащена счетчиком, установленным в пульте управления. После каждых 10000 циклов изгиба машину отключают и производят замер длины проколов	Определяется числом изгибов в циклах, которое выдерживает образец до разрастания прокола более 6 мм. За результат испытания принимается значение показателя по наихудшему из образцов. При получении неудовлетворительных результатов проводятся повторные испытания на удвоенной выборке

3.3.2 Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств материалов на основе вторичного пенополиуретана

Целью исследования является определение значений показателей физико-механических и эксплуатационных свойств полученных материалов, выработка рекомендаций по выбору оптимальных составов композиции с точки зрения обувного материаловедения для их применения в производстве подошв повседневной обуви.

Для решения поставленной задачи использован комплекс современных и стандартных методов и методик исследования, анализ и краткая характеристика которых приведены в разделе 3.2.1.

Полученные результаты сравнивались и сопоставлялись с известными экспериментальными и теоретическими данными показателей свойств используемых в настоящее время полимерных материалов в обувной промышленности, а также с данными нормируемых показателей свойств для материалов низа обуви, приведенными в соответствующих ТНПА.

Вначале был проведен анализ, сравнение и сопоставление данных эксперимента со значениями полимерных материалов, применяемых в производстве подошв обуви. Такими полимерными материалами в настоящее время являются резины, ПВХ, ТЭП, ПУ, ТПУ и ЭВА, характеристика которых приведена в разделе 1.1. Для выявления «эталонных материалов», которые выступали базой для сравнения, анализировали структуру материала и «схожесть» свойств. Только при выполнении данных условий образец выступал как «эталон» для оценки свойств полученных материалов.

Далее проводили анализ, сравнение и сопоставление данных эксперимента со значениями требований соответствующих ТНПА. Основными условиями выбора нормируемых значений для полученных материалов выступали структура материалов и способ крепления (назначение). Только при выполнении данных условий подбиралось нормируемое значение для оценки свойств полученных материалов. При этом необходимо отметить, что на большинстве обувных предприятий г. Витебска материалы и детали низа обуви крепятся к заготовке обуви клеевым методом, поэтому и нормируемые значения были взяты исходя из данного обстоятельства.

В таблицах 3.28–3.37 представлены свойства пластин, отлитых в процессе производственной апробации. Анализ свойств таблиц 3.28–3.35 проводился в сравнении с выбранными «эталонами», а таблиц 3.36–3.37 – на соответствие требованиям соответствующих ТНПА.

Таблица 3.28 – Толщина образцов

Материал	Толщина, мм	
	полученный по схеме 3.10	полученный по схеме 3.15
Монолитный (М)	6,4–7,0	6,6–7,0
Пористый (П)	5,5–6,3	5,6–6,2
Волокнисто-наполненный (В-Н)	6,1–6,5	6,2–6,4

Значение толщины образцов пластин значительно варьирует при получении их по схеме 3.11 и составляет для монолитного материала $6,7 \pm 0,3$ мм, для пористого – $5,9 \pm 0,4$ мм и для волокнисто-наполненного – $6,3 \pm 0,2$ мм. Меньший размах варьирования толщины наблюдается у образцов пластин, полученных по схеме 3.16, составляющий для монолитного материала 0,4 мм, для пористого – 0,6 мм и для волокнисто-наполненного – 0,2 мм.

Таблица 3.29 – Плотность образцов

Материал	Плотность, г/см ³		Соответствие полимерным материалам	Соответствие маркам первичного ПУ
	3.10	3.15		
М	0,94–1,03	1,0–1,3	монолитным резинам марки «В» (не более 1,3 г/см ³), монолитному ПВХ марки «Винилан» ОАО «Полигран» (1,1–1,3 г/см ³)	Bayflex® 257 фирмы «Covestro AG» (1,05 г/см ³); EXTRA E 16305 и GAMMA G 15407 фирмы «Huntsman Corporation» (0,8–1,0 г/см ³); PU Compact (1 г/см ³) и Rubber-Like PU Compact (0,9 г/см ³) фирмы «The Dow Chemical Company»;
П	0,98–1,17	0,9–1,10	частично соответствует полувспененному ТЭП марки «Sofrene» фирмы «Softer» (0,9–0,95 г/см ³)	многим маркам фирмы «Xuchuan Chemical»; ZG-P-6570H/ZG-I-7118 фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu» (0,7–1,2 г/см ³)
В-Н	1,0–1,03	1,01–1,03	резинам марки «Кожволон» (0,9–1,1 г/см ³)	

Таблица 3.30 – Твердость образцов

Материал	Твердость, усл. ед.		Соответствие полимерным материалам	Соответствие маркам первичного ПУ
	3.10	3.15		
М	74–80	72–78	монолитным резинам марки «В» (70–80 усл. ед.), монолитному ТЭП марки «Sofrene» фирмы «Softer» (60–85 усл. ед.), монолитному ПВХ марки «Винилан» ОАО «Полигран» (не более 80 усл. ед.)	ELASTOPAN® BOOTS фирмы «BASF Polyurethanes GmbH» (60–70 усл. ед.); VORALAST® LEISURE фирмы «The Dow Chemical Company» (65–90 усл. ед.); ET ME 75 фирмы «ELAchem» (70±5 усл. ед.); многим маркам фирмы «Xuchuan Chemical»; многим маркам фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu»
П	65–72	65–70	пористым резинам марки «Порокреп» (55–75 усл. ед.), полувспененному ТЭП марки «Solplast» фирмы «Uteksol» (50–80 усл. ед.), пористому ПВХ марки «Винилан» ОАО «Полигран» (не более 75 усл. ед.)	
В-Н	77–85	80–85	резинам марки «Кожволон» (75–85 усл. ед.)	

Таблица 3.31 – Условная прочность при разрыве образцов

Материал	Условная прочность, МПа		Соответствие полимерным материалам	Соответствие маркам первичного ПУ
	3.10	3.15		
М	2,0–3,7	3,7–6,0	по схеме 2.4 – монолитному ТЭП марки «Тэпогран» ОАО «Полигран» (≈2,5 МПа), а полученных по схеме 2.9 – монолитным резинам марки «В» (не менее 4,5 МПа), монолитному ТЭП марки «Sofrene» фирмы «Softer» и монолитному ПВХ марки «Тефлекс» фирмы ОАО «Уралхимпласт» (≈5 МПа)	Bayflex® 952, 953, 956 фирмы «Covestro AG» (3,1–4,14 МПа); многим маркам фирмы «BASF Polyurethanes GmbH» (1,9–6,0 МПа); маркам фирмы «Huntsman Corporation» (≈3 МПа); VORALAST® LEISURE фирмы «The Dow Chemical Company» (≈4 МПа); ET ME 75, V 333 фирмы «ELAchem» (≈5 МПа); System 60, 95, 96, 66, 20, 22 фирмы «BCI Holding SA» (3,0–6,0 МПа); многим маркам фирмы «Xuchuan Chemical» (1,5–6,0 МПа); многим маркам фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu» (3,0–6,0 МПа)
П	1,0–3,5	2,5–3,8	пористым резинам марки «В» (не менее 2,2 МПа) и «Вш» (не менее 2,0 МПа)	
В-Н	1,8–3,0	2,2–4,8	резинам марки «Малыш» (не менее 2,5 МПа)	

Таблица 3.32 – Относительное удлинение при разрыве образцов

Материал	Относительное удлинение, %		Соответствие полимерным материалам	Соответствие маркам первичного ПУ
	3.10	3.15		
М	90–153	180–280	монолитным резинам марки «В» (не менее 170 %)	маркам фирмы «Huntsman Corporation» (≈ 250 %); VORALAST® LEISURE фирмы «The Dow Chemical Company» (200 %); System 60, 95, 96, 66 фирмы «BCI Holding SA» (160–250 %); A-2260H/B-8580H, A-2260/B-8580 и A-2250W/B-8580 фирмы «Xuchuan Chemical» (≈ 250 %); ZG-P-5090 / ZG-I-5320 (200 % и >); и ZG-P-8130 / ZG-I-8260 фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu» (250 % и >)
П	40–170	100–180	пористым резинам марки «Вш» (не менее 165 %)	
В-Н	95–205	150–200	резинам марки «Малыш» (не менее 180 %)	

Таблица 3.33 – Остаточное удлинение после разрыве образцов

Материал	Остаточное удлинение, %		Соответствие полимерным материалам	Соответствие маркам первичного ПУ
	3.10	3.15		
М	15–25	18–22	монолитным резинам марки «В» (не более 20 %)	–
П	15–20	15–20	пористым резинам марки «В» и «Вш» (не более 25 %)	
В-Н	16–22	16–19	резинам марки «Кожволон» (15–30 %) и «Малыш» (не более 30 %)	

Таблица 3.34 – Сопротивление истиранию образцов

Материал	Сопротивление истиранию, Дж/мм ³		Соответствие полимерным материалам	Соответствие маркам первичного ПУ
	3.10	3.15		
М	3,3–6,0	5,3–7,5	монолитным резинам марки «В» (не менее 2,5–3,5 Дж/мм ³)	–
П	1,9–3,1	2,9–3,3	пористым резинам марки «В» (не менее 3,0 Дж/мм ³), «Вш» (не менее 3,7 Дж/мм ³), «Иш» (не менее 3,5 Дж/мм ³)	
В-Н	4,7–6,7	5,0–6,8	резинам марки «Кожволон» (не менее 5,9 Дж/мм ³) и «Малыш» (не менее 4,6 Дж/мм ³)	

Таблица 3.35 – Сопротивление многократному изгибу образцов

Материал	Сопротивление многократному изгибу, тыс. циклов		Соответствие полимерным материалам	Соответствие маркам первичного ПУ
	3.10	3.15		
М	30	50	монолитным резинам марки «В» (не менее 15 тыс. циклов)	Elastopan® Green фирмы « BASF Polyurethanes GmbH» (> 30 тыс. циклов); – маркам фирмы «Huntsman Corporation» (> 30 тыс. циклов); – маркам фирмы «ELAchem» (> 30 тыс. циклов);
П	30	30	пористым резинам марки ««В» и «Вш» (не менее 25 тыс. циклов), «Иш» (не менее 30 тыс. циклов)	– System 60 (> 20 тыс. циклов), 95 (> 22 тыс. циклов), 96 (> 25 тыс. циклов), 66 (> 30 тыс. циклов);
В-Н	20	30	резинам марки «Кожволон» (не менее 20 тыс. циклов)	– А-6660F/B-8220F (> 30 тыс. циклов), А-2250W/B-8580 и А-2155/B-8290 (> 40 тыс. циклов) фирмы «Xuchuan Chemical»

Результаты испытаний физико-механических и эксплуатационных свойств полученных материалов приведены в таблицах 3.36–3.37.

Таблица 3.36 – Результаты испытаний материалов, полученных по схеме 3.11

Материал	ρ , г/см ³	Н, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
Монолитный	0,94–1,03	74–80	2,0–3,7	90–153	15–25	3,3–6,0	30
Пористый	0,98–1,17	65–72	1,0–3,5	40–170	15–20	1,9–3,1	30
В-н	1,0–1,03	77–85	1,8–3,0	95–205	16–22	4,7–6,7	20

Таблица 3.37 – Результаты испытаний материалов, полученных по схеме 3.16

Материал	ρ , г/см ³	Н, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
Монолитный	1,0–1,3	72–78	3,7–6,0	180–280	18–22	5,3–7,5	50
Пористый	0,9–1,10	65–70	2,5–3,8	100–180	15–20	2,9–3,3	30
В-н	1,01–1,03	80–85	2,2–4,8	150–200	16–19	5,0–6,8	30

Согласно требованиям, изложенным в обувном материаловедении для материалов низа обуви и регламентированным ГОСТ 10124-76 «Пластины и детали резиновые непористые для низа обуви. Технические условия» и ГОСТ 12632-79 «Пластины и детали резиновые пористые для низа обуви. Общие технические условия», можно сделать следующие выводы:

– плотность монолитных материалов должна быть не более $1,3 \text{ г/см}^3$, пористых материалов – должна находиться в пределах $0,8\text{--}1,0 \text{ г/см}^3$ (максимальное значение для таких материалов), кожеподобных материалов – должна быть не более $1,1 \text{ г/см}^3$. Как можно заметить из таблиц 3.36–3.37, плотность монолитных и волокнисто-наполненных образцов соответствует требованиям и не выходит за рамки предельных значений. Плотность пористых образцов, полученных по схеме 3.11, не соответствует требованиям, а образцов, полученных по схеме 3.16, частично не соответствует вышеуказанным требованиям;

– твердость монолитных материалов должна быть в пределах 75–85 усл.ед., пористых – 50–75 усл.ед., волокнисто-наполненных – 80–95 усл.ед. Твердость монолитных, пористых и волокнисто-наполненных образцов, полученных по двум схемам материалов, находится в рамках нормируемых значений;

– условная прочность монолитных материалов должна быть не менее 4,5 МПа, пористых – не менее 2,5 МПа, волокнисто-наполненных – не менее 5,0 МПа. Условная прочность монолитных образцов, полученных по схеме 3.10, не соответствует требованиям; образцов, полученных по схеме 3.15, частично не соответствует вышеуказанным требованиям. Условная прочность пористых образцов, полученных по схеме 3.10, частично не соответствует требованиям; образцов, полученных по схеме 3.15, соответствует вышеуказанным требованиям, так как минимальное значение составляет 2,5 МПа. Условная прочность волокнисто-наполненных образцов, полученных по схеме 3.11 и 3.16, не соответствует вышеуказанным требованиям. Максимальное значение условной прочности, равное 4,8 МПа, имеют волокнисто-наполненные образцы, полученные по схеме 3.16;

– относительное удлинение при разрыве монолитных материалов должно быть не менее 160 %, пористых – не менее 170 %, волокнисто-наполненных – не менее 180 %. Относительное удлинение монолитных образцов, полученных по схеме 3.11, не соответствует требованиям, а образцов, полученных по схеме 3.16, превышает значения вышеуказанных требований на 12,5 % минимально. Относительное удлинение пористых образцов, полученных по схеме 3.11, не соответствует требованиям, кроме последнего значения; полученных по схеме 3.16 – соответствует только лишь для 2 образцов с наивысшими значениями. Относительное удлинение волокнисто-наполненных образцов, полученных по схеме 3.11 и 3.16, частично не соответствует вышеуказанным требованиям;

– остаточное удлинение монолитных и волокнисто-наполненных материалов должно быть не более 20 %, пористых – не более 24 %. Остаточное удлинение после разрыва монолитных образцов, полученных по схеме 3.11 и 3.16, частично не соответствует вышеуказанным

требованиям. Остаточное удлинение после разрыва пористых образцов соответствует вышеуказанным требованиям. Остаточное удлинение после разрыва волокнисто-наполненных образцов, полученных по схеме 3.11, частично не соответствует вышеуказанным требованиям. Остаточное удлинение после разрыва волокнисто-наполненных образцов, полученных по схеме 3.16, соответствует требованиям и не выходит за рамки предельных;

- сопротивление истиранию монолитных, пористых и волокнисто-наполненных материалов должно быть не менее 2,5 Дж/мм³. Сопротивление истиранию монолитных образцов, полученных по схеме 3.11 и 3.16, превышает значения вышеуказанных требований на 32,0 % и 112,0 % минимально. Сопротивление истиранию пористых образцов, полученных по схеме 3.11, частично не соответствует требованиям; образцов, полученных по схеме 3.16, превышает значения вышеуказанных требований на 16,0 % минимально. Сопротивление истиранию волокнисто-наполненных образцов, полученных по схеме 3.11 и 3.16, превышает значения вышеуказанных требований на 88,0 % и 100,0 % минимально;

- сопротивление многократному изгибу монолитных и пористых материалов должно быть не менее 30 тыс. циклов, волокнисто-наполненных – не менее 20 тыс. циклов. Сопротивление многократному изгибу монолитных, пористых и волокнисто-наполненных образцов, полученных по схеме 3.11 и 3.16, соответствует требованиям, причем для монолитных образцов, полученных по схеме 3.16, оно превышает значения вышеуказанных требований на 66,67 %, для волокнисто-наполненных образцов, полученных по схеме 3.16, сопротивление многократному изгибу превышает значения вышеуказанных требований на 50,0 %.

Исходя из представленного выше анализа свойств образцов материалов, полученных по схеме 3.11 и 3.16, можно сделать вывод, что при гранулировании получают более однородные по свойствам материалы, значения которых соответствуют традиционно используемым материалам в обувном производстве.

Так как материалы, получаемые по схеме 3.16, превосходят по физико-механическим и эксплуатационным свойствам материалы, получаемые по схеме 3.11, то был проведен анализ влияния процентного содержания ингредиентов этих материалов на их свойства.

Для монолитных образцов варьирование рецептур композиции выполняли за счет различного содержания пластификатора – масла индустриального в количестве 1,0 мас.ч. : 5,0 мас.ч. : 10 мас.ч. Изменение свойств в зависимости от содержания пластификатора представлено на рисунках 3.21–3.24.

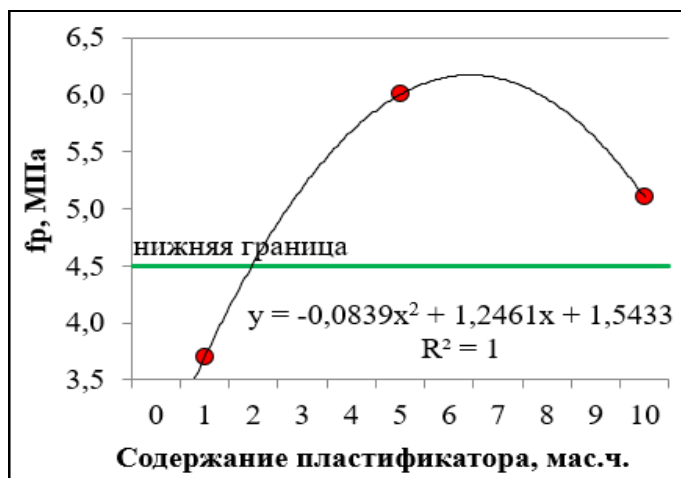


Рисунок 3.21 – Условная прочность монолитных образцов в зависимости от содержания пластификатора

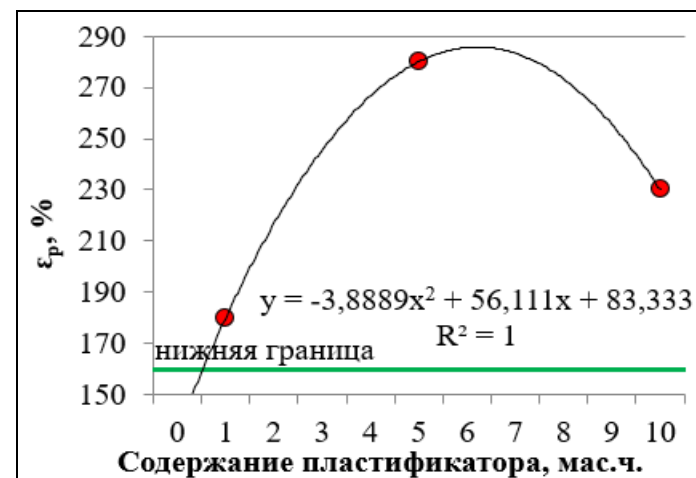


Рисунок 3.22 – Относительное удлинение монолитных образцов в зависимости от содержания пластификатора

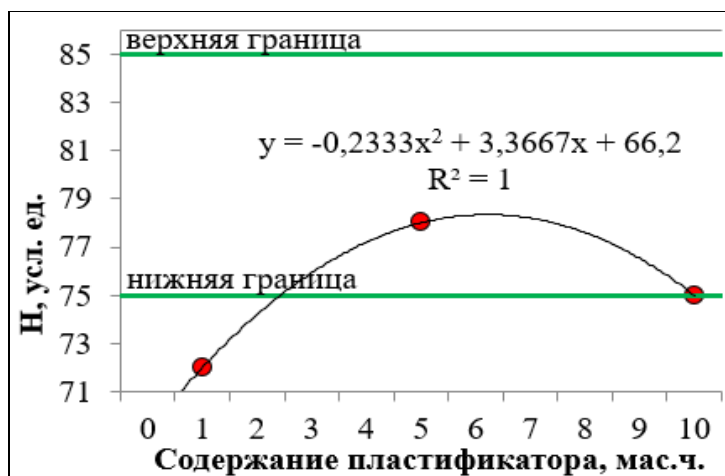


Рисунок 3.23 – Твердость монолитных образцов в зависимости от содержания пластификатора



Рисунок 3.24 – Сопротивление истиранию монолитных образцов в зависимости от содержания пластификатора

По данным рисунков 3.21–3.24 видно, что наибольшее значение условной прочности (6,0 МПа), относительного удлинения при разрыве (280 %), твердости (78 усл.ед.) и сопротивления истиранию (7,5 Дж/мм³) имеет монолитный образец, содержащий 5 мас.ч. масла. Так как данные свойства являются основными свойствами для материалов и деталей для низа обуви, то для производства подошв монолитной структуры рекомендуется использовать состав композиции с содержанием пластификатора 5 мас.ч.

Для пористых образцов варьирование рецептур композиции выполняли за счет различного содержания порообразователя – концентрата вспенивающих добавок БАСКОTM типа П0027 в количестве 2,0 мас.ч. : 3,0 мас.ч. : 5,0 мас.ч. : 6 мас.ч. : 7 мас.ч. : 8 мас.ч. : 10 мас.ч. Изменение свойств в зависимости от содержания порообразователя представлено на рисунках 3.25–3.29.

По данным рисунков 3.25–3.29 видно, что наименьшее значение плотности (0,9 г/см³) имеет пористый образец, содержащий 3 мас.ч. порообразователя. Наибольшее значение условной прочности (3,8 МПа) и сопротивления истиранию (3,3 Дж/мм³) имеет пористый образец, содержащий 6 мас.ч. порообразователя. Наибольшее значение относительного удлинения при разрыве, соответствующее нормируемым значениям (180 %), имеют пористые образцы, содержащие 3 и 6 мас.ч. порообразователя соответственно. Пористый образец, содержащий 3 мас.ч. порообразователя, имеет наименьшее значение твердости (65 усл.ед.), а содержащий 6 мас.ч. порообразователя – наибольшее (70 усл.ед.). Пористый образец, содержащий 3 мас.ч. порообразователя, имеет высокие условную прочность (3,5 МПа) и сопротивление истиранию (3,1 Дж/мм³). Пористый образец, содержащий 6 мас.ч. порообразователя, имеет плотность (1,1 г/см³), выходящую за рамки нормируемых значений. Так как плотность имеет одно из самых важных значений для пористых материалов при достаточно высоком уровне остальных физико-механических и эксплуатационных свойств, то для производства подошв пористой структуры рекомендуется использовать состав композиции, содержащий 3 мас.ч. порообразователя.

Для волокнисто-наполненных образцов варьирование рецептур композиции выполняли за счет различного содержания наполнителя – кноп стригальный полипропиленовый в количестве 0,5 мас.ч. : 1,0 мас.ч. : 1,5 мас.ч. Изменение свойств в зависимости от содержания наполнителя представлено на рисунках 3.30–3.33.

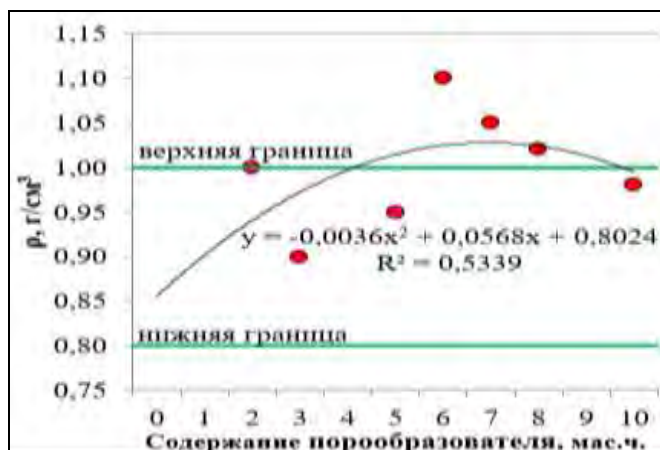


Рисунок 3.25 – Плотность пористых образцов в зависимости от содержания порообразователя

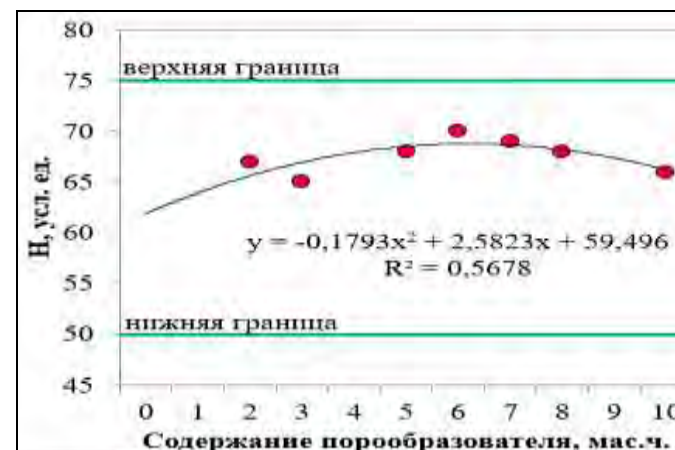


Рисунок 3.26 – Твердость пористых образцов в зависимости от содержания порообразователя

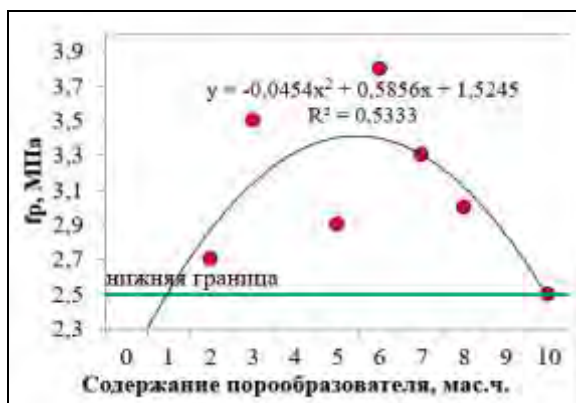


Рисунок 3.27 – Условная прочность пористых образцов в зависимости от содержания порообразователя

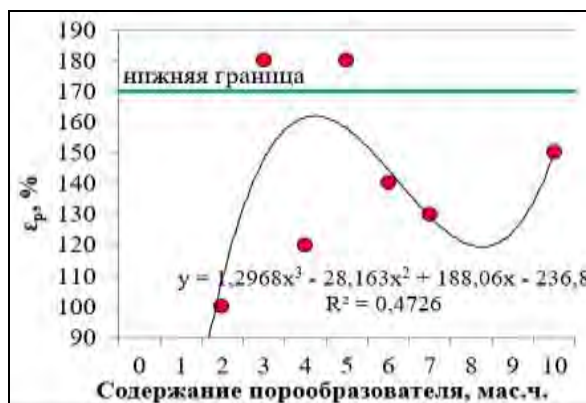


Рисунок 3.28 – Относительное удлинение пористых образцов в зависимости от содержания порообразователя

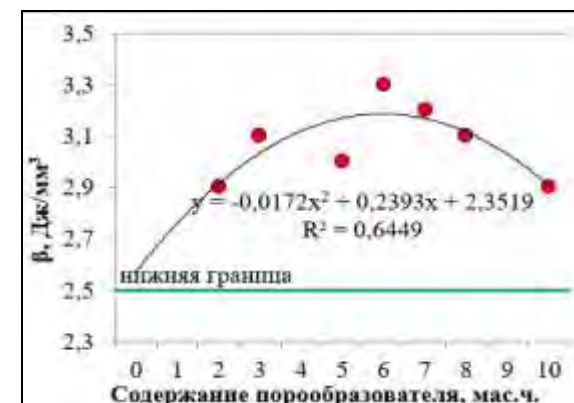


Рисунок 3.29 – Сопротивление истиранию пористых образцов в зависимости от содержания порообразователя



Рисунок 3.30 – Условная прочность волокнисто-наполненных образцов в зависимости от содержания наполнителя

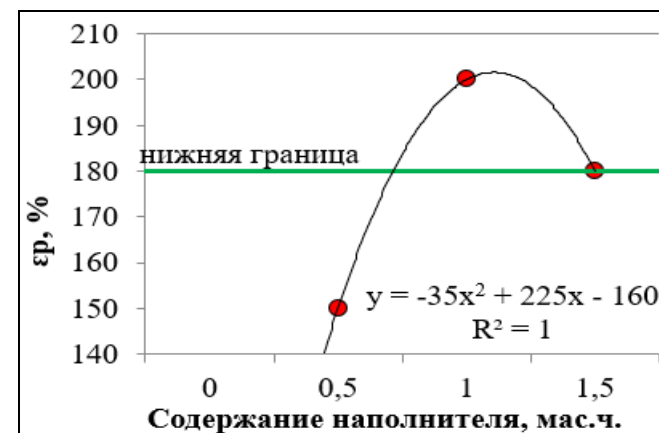


Рисунок 3.31 – Относительное удлинение волокнисто-наполненных образцов в зависимости от содержания наполнителя

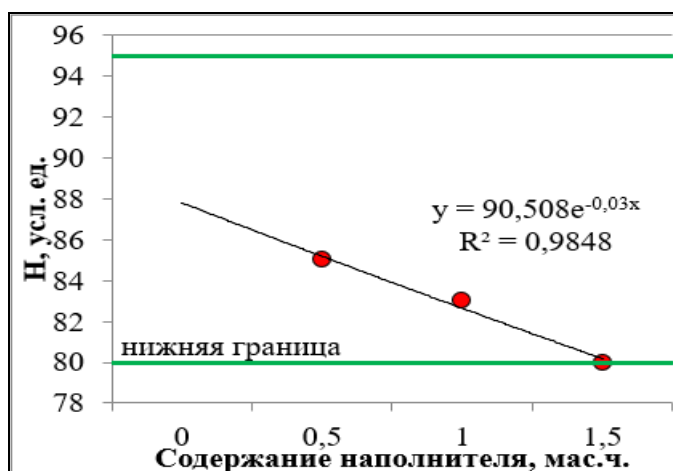


Рисунок 3.32 – Твердость волокнисто-наполненных образцов в зависимости от содержания наполнителя

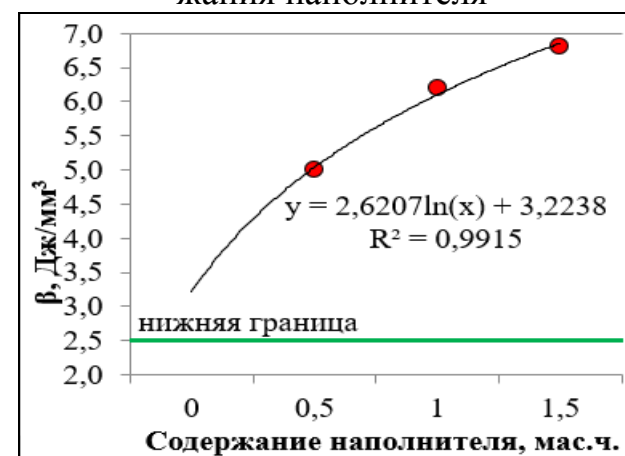


Рисунок 3.33 – Сопротивление истиранию волокнисто-наполненных образцов в зависимости от содержания наполнителя

По данным рисунков 3.30–3.33 видно, что наибольшее значение условной прочности (4,8 МПа) и относительного удлинения при разрыве (200 %) имеет волокнисто-наполненный образец, содержащий 1,0 мас.ч. наполнителя. Наибольшее значение сопротивления истиранию (6,8 Дж/мм³) имеет волокнисто-наполненный образец, содержащий 1,5 мас.ч. наполнителя. Волокнисто-наполненный образец, содержащий 1,5 мас.ч. наполнителя, имеет наименьшее значение твердости (80 усл.ед.), а содержащий 0,5 мас.ч. наполнителя – наибольшее (85 усл.ед.). Волокнисто-наполненный образец, содержащий 1,0 мас.ч. наполнителя, имеет среднее значение твердости (83 усл.ед.) и достаточно высокое значение сопротивления истиранию – 6,2 Дж/мм³. Так как прочностные характеристики являются основными свойствами для материалов и деталей для низа обуви при достаточно высоком уровне остальных физико-механических и эксплуатационных свойств, то для производства подошв волокнисто-наполненной структуры рекомендуется использовать состав композиции, содержащий 1,0 мас.ч. наполнителя [3.72, 3.128].

Физико-механические и эксплуатационные свойства материалов с рекомендуемым процентным составом (рис. 3.34) представлены в таблице 3.38.



Рисунок 3.34 – Фото материалов

Таблица 3.38 – Показатели свойств материалов

Материал	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
М	1,2	78	6,0	280	20	7,5	50
П	0,9	65	3,5	180	15	3,1	30
В-Н	1,02	83	4,8	200	18	6,2	30

М – монолитный материал, П – пористый, В-Н – волокнисто-наполненный материал

На базе выбранных композиций в дальнейшем проводили производственную апробацию изготовления подошв.

3.3.3 Исследование структуры материалов на основе вторичного пенополиуретана

Структура исходного пенополиуретана характеризуется многими параметрами, основной характеристикой которой является строение его ячеек, определяемое параметрами газоструктурных элементов [3.129].

Одной из основных характеристик строения ячеек пенополиуретана является степень замкнутости ячеек. Другой важный параметр макроструктуры пенополиуретанов – размеры ячеек. Измерения их встретили затруднения из-за неравномерности величины ячеек, а также вследствие того, что форма ячеек у различных марок пенополиуретанов может сильно меняться. Вытянутость ячеек сильно влияет на анизотропию физико-механических свойств пенополиуретанов и её часто измеряют одновременно с измерением средних размеров ячеек [3.130].

Характеризуя полученные материалы, можно отметить, что очевидным фактором является наличие пор у пористых материалов и отсутствие их у монолитных. Однако в процессе производства монолитных материалов для низа обуви возможны образования пор как остаточный вариант исходной структуры основного компонента материалов – отходов ППУ. Наличие пор в монолитной подошве впоследствии может привести к концентрации напряжения в областях с наличием пор и к разломам в материале. Для сравнения свойств материалов с рекомендуемым процентным составом для производства в дальнейшем подошв обуви были исследованы их пористая структура и однородность. Задачами микроструктурного анализа являлись: установление отсутствия либо наличия пор, их формы, конфигурации, определение пористости и однородности исследуемых материалов.

Подготовку образцов для электронной микроскопии осуществляли по методике, описанной ниже и представленной в [3.131].

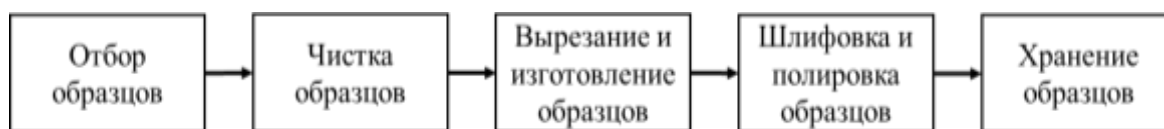


Рисунок 3.35 – Последовательность операций подготовки образцов для электронной микроскопии

Для исследования микроструктуры используют образцы материалов до и после испытаний или вырезанные из пластины. Образцы могут иметь нестандартную поверхность, в зависимости от геометрической формы изделия.

После вырезки и каждого этапа подготовки необходима тщательная очистка образцов. Тщательная очистка после каждого этапа подго-

товки позволит свести к минимуму загрязнение от переноса грубых абразивов и мусора, который может привести к повреждению во время следующего этапа подготовки.

Образец вырезают с учетом припуска (при необходимости) под последующую шлифовку и полировку. Размеры вырезаемых образцов должны соответствовать размерам держателей образцов для микроскопа. Вырезание образцов выполняют вручную распиливанием ножовкой с острым и тонким короткозубым полотном, в качестве смачивающей жидкости используют инертную к материалу образца жидкость. Допускается выполнять вырезание образцов на автоматическом отрезном станке, алмазным диском с различной зернистостью напыления и с использованием инертной охлаждающей жидкости. При резке образец располагают так, чтобы полотно режущего инструмента или отрезной диск располагались вблизи исследуемой области.

Шлифовку и полировку выполняют при необходимости. Шлифовка необходима для подготовки образца к исследованию микроструктуры. Шлифовку используют для того, чтобы обнажить исследуемую область и получить плоскую поверхность. В процессе шлифовки необходимо контролировать качество поверхности образца, чтобы обеспечить снятие материала только в пределах зоны исследования. Полировку проводят с применением мелкозернистых абразивных материалов. При автоматизированной полировке на поверхность полировочного диска накладывают полировочную ткань или шлифовальную бумагу.

Готовые для микроструктурного анализа образцы хранят завернутыми в безворсовую мягкую бумагу. Запрещается брать руками за исследуемую поверхность образцов и класть этой поверхностью на твердые предметы.

Исследование структуры материалов с рекомендуемым процентным составом проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе (РЭМ) VEGA II LSH (Tescan, Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 250 ADD. Фото микроскопа представлено на рисунке 3.36.

Сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA II LSH предназначен для получения изображения и исследования морфологии поверхности твердых образцов с высоким пространственным разрешением.

Основные технические характеристики: разрешение – 3 нм при 30 кВ; увеличение – $4\times - 1\,000\,000\times$ раз; размер кадра – 4096×4096 (макс); режим работы – SE, BE; стол образцов – моторизованный $X=40$ мм, $Y=40$ мм, $Z=47$ мм; детектор – Si(Li), разрешение – 137 эВ, площадь кристалла – 10 мм², SATW окно (анализ элементов от В (бор) до U (уран)).



Рисунок 3.36 – Фото сканирующего электронного микроскопа VEGA II LSH

Микрофотографии структур наилучших вариантов материалов представлены на рисунках 3.37, 3.38, 3.40.

На рисунке 3.37 представлена микрофотография структуры одного из вариантов получения монолитного материала.

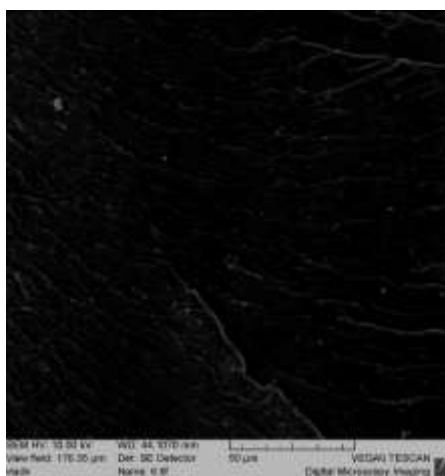


Рисунок 3.37 – Микрофотография монолитной структуры материала

По структуре монолитный материал плотный, равномерный, имеет черную глянцевую поверхность, как бы чуть «жирноватую». В материале присутствуют редкие оставшиеся от ППУ поры, которые хорошо сформированы, имеют малые диаметры (≈ 2 мкм) и правильную шарообразную форму. Общая пористость образца составляет 7–8 % от площади сечения образца.

На рисунке 3.38 представлена микрофотография структуры одного из вариантов получения пористого материала.

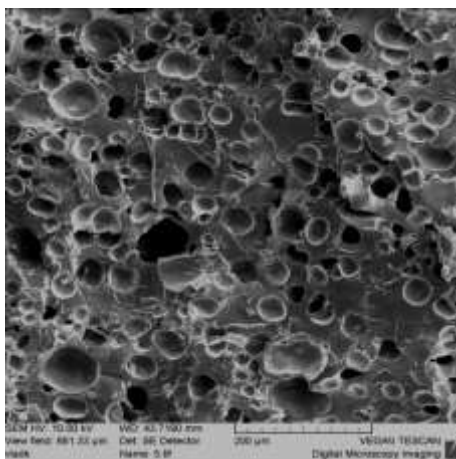


Рисунок 3.38 – Микрофотография пористой структуры материала

Данный материал состоит из полимерной основы, в которой в определенном порядке распределены порообразующие фрагменты. Переходные поверхностные слои расположены на границах раздела основы и других компонентов. Образец характеризуется рыхлой, равномерной, макропористой структурой, поры закрытые, изолированные, поры средних диаметров близки к шарообразной форме [3.132].

Для пористого образца материала была проведена обработка микрофотографии в программе «ImageJ» (полное название – Image Processing and Data Analysis in Java) [3.133, 3.134] с целью построения распределения пор по размерам.

Для обработки микрофотографии в программе ImageJ с целью построения распределения пор по размерам были выполнены следующие операции:

- импортирована микрофотография в программу ImageJ;
- сделано преобразование микрофотографии в черно-белый формат;
- установлено соотношение между расстоянием в пикселях и расстоянием в микрометрах;
- подобраны и установлены параметры для анализа микрофотографии;
- выделена область анализа;
- проведен анализ микрофотографии.

Результатом работы является распределение пор по размерам в результате обработки изображения, анализа и расчета данных, которое представлено в таблице 3.39 и на рисунке 3.39.

Таблица 3.39 – Распределение пор по размерам

Диаметр пор, мкм	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Число пор	55	39	21	15	16	4	12	8	9	10	4	5	5	4

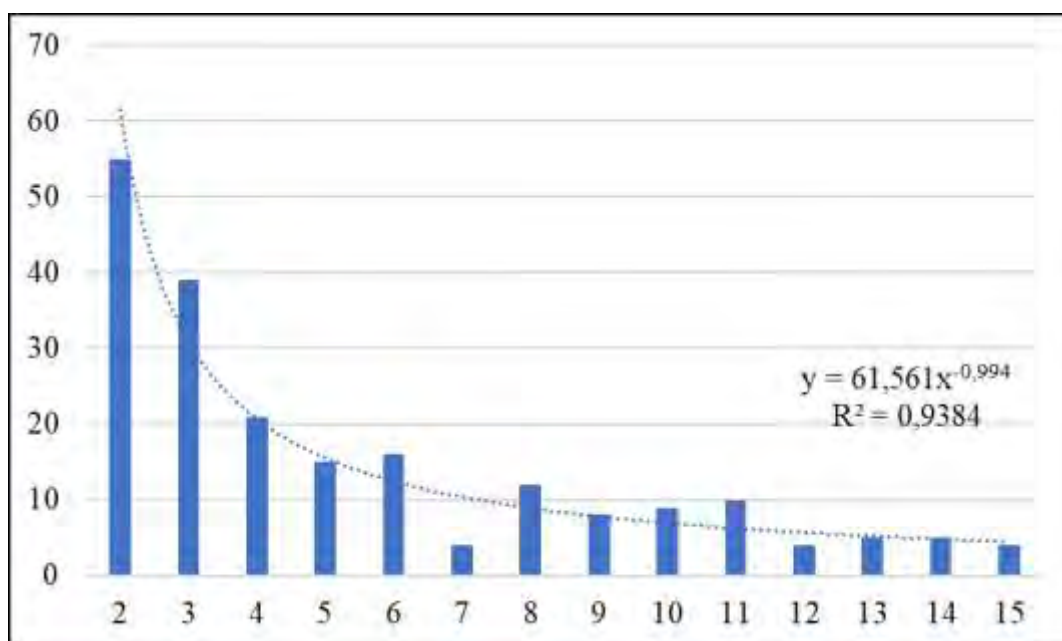


Рисунок 3.39 – Распределение пор по размерам

По данным таблицы 3.39 и рисунка 3.39 можно отметить, что размеры пор колеблются в пределах от 2 до 15 мкм. Наибольшее распределение приходится на минимальные размеры – 2–5 мкм. Также наблюдаются «падения» и «скачки» в размерах пор. Это можно объяснить тем, что программа позволяет только лишь получить распределение пор по размерам, а не их концентрацию и рассредоточение по размерам в конкретной области.

На рисунке 3.40 представлена микрофотография структуры волокнисто-наполненного композиционного материала.

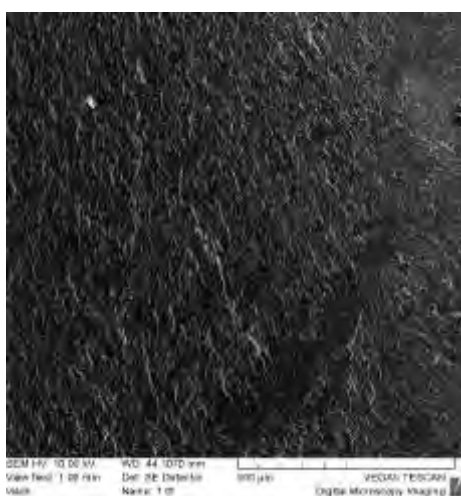


Рисунок 3.40 – Микрофотография волокнисто-наполненной структуры материала

Волокнисто-наполненный материал состоит из непрерывной полимерной матрицы, в которой распределена волокнистая фаза в виде коротких волокон, располагающихся в матрице хаотически. По своей структуре материал является композиционным, так как состоит из трех элементов – полимерной матрицы, волокон и границы раздела между ними.

Волокнистый наполнитель изменяет параметры процесса переработки и как следствие, макроструктуру и свойства материала – обеспечивает устойчивость материала к деформирующим и разрушающим механическим нагрузкам.

Структура материала зависит не только от наличия наполнителя, но и от равномерности его распределения по объему полимерной матрицы, физических характеристик (длины волокна) и процентного соотношения в композиции.

По данным рисунка 3.40 видно, что волокна равномерно распределены в полимерной матрице и ориентированы вдоль, четко видна граница раздела.

Волокна в материале межструктурные – рубленые, непрерывные, имеются участки непосредственно самого материала.

Диаметр волокон составляет 20 мкм, расстояние между ними – от 0,5 до 3 мкм вдоль волокон и от 3 до 10 мкм поперек волокон.

Внутренних дефектов в виде расслоений, трещин, разломов у всех материалов не выявлено.

Анализ структуры наилучших образцов материалов позволил выявить взаимосвязь структуры и свойств, которая выражается в определенных диапазонах величин основных параметров для монолитной, пористой и волокнисто-наполненной структур.

Монолитный образец имеет небольшие редкие поры до 7–8 %, оставшиеся от исходного ППУ, характеризуется плотной, равномерной структурой, что в совокупности определяет его физико-механические и эксплуатационные свойства (повышенную плотность, повышенное сопротивление истиранию).

Пористый образец характеризуется макропористой структурой и вполне объяснимой наименьшей плотностью среди других образцов.

Волокнисто-наполненный образец представляет собой матрицу с хаотически расположенными межструктурными волокнами диаметром 2 мкм, что придает дополнительную прочность материалу.

3.4 Оценка свойств подошв обуви

Данный раздел посвящен исследованию физико-механических и эксплуатационных показателей свойств подошв обуви, оценке их качества.

В качестве объекта исследования выступают полученные подошвы обуви на основе отходов ППК разного состава, структуры и конфигурации, изготовленные по технологии, представленной в разделе 3.2.3.

Данный тип подошв предлагается использовать при производстве повседневной обуви женского и мужского ассортимента.

Целью производимых исследований является определение соответствия продукции требованиям ТНПА, а также определение наилучших вариантов подошв обуви по комплексу физико-механических и эксплуатационных свойств, который был бы наиболее приемлем для обувных предприятий.

На сегодняшний день в условиях постоянного совершенствования обувного производства необходимым элементом его управления является оценка качества используемых материалов.

В соответствии с ГОСТ 15467-79 [3.135] «качество продукции» – это совокупность свойств продукции, обуславливающих ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением. Данное определение отражает совокупность свойств, которая позволяет судить о пригодности материала к использованию по назначению.

Оценка уровня качества продукции – это совокупность операций, включающая выбор номенклатуры показателей качества оцениваемой продукции, определение значений этих показателей и сопоставление их с базовыми.

Такие авторы как А. В. Гличев Г. Г. Азгальдов [3.136], различают понятия «измерение» и «оценка». Измерение свойства или показателя качества материала заключается в его сравнении с единицей измерения и выражении результата в числовой форме с указанием единицы измерения, а иногда и погрешности. Оценка свойства представляет собой результат сравнения измеренного показателя с соответствующим показателем, принятым за базовый.

3.4.1 Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств подошв

Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств подошв проводили по показателям, обоснованным в разделе 3.2.1, и по методикам, описанным в соответствующих ТНПА.

Фото ходовой поверхности экспериментальных образцов подошв, полученных методом литья на машине Main Group SP345/3, представлено на рисунке 3.41.



Рисунок 3.41 – Фото ходовой поверхности подошв:
а) монолитная подошва, б) пористая подошва,
в) волокнисто-наполненная подошва

В таблицах 3.40–3.48 представлены свойства подошв, отлитых в процессе производственной апробации. Как для материалов, так и для подошв обуви полученные результаты сравнивались и сопоставлялись с известными экспериментальными и теоретическими данными показателей свойств используемых в настоящее время полимерных материалов в обувной промышленности, а также с данными нормируемых показателей свойств для материалов низа обуви, приведенными в соответствующих ТНПА. Описание проводимого анализа более подробно представлено в разделе 3.2.2. Анализ свойств таблиц 3.40–3.47 проводился в сравнении с выбранными «эталонами», а таблицы 3.48 – на соответствие требованиям соответствующих ТНПА.

Таблица 3.40 – Геометрические характеристики подошв

Вид подошвы	Глубина рифления		Толщина подошвы	
	в носочной части, мм	в пяточной части, мм	в носочной части, мм	в пяточной части, мм
М	2,4	2,1	3,9–4,2	7,9–8,4
П	1,5	1,5	3,7–3,9	7,9–8,9
В-Н	2,4	–	4,1–4,4	≈2

Глубина рифления подошв не нормируется. Толщина подошв согласно требованиям ТНПА должна быть не меньше 3,0 мм. Все образцы подошв имеют толщину как в носочной, так и в пяточной части выше нормируемого значения. Волокнисто-наполненная подошва – это вариант подошвы с «язычком», поэтому толщина подошвы в пяточной части не нормируется.

Таблица 3.41 – Физические характеристики подошв

Вид подошвы	ρ , г/см ³	Н, усл. ед.
М	1,1–1,2	75–80
П	0,85–0,9	65–67
В-Н	1,0–1,03	81–83

Значение показателя плотности соответствует подобным изделиям:

– для монолитных образцов подошв – монолитным резинам марки «В» (не более 1,3 г/см³), монолитному ПВХ марок «Винилан» ОАО «Полигран» (1,1–1,3 г/см³) и «ПЛ-2» фирмы ОАО «Искож» (не более 1,2 г/см³);

– для пористых образцов подошв – супервспененному микроячеистому ТЭП марки «Sofrene» фирмы «Softer» (0,6–0,9 г/см³) и полувспененному ТЭП марки «Solplast» фирмы «Uteksol» (≈0,9 г/см³), пористому ПВХ марок «Тефлекс» и «ПЛП-2» ОАО «Уралхимпласт» (≈ 0,85 г/см³), пористому ПВХ марки «ПЛП-2» фирмы ОАО «Искож» (0,8–0,9 г/см³);

– для волокнисто-наполненных образцов подошв – резинам марки «Кожволон» (0,9–1,1 г/см³).

Значение показателя плотности для всех образцов подошв находится в пределах значений следующих полиуретановых систем для низа обуви:

– EXTRA E 16305 и GAMMA G 15407 фирмы «Huntsman Corporation» (0,8–1,0 г/см³);

– PU Compact (1 г/см³) и Rubber-Like PU Compact (0,9 г/см³) фирмы «The Dow Chemical Company»;

– многим маркам фирмы «Xuchuan Chemical»;

– ZG-P-6570H / ZG-I-7118 фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu» (0,7–1,2 г/см³).

Значение показателя твердости соответствует подобным изделиям:

- для монолитных образцов пластин – монолитным резинам марки «В» (70–80 усл.ед.), монолитному ТЭП марки «Sofrene» фирмы «Softer» (60–85 усл.ед.), монолитному ПВХ марок «Винилан» ОАО «Полигран» и «ПЛ-2» фирмы ОАО «Искож» (не более 80 усл.ед.);

- для пористых образцов пластин – пористым резинам марки «Порокреп» (55–75 усл.ед.), полувспененному ТЭП марки «Solplast» фирмы «Uteksol» (50–80 усл.ед.) и полувспененному ТЭП марки «Sofrene» фирмы «Softer» (≈ 65 усл.ед.), пористому ПВХ марки «Винилан» ОАО «Полигран» (не более 75 усл.ед.);

- для волокнисто-наполненных образцов пластин – резинам марки «Кожволон» (75–85 усл.ед.).

Значение показателя твердости для всех образцов пластин находится в пределах значений следующих полиуретановых систем для низа обуви:

- ELASTOPAN® BOOTS фирмы «BASF Polyurethanes GmbH» (60–70 усл.ед.);
- VORALAST® LEISURE фирмы «The Dow Chemical Company» (65–90 усл.ед.);
- ET ME 75 фирмы «ELAchem» (70 ± 5 усл.ед.);
- многим маркам фирмы «Xuchuan Chemical»;
- многим маркам фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu».

Таблица 3.42 – Прочностные свойства монолитных подошв

	d, мм	P _p , Н	У _p , мм	У ₁ , мм	f _p , МПа	ε _p , %	Θ, %
<i>b</i> ₀ – ширина образца до испытания = 4 мм или 0,4 см							
<i>l</i> ₀ – расстояние между метками образца до испытания = 45 мм							
1	3,3	74	121,5	53	5,6	270	18
2	3,6	82	123,5	53,5	5,7	274	19
3	3,5	81	122,5	53,5	5,8	272	19
4	3,6	83,5	124	54	5,8	276	20
5	3,5	82,5	123	53,5	5,9	273	19
6	3,8	90	124,5	54	5,9	277	20
7	3,9	94	125	54	6,0	278	20
8	4,0	97,5	126	54	6,1	280	20
$\bar{X}$	3,7	85,6	123,8	53,7	5,9	275,0	19,4

где P_p – разрывная нагрузка, d – среднее значение толщины образца до испытания, У_p – разрывное удлинение, У₁ – удлинение после разрыва, $\bar{X}$ – среднее значение прочностных свойств

Значение показателя условной прочности для монолитных образцов подошв соответствует монолитным резинам марки «В» (не менее 4,5 МПа), монолитному ТЭП марки «Sofrene» фирмы «Softer» и монолитному ПВХ марки «Тефлекс» фирмы ОАО «Уралхимпласт» (5,0–6,0 МПа), ПУ системам Elastopan® Green (5-6) Elastopan® Extreme Frost

(>5) фирмы «BASF Polyurethanes GmbH», ПУ системам фирмы «Huntsman Corporation» (≈ 3 МПа); ПУ системе VORALAST® LEISURE (>4) фирмы «The Dow Chemical Company», ПУ системам «System 20» и «System 22» (5,0–6,0 МПа), ПУ системам «A-7130/B-6280», «A-2250W/B-8580» и «A-2155/B-8290» фирмы «Xuchuan Chemical» (4,0–6,0 МПа), ПУ системам «ZG-P-5050/ZG-I-5012», «ZG-P-5005/ZG-I-5320», «ZG-P-3650A/ZG-I-9823» (5,0–7,0 МПа) и «ZG-P-7506/ZG-I-5619» (4,0–7,0 МПа) фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu».

Значение показателя относительного удлинения при разрыве для монолитных образцов подошв соответствует монолитным резинам марки «В» (не менее 170 %); ПУ системам фирмы «Huntsman Corporation» (не менее 250 %), ПУ системе VORALAST® LEISURE фирмы «The Dow Chemical Company» (не менее 200 %), ПУ системам «A-2260H/B-8580H», «A-2260/B-8580» и «A-2250W/B-8580» фирмы «Xuchuan Chemical» (не менее 250 %), ПУ системам «ZG-P-5090/ZG-I-5320» (200–300 %); и «ZG-P-8130/ZG-I-8260» фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu» (не менее 250 %).

Значение показателя остаточного удлинения после разрыва для монолитных образцов подошв соответствует монолитным резинам марки «В» (не более 20 %).

Таблица 3.43 – Прочностные свойства пористых подошв

	d, мм	P _p , Н	У _p , мм	У _l , мм	f _p , МПа	ε _p , %	Θ, %
<i>b</i> ₀ – ширина образца до испытания = 4 мм или 0,4 см							
<i>l</i> ₀ – расстояние между метками образца до испытания = 45 мм							
1	3,1	31	52,5	62	2,5	140	17
2	3,2	33	52	61	2,6	142	16
3	3,1	33,5	52,5	62	2,7	144	17
4	3,6	40	52	61	2,8	144	16
5	3,3	37	52,5	62	2,8	141	17
6	3,3	38	51,5	60	2,9	140	15
7	3,4	40	52,5	62	2,9	143	17
8	3,5	42	51,5	60	3,0	145	15
$\bar{X}$	3,3	36,8	52,1	61,3	2,78	142,4	16,3

Значение показателя условной прочности для пористых образцов подошв соответствует пористым резинам марки «В» (не менее 2,2 МПа) и «Вш» (не менее 2,0 МПа), ПУ системам «Elastopan® Light Sports» (не менее 1,9 МПа) и «Elastopan S 7337/3» ($\approx 2,9$ МПа) фирмы «BASF Polyurethanes GmbH», ПУ системам «A-1170/B-6001» (не менее 2,0 МПа), A-2260H/B-8580H (не менее 1,5 МПа) фирмы «Xuchuan Chemical».

Минимальное значение показателя относительного удлинения при разрыве характерно для пористых резин марки «В» и составляет 165 %.

Значение показателя остаточного удлинения после разрыва для пористых образцов подошв соответствует пористым резинам марки «В» и «Вш» (не более 25 %).

Таблица 3.44 – Прочностные свойства волокнисто-наполненных подошв

	d, мм	P _p , Н	У _p , мм	У _l , мм	f _p , МПа	ε _p , %	Θ, %
<i>b</i> ₀ – ширина образца до испытания = 4 мм или 0,4 см							
<i>l</i> ₀ – расстояние между метками образца до испытания = 45 мм							
1	3,6	75	90	53	5,2	200	18
2	3,5	74	90,5	53,5	5,3	201	19
3	3,7	80	92	53,5	5,4	204	19
4	3,7	80	91	53	5,4	202	18
5	3,8	83,5	92,5	53	5,5	205	18
6	3,8	83,5	91,5	53,5	5,5	203	19
7	3,9	87,5	91	53	5,6	202	18
8	4,0	91	92,5	53,5	5,7	205	19
$\bar{X}$	3,8	81,8	91,4	53,3	5,5	202,8	18,5

Значение показателя условной прочности для волокнисто-наполненных образцов подошв соответствует резинам марки «Кожволон» (не менее 5,0 МПа), ПУ системам «Elastopan S 2205/240» (≈5,5 МПа), «Elastopan® Green» (5,0–6,0 МПа), «Elastopan® Extreme Frost» (не менее 5,0 МПа) фирмы «BASF Polyurethanes GmbH», ПУ системам «ET ME 75» и «V 333» фирмы «ELAchem» (не менее 5,0 МПа), ПУ системам «System 20» и «System 22» фирмы «BCI Holding SA» (5,0–6,0 МПа), ПУ системам «A-7130/B-6280», «A-2250W/B-8580» и «A-2155/B-8290» фирмы «Xuchuan Chemical» (4,0–6,0 МПа), ПУ системам «ZG-P-5050/ZG-I-5012», «ZG-P-5005/ZG-I-5320», «ZG-P-3650A/ZG-I-9823» фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu» (не менее 5,0 МПа).

Значение показателя относительного удлинения при разрыве для волокнисто-наполненных образцов подошв соответствует резинам марки «Малыш» и «Кожволон» (не менее 180 %), ПУ системе VORALAST® LEISURE фирмы «The Dow Chemical Company» (≈ 200 %), ПУ системе «System 60» фирмы «BCI Holding SA» (160–210 %), ПУ системе «ZG-P-5090/ZG-I-5320» фирмы «Zhejiang Heng Tai Yuan Pu» (≈ 200 %).

Значение показателя остаточного удлинения после разрыва для волокнисто-наполненных образцов подошв соответствует резинам марки «Кожволон» (15–30 %) и «Малыш» (не более 30 %).

Таблица 3.45 – Сопротивление истиранию монолитных подошв

Образец	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₁ – m ₂ , г	m _{ср} , г	ρ, г/см ³	ΔV, см ³	β, Дж/мм ³
1.1	3,03	2,82	0,21	0,240	1,15	0,210	6,8
1.2	2,83	2,56	0,27				
2.1	2,96	2,74	0,22	0,230	1,1	0,209	6,9
2.2	2,79	2,55	0,24				
3.1	2,99	2,76	0,23	0,220	1,1	0,200	7,2
3.2	2,89	2,68	0,21				
4.1	2,82	2,61	0,21	0,225	1,1	0,205	7,0
4.2	2,78	2,54	0,24				
5.1	3,07	2,83	0,24	0,235	1,15	0,204	7,0
5.2	2,95	2,72	0,23				
6.1	2,69	2,41	0,28	0,230	1,15	0,202	7,1
6.2	2,81	2,63	0,18				
7.1	2,47	2,28	0,19	0,225	1,15	0,196	7,3
7.2	2,75	2,49	0,26				
8.1	2,67	2,48	0,19	0,230	1,2	0,192	7,5
8.2	2,79	2,52	0,27				

m₁ – масса образцов до испытания, m₂ – масса образцов после испытания, m₁ – m₂ – разность масс, m_{ср} – средняя убыль массы 2 образцов, ρ – плотность, ΔV – убыль объема образца, β – сопротивление истиранию

Диаграмма потери массы наилучшего образца монолитных подошв в процессе истирания в разные промежутки времени представлена на рисунке 3.42.

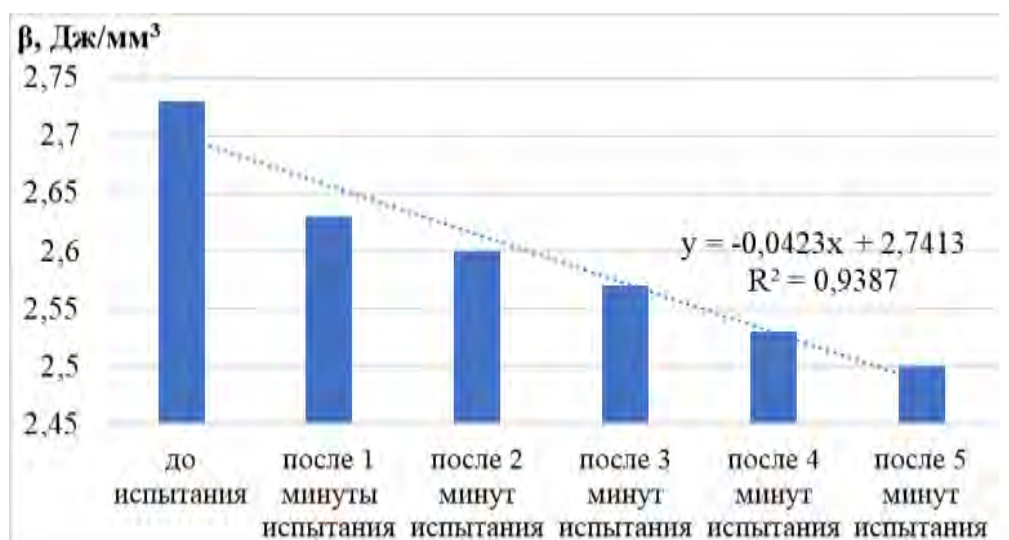


Рисунок 3.42 – Потеря массы наилучшего образца монолитных подошв при истирании

Значение показателя сопротивления истиранию для монолитных образцов подошв соответствует монолитным резинам марки «В» (не менее 2,5–3,5 Дж/мм³).

Таблица 3.46 – Сопротивление истиранию пористых подошв

Образец	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₁ – m ₂ , г	m _{ср} , г	ρ, г/см ³	ΔV, см ³	β, Дж/мм ³
1.1	3,33	2,82	0,51	0,410	0,89	0,461	3,1
1.2	3,65	3,34	0,31				
2.1	3,81	3,57	0,24	0,385	0,85	0,453	3,2
2.2	3,41	2,88	0,53				
3.1	3,79	3,37	0,42	0,370	0,87	0,425	3,4
3.2	3,67	3,35	0,32				
4.1	3,22	2,97	0,25	0,405	0,90	0,450	3,2
4.2	3,52	2,96	0,56				
5.1	3,68	3,2	0,48	0,3750	0,86	0,436	3,3
5.2	3,41	3,14	0,27				
6.1	3,51	3,07	0,44	0,380	0,88	0,432	3,3
6.2	3,26	2,94	0,32				
7.1	3,56	3,12	0,44	0,355	0,85	0,418	3,4
7.2	3,48	3,21	0,27				
8.1	3,31	2,88	0,43	0,355	0,87	0,408	3,5
8.2	3,59	3,31	0,28				

Диаграмма потери массы наилучшего образца пористых подошв в процессе истирания в разные промежутки времени представлена на рисунке 3.43.

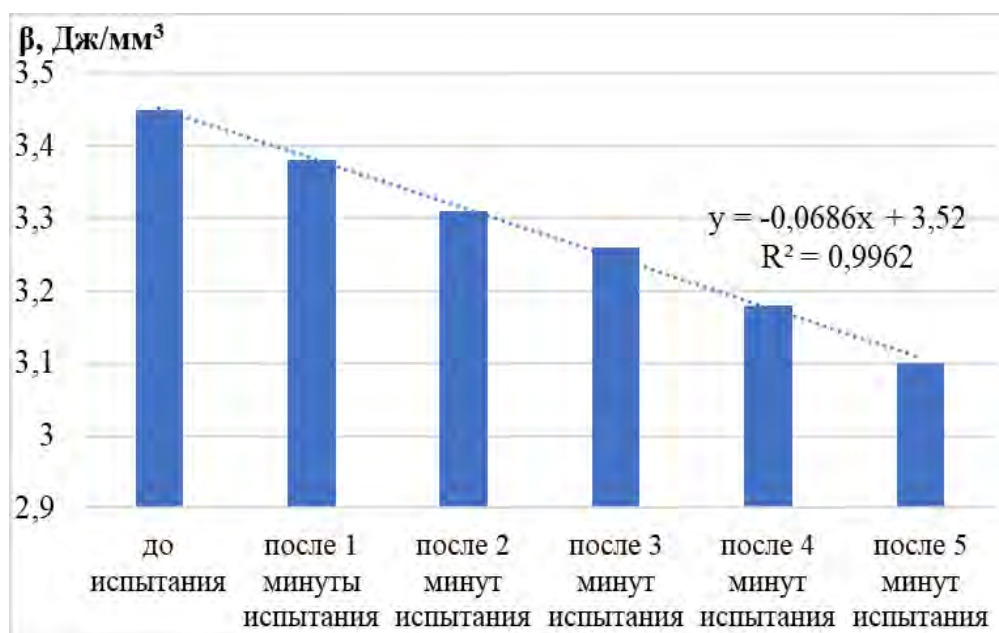


Рисунок 3.43 – Потеря массы наилучшего образца пористых подошв при истирании

Значение показателя сопротивление истиранию для пористых образцов подошв соответствует пористым резинам марок «В» и «Мипора» (не менее 3,0 Дж/мм³).

Таблица 3.47 – Сопротивление истиранию волокнисто-наполненных подошв

Образец	m ₁ , г	m ₂ , г	m ₁ – m ₂ , г	m _{ср} , г	ρ, г/см ³	ΔV, см ³	β, Дж/мм ³
2.1	3,15	2,90	0,25	0,235	1,01	0,233	6,2
2.2	3,27	3,05	0,22				
3.1	3,07	2,87	0,2	0,225	1,01	0,223	6,4
3.2	3,14	2,89	0,25				
1.1	3,02	2,79	0,23	0,220	1,00	0,220	6,5
1.2	3,22	3,01	0,21				
4.1	3,06	2,83	0,23	0,230	1,01	0,228	6,3
4.2	3,25	3,02	0,23				
5.1	3,09	2,88	0,21	0,225	1,03	0,218	6,6
5.2	3,19	2,95	0,24				
6.1	3,04	2,83	0,21	0,220	1,01	0,218	6,6
6.2	3,24	3,01	0,23				
8.1	3,16	2,94	0,22	0,220	1,03	0,216	6,7
8.2	3,09	2,87	0,22				
7.1	3,12	2,91	0,21	0,215	1,02	0,211	6,8
7.2	3,21	2,99	0,22				

Диаграмма потери массы наилучшего образца волокнисто-наполненных подошв в процессе истирания в разные промежутки времени представлена на рисунке 3.44.

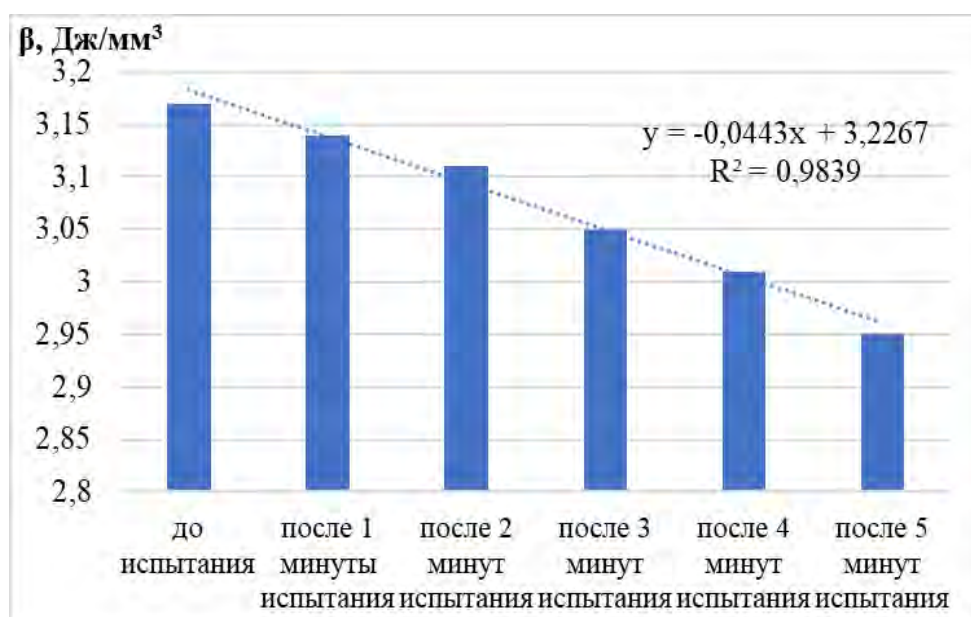


Рисунок 3.44 – Потеря массы наилучшего образца волокнисто-наполненных подошв при истирании

Значение показателя сопротивления истиранию для волокнисто-наполненных образцов подошв соответствует резинам марки «Кожволон» (не менее 5,9 Дж/мм³) и «Малыш» (не менее 4,6 Дж/мм³).



Рисунок 3.45 – Точки прокола

Результаты испытаний полученных образцов подошв показали, что образцы монолитных и пористых подошв выдерживают 50 тысяч циклов изгиба, а волокнисто-наполненных – 30 тысяч циклов изгиба.

Значение показателя сопротивления многократному изгибу для монолитных образцов подошв соответствует монолитным резинам марки «В» (не < 15 тыс. циклов), ПУ системам «Elastopan® Green» (> 30 тыс. циклов) и «Elastopan® Extreme Frost» (50 тыс. циклов) фирмы «BASF Polyurethanes GmbH», ПУ системам фирмы «Huntsman Corporation» и ПУ системам фирмы «ELAchem» (> 30 тыс. циклов), ПУ системам «System 60» (> 20 тыс. циклов), «System 95» (> 22 тыс. циклов), «System 96» (> 25 тыс. циклов), «System 66» (> 30 тыс. циклов) фирмы «BCI Holding SA», ПУ системам «A-6660F/B-8220F» (> 30 тыс. циклов), «A-2250W/B-8580» и «A-2155/B-8290» (> 40 тыс. циклов) фирмы «Xuchuan Chemical».

Значение показателя сопротивления многократному изгибу для пористых образцов подошв соответствует пористым резинам марки ««В» и «Вш» (не < 25 тыс. циклов), «Иш» (не < 30 тыс. циклов), ПУ системам «Elastopan® Green» (> 30 тыс. циклов) и «Elastopan® Extreme Frost» (50 тыс. циклов) фирмы «BASF Polyurethanes GmbH», ПУ системам фирмы «Huntsman Corporation» (> 30 тыс. циклов), ПУ системам фирмы «ELAchem» (> 30 тыс. циклов), ПУ системам «System 60» (> 20 тыс. циклов), «System 95» (> 22 тыс. циклов), «System 96» (> 25 тыс. циклов), «System 66» (> 30 тыс. циклов) фирмы «BCI Holding SA», ПУ системам «A-6660F/B-8220F» (> 30 тыс. циклов), «A-2250W/B-8580» и «A-2155/B-8290» (> 40 тыс. циклов) фирмы «Xuchuan Chemical».

Значение показателя сопротивления многократному изгибу для волокнисто-наполненных образцов подошв соответствует резинам марки «Кожволон» (не < 20 тыс. циклов), ПУ системам «System 60» (> 20

тыс. циклов), «System 95» (> 22 тыс. циклов), «System 96» (> 25 тыс. циклов) фирмы «BCI Holding SA».

Таблица 3.48 – Показатели физико-механических и эксплуатационных свойств подошв на основе вторичного ППУ

Подошвы	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
М	1,1–1,2	75–80	5,6–6,1	270–280	18–20	6,8–7,5	50
П	0,85–0,9	65–67	2,5–3,0	140–145	15–17	3,1–3,5	50
В-Н	1,0–1,03	81–83	5,2–5,7	200–205	18–19	6,2–6,8	30

Как и для материалов (пластин), так и для подошв существуют требования к их свойствам, изложенные в обувном материаловедении для материалов низа обуви и регламентированные ГОСТ 10124-76 «Пластины и детали резиновые непористые для низа обуви. Технические условия» и ГОСТ 12632-79 «Пластины и детали резиновые пористые для низа обуви. Общие технические условия». Нормируемые значения для каждого показателя свойств в зависимости от структуры подошв представлены в таблице 3.49.

Таблица 3.49 – Нормируемые значения показателей свойств подошв

Подошвы	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа, не менее	ε_p , %, не менее	Θ , %, не более	β , Дж/мм ³ , не менее	N, тыс. циклов, не менее
М	не более 1,3	75–85	4,5	160	20	2,5	30
П	0,8–1,0	50–75	2,5	170	24	2,5	30
В-Н	не более 1,1	80–95	5,0	180	20	2,5	20

Анализ данных таблиц 3.48 и 3.49 показал, что:

- по показателям плотности, твердости и относительному остаточному удлинению все образцы подошв соответствуют нормам;
- по показателю условной прочности монолитные образцы в среднем превышают нормируемое значение на 30,0 %, пористые – на 10,0 % и волокнисто-наполненные – на 9,0 %;
- по показателю «относительное удлинение при разрыве» монолитные образцы в среднем превышают нормируемое значение на 71,9 %, волокнисто-наполненные – на 12,5 %, а пористые образцы в среднем на 16,2 % ниже нормируемых значений;
- по показателю «сопротивление истиранию» монолитные образцы в среднем превышают нормируемое значение на 186,0 %, пористые – на 32,0 % и волокнисто-наполненные – на 160,0 %;
- по показателю «сопротивление многократному изгибу» монолитные и пористые образцы превышают нормируемое значение на 66,7 %, волокнисто-наполненные – на 50,0 %.

3.4.2 Оценка свойств подошв

Из анализа данных показателей физико-механических и эксплуатационных свойств подошв видно, что по большинству показателей они сравнимы с резинами определенных структур и марок, так монолитные подошвы соответствуют непористым резинам марки «В», пористые подошвы соответствуют пористым резинам марки «В», а волокнисто-наполненные – кожеподобным резинам марки «Кожволон». В связи с этим в таблице 3.50 представлены показатели свойств наилучших образцов подошв, взятых для дальнейшего анализа, а в таблице 3.51 – показатели свойств, взятых для сравнения.

Таблица 3.50 – Свойства наилучших образцов подошв на основе вторичного ППУ

Подошвы	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
М	1,2	78	6,1	280	18	7,5	50
П	0,85	65	3	145	15	3,5	50
В-Н	1,03	83	5,7	205	19	6,8	30

Таблица 3.51 – Свойства взятых для сравнения подошв

Подошвы	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
«В»	1,2	80	6	220	20	5,2	50
«В»	0,8	65	2,8	175	16	3,8	40
«Кожволон»	1	85	6,5	210	20	6,3	20

Одним из вариантов оценки качества материалов является сопоставление уровня качества полученных материалов с «эталонными» путем сравнения значений показателей физико-механических и эксплуатационных свойств со значениями аналогичных материалов. С этой целью на основе нормируемых значений эталонов и данных показателей свойств подошв на основе вторичного ППУ рассчитывали отношение значения каждого показателя исследуемых материалов к соответствующим значениям показателей «эталона», принятым за 100 %. Результаты сведены в таблицу 3.52.

Таблица 3.52 – Относительные показатели качества подошв

Подошвы	ОП ρ	ОП H	ОП f_p	ОП ε_p	ОП Θ	ОП β	ОП N
М	100	97,5	101,67	127,27	111,11	144,23	100
П	94,12	100	107,14	88,86	106,67	92,11	125
В-Н	103	97,65	87,69	97,62	105,26	107,94	150
Эталон	100	100	100	100	100	100	100

ОП – относительный показатель

На рисунке 3.46 приведена лепестковая диаграмма относительных показателей качества для подошв и «эталонов», построенная с использованием пакета Microsoft Office Excel.



Рисунок 3.46 – Лепестковая диаграмма относительных показателей качества для подошв и «эталонов»

Использованный в настоящей работе метод оценки называют «многоугольник качества». Для его наглядного представления данные отображаются в виде лепестковой диаграммы, приведенной на рисунке 3.46. Для этого на осях диаграммы откладываются значения показателей качества, затем их концы соединяются прямыми линиями. В результате получается «многоугольник качества». Площадь такого многоугольника выступает интегральной характеристикой качества материала и является суммой площадей треугольников, образованных им. Площадь треугольников вычисляется по формуле (3.1):

$$S = \frac{1}{2} \cdot a \cdot b \cdot \sin(\alpha), \quad (3.1)$$

где S – площадь треугольника;
 a и b – длина сторон треугольника;
 α – угол между сторонами a и b .

Оценка уровня качества материалов есть результат сопоставления площади двух многоугольников. Показатель оценки уровня качества в этом случае вычисляется по формуле (3.2)

$$K = \frac{S_i}{S_{эт}} \cdot 100 \%, \quad (3.2)$$

где S_i – площадь «многоугольника качества» образцов подошв на основе вторичного ППУ;

$S_{эт}$ – площадь «многоугольника качества» подошв, взятых за «эталон».

Вычисленные значения площадей многоугольников и показателя качества сведены в таблицу 3.53.

Таблица 3.53 – Значения интегральных показателей оценки

Подошвы	М	П	В-Н	Эталон
S_i	34084,7	27733,2	31452,7	27364,1
K, %	124,56	101,35	114,94	100

Полученные результаты оценки позволяют сделать следующие выводы: пористый образец подошвы по свойствам почти не отличается от пористой резины марки «В», монолитный и волокнисто-наполненные образцы подошвы отличаются от аналогичных им материалов на 24,56 % и 14,94 % соответственно, что позволяет судить о схожести свойств.

По результатам анализа работ, посвященных материаловедению и технологии получения полимерных материалов, дано обоснование выбора и описание ингредиентов полимерных композиций, приведено назначение ингредиентов и рекомендуемые параметры, и процентное соотношение их использования. В качестве компонентов для получения литьевой композиции, применяемой при производстве низа обуви, кроме полимерной основы, использовали также стабилизаторы, пластификаторы, наполнители, порообразователи, наиболее распространенные в материаловедении и технологии полимерных материалов.

Разработана схема технологического процесса, включающая в себя шесть последовательных стадий процесса образования материала – подготовка исходных материалов: полимерной основы, наполнителя, дополнительного компонента и других ингредиентов; измельчение вторичного сырья; смешивание компонентов композиции, гранулирование (переработка методом экструзии и последующее повторное измельчение), литье материалов и подошв. Проведена производственная апробация технологии получения материалов и подошв.

В результате анализа методов и средств исследования полученных материалов установлено, что в настоящее время действуют стандарты на методы испытаний резины по определению физико-механических показателей и отсутствуют стандарты для материалов, произведенных из отходов. В связи с этим в основу исследований положены методики,

действующие на резину для низа обуви. Для оценки свойств полученных материалов на основе анализа всей нормативной базы, распространяющейся или имеющей отношение к обувным материалам для низа обуви, был определен перечень обязательных физико-механических и эксплуатационных свойств, включающий плотность, твердость, относительное удлинение при разрыве, прочность, относительное остаточное удлинение после разрыва, сопротивление истиранию, сопротивление многократному изгибу.

По результатам исследования установлено, что:

- методом гранулирования получают однородные по свойствам материалы с меньшим разбросом данных и соответствующие материалам аналогичного назначения, используемым в настоящее время в производстве обуви;

- наилучшими свойствами обладают монолитные материалы, полученные по рецептурному составу – отходы ППУ + стеарат Са (0,5%) + масло (5 %);

- пористые материалы, в состав которых входит концентрат вспенивающих добавок – БАСКО П0027/12-ПЭ;

- для получения подошвенного материала с наилучшими показателями содержание кнопа должно составлять 1 мас.ч. по отношению к 100 мас.ч. отходов ППУ.

По результатам анализа ингредиентов и исследования свойств полученных материалов получены патенты на составы композиции для получения пористых подошв «Гранулированная композиция для литья облегченных обувных подошв» и с полипропиленовым волокном для получения подошв «Композиция для низа обуви с волокнистым наполнителем».

По результатам исследования полученных материалов установлено, что композиции могут быть основой для использования в производстве деталей низа обуви: подошв, низких и средних каблучков и набоек. Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств этих композиций показало, что они обладают сравнимым с эталонными образцами уровнем свойств, чтобы их рекомендовать для производства подошв обуви. На базе выбранных композиций в дальнейшем проводилась производственная апробация изготовления подошв обуви.

В результате проведенных исследований подошв обуви на основе отходов ППУ установлено, что они могут быть использованы в производстве обуви. Получение подошв позволит расширить ассортимент материалов для повседневной обуви, снизить ее стоимость за счет использования отходов ППУ взамен дорогостоящих полиуретановых компози-

Список литературных источников по главе 3

3.1 World Footwear production resumed growth [Электронный ресурс]: World Footwear. Yearbook. – Режим доступа: <https://www.worldfootwear.com/news/footwear-production-with-new-record-of-243-billion-pairs/5356.html>. – Дата доступа: 10.12.2019.

3.2 Обувь – траектория глобального рынка и аналитика [Электронный ресурс]: RESEARCH AND MARKETS. – Режим доступа: https://www.researchandmarkets.com/reports/338775/footwear_global_market_trajectory_and_analytics?utm_source=GNOM&utm_medium=PressRelease&utm_code=w9rq2&utm_campaign=1535826++Global+Footwear+Market+Report+20212025%3a+Companies+Eye+Other+Outsourcing+Destinations+beyond+China&utm_exec=chdo54prd. – Дата доступа: 10.12.2019.

3.3 Обувные материалы из отходов пенополиуретанов / А. Н. Буркин [и др.]. – Витебск : УО «ВГТУ», 2001. – 173 с.

3.4 Буркин, А. Н. Переработка твердых отходов обувных предприятий г. Витебска / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, В. К. Смелков. – Витебск : УО «ВГТУ», 2000. – 118 с.

3.5 ГОСТ 23251-83. Обувь. Термины и определения. – Взамен ГОСТ 23251-78; введ. РБ 01.01.85. – Москва : Изд-во стандартов, 1985. – 16 с.

3.6 Справочник обувщика (Проектирование обуви, материалы) / Л. П. Морозова [и др.]. – М. : Легпромиздат, 1988. – 432 с.

3.7 Жихарев, А. П. Производство и строение материалов : конспект лекций / А. П. Жихарев. – М. : МГАЛП, 1999. – 113 с.

3.8 Зурабян, К. М. Материаловедение изделий из кожи / К. М. Зурабян, Б. Я. Краснов, М. М. Бернштейн. – М. : Легпромбытиздат, 1988. – 416 с.

3.9 Обувные материалы из отходов пенополиуретанов / А. Н. Буркин [и др.]. – Витебск : УО «ВГТУ», 2001. – 173 с.

3.10 Разработка технологии переработки отходов обувного производства : отчет о НИР (заключ.) / УО «ВГТУ»; В. В. Савицкий [и др.]. – Витебск, 1997. – № ГР 1997379.

3.11 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.

3.12 Вкладыш для низа обуви : пат. ВУ 7134 / А. Н. Буркин, О. И. Трофименко, К. С. Матвеев. – Оpubл. 30.06.2005.

3.13 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.

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

3.15 Способ переработки отходов пенополиуретана : пат. ВУ 6172 / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев. – Оpubл. 30.06.2004.

3.16 Кирьянов, Г. Л. Регенерация отходов производства полиуретановых изделий / Г. Л. Кирьянов, В. С. Еремеев, Н. К. Барамбойм. – М. : ЦНИИТЭИЛегпром, 1985. – 28 с.

3.17 Износоустойчивые набойки из полиэфируретановых отходов / В. С. Островский [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 1982. – № 6. – С. 29–30.

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

3.19 Середа, О. В. Влияние различных добавок на свойства полимерного материала для набоек / О. В. Середа, М. Н. Коваленко, Л. С. Леошина // Кожевенно-обувная промышленность. – 1990. – № 3. – С. 24–26.

3.20 Радюк, А. Н. Использование отходов пенополиуретанов в производстве деталей низа обуви / А. Н. Радюк, А. Н. Буркин // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – Минск : БГТУ, 2020. – № 1 (229). – С. 11–16.

3.21 Vladykin, A. Pierierabodka pienopoliiurietanowych otchodow prajzvodstva niza obvwi / A. Vladykin, A. Burkin, K. Matviejev // Problemy inzynierii srodowiska : XXI sympozjum AQVA 2000, PŁOCK, 25–26 maja 2000 r. – Plock, 2000. – S. 238–241.

3.22 Егорова, Е. А. Использование отходов производства для изготовления деталей низа обуви / Е. А. Егорова, К. С. Матвеев // Вестник Витебск. гос. технолог. ун-та. – 2005. – № 7. – С. 16–19.

3.23 Мазенкова, О. Л. Исследование влияния кратности переработки пенополиуретанов на структуру получаемых композиций / О. Л. Мазенкова, Г. Н. Солтовец, К. С. Матвеев // Материалы докладов 41 науч.-техн. конф. преподавателей и студентов университета, Витебск, 22 мая 2008 г. / УО «ВГТУ»; ред.: Е. В. Ванкевич. – Витебск, 2008. – С. 151–152.

3.24 Буркин, А. Н. Технология изготовления материалов для низа обуви из отходов ППУ / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев, В. К. Смелков // Кожевенно-обувная промышленность. – 2000. – № 3. – С. 31–32.

3.25 Буркин, А. Н. Подошвенный материал из отходов пенополиуретанов / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев // Ресурсосберегающие эко-технологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов : тезисы докладов четвертой науч.-техн. конф., Гродно, 11–13 октября 2000 г. / Гродненское отделение БИТА. – Гродно, 2000. – С. 24–25.

3.26 Буркин, А. Н. Применение подошвенных материалов из пенополиуретановых отходов литья низа обуви / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев // Ресурсосберегающие экотехнологии : возобновление и экономия энергии, сырья и материалов : материалы VI Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 11–13 октября 2000 г. : в 2 ч. / УО «ГрГУ им. Я. Купалы». – Минск, 2001. – Ч. 2. – С. 162–164.

3.27 Claus, M. Aufbereitung von abfällen aus teil vernetzten polyurethanintegralschaumen / M. Claus, H. Krell, H. J. Radusch // Plaste und Kautschuk. – 1980. – Vol. 27, № 3. – P. 276–278.

3.28 Способ переработки полиуретановых отходов : пат. RU 2069675 / В. В. Бестужева, Н. К. Налимова, Г. В. Крутелева. – Оpubл. 27.11.1996.

3.29 Способ переработки отходов жестких полиуретанов : пат. BY 16053 / А. К. Новиков, А. К. Матвеев, Е. А. Егорова, Г. Н. Солтовец, К. С. Матвеев, В. В. Пятов. – Оpubл. 30.06.2012.

3.30 ГОСТ 3.1109-82. Единая система технологической документации. Термины и определения основных понятий. – Введ. РБ 01.01.1983. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 14 с.

3.31 ГОСТ 32794-2014. Композиты полимерные. Термины и определения : – Введ. РБ 01.09.2015. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 94 с.

3.32 Григорьев, Г. П. Полимерные материалы / Г. П. Григорьев, Г. Я. Ляндзберг, А. Г. Сирота. – М. : Высшая школа, 1966. – 260 с.

3.33 Беспалов, Ю. А. Многокомпонентные системы на основе полимеров : научное издание / Ю. А. Беспалов, Н. Г. Коноваленко. – Л. : Химия, 1981. – 88 с.

3.34 Выбор ингредиентов полимерной композиции с использованием нечеткого анализа / И. В. Гермашев, Е. В. Дербишер, Е. А. Маркушевская, В. Е. Дербишер // Пластические массы. – 2019. – № 1–2. – С. 27–30.

3.35 Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М. : Истек, 2009. – 502 с.

3.36 Прохоров, В. Т. О преимуществах нанотехнологий при формировании экологически безопасных композиций для литья низа обуви (сообщение 1) / В. Т. Прохоров [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17, № 13. – С. 146–151.

3.37 Радюк, А. Н. Материалы и технологии получения изделий на основе отходов полиуретанов / А. Н. Радюк, Ю. В. Дойлин, М. А. Козлова, И. А. Буланчиков, А. Н. Буркин // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2020. – № 1(38). – С. 100–112.

3.38 Карабанов, П. С. Полимерные материалы для деталей низа обуви : учеб. пособие / П. С. Карабанов, А. П. Жихарев, В. С. Белгородский. – М. : КолосС, 2008. – 167 с.

3.39 Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview (Review article) / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, E. G. Russell // Journal of Composite Materials. – 2006. – Vol. 40, № 17. – P. 1511–1575.

3.40 Бюист, Дж. М. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Дж. М. Бюист ; пер. с англ. под ред. Ф. А. Шутов. – М. : Химия, 1982. – 240 с.

3.41 Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева. – Киев : Наукова думка, 1970. – 280 с.

3.42 Дойчлендер, Ф. Серийное производство изделий из полиуретановых композитов / Ф. Дойчлендер, А. Ференц // Полимерные материалы. Изделия. Оборудование. Технологии. – 2015. – № 2. – С. 10–13.

3.43 DIN 24450-1987-02. Machines for the processing of plastics and rubber; definitions : – Publication date. 01.02.1987. – Deutsches Institut fur Normung e. V., 1987. – 19 p.

3.44 Классификатор отходов [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://iso14000.by/library/low/waste/303>. – Дата доступа 12.03.2020.

3.45 Фомченкова, Л. Н. Полиуретаны для низа обуви / Л. Н. Фомченкова // СТЕР. – 1999. – № 5. – С. 84–85.

3.46 Никитина, Л. Л. Полиуретаны в производстве обуви / Л. Л. Никитина, Г. И. Гарипова, О. Е. Гаврилова // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2011. – № 22. – С. 59–61.

3.47 Никитина, Л. Л. Полиуретановые подошвы / Л. Л. Никитина, О. Е. Гаврилова // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2011. – № 22. – С. 56–58.

3.48 Никитина, Л. Л. Современные полимерные материалы, применяемые для низа обуви / Л. Л. Никитина, Г. И. Гарипова, О. Е. Гаврилова // Вестник Казанского технол. ун-та. – 2011. – № 6. – С. 150–154.

3.49 Радюк, А. Н. Переработка отходов пенополиуретанов в подошвы для обуви / А. Н. Радюк // Физикохимия полимеров и процессов их переработки: сб. трудов VII Всероссийской научн. конф. (с междунар. участием) и IV Всероссийской школы молодых ученых: г. Иваново, Россия, 2019. – С. 167–168.

3.50 Радюк, А. Н. Технология получения композиций для низа обуви с использованием отходов пенополиуретанов / А. Н. Радюк // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы междунар. науч.-техн. конф. / М-во образования Респ. Беларусь,

М-во науки и высшего образования Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т; редкол. : М.Е. Лустенков (гл. ред.) [и др.]. – Могилев, 2019. – С. 87.

3.51 Кламанн, Д. Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты / Д. Кламанн ; пер. с англ. под ред. Ю. С. Заславского. – М. : Химия, 1988. – 488 с.

3.52 ГОСТ 23652-79. Масла трансмиссионные. Технические условия. – Введ. РБ 01.01.81. – Москва : Стандартиформ, 2011. – 10 с.

3.53 ГОСТ 17479.2-85. Масла трансмиссионные. Классификация и обозначение. – Введ. РБ 01.01.87. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1987. – 4 с.

3.54 Шашок, Ж. С. Выбор пластификаторов / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Е. П. Усс // Основы рецептуростроения эластомерных композиций : учеб.-метод. пособие / Ж. С. Шашок, А. В. Касперович, Е. П. Усс. – Минск : БГТУ, 2013. – С. 36–40.

3.55 Красовский, В. Н. Переработка полимерных материалов на валковых машинах / В. Н. Красовский ; под ред. В. А. Брагинского. – Л. : Химия, 1979. – 120 с.

3.56 Нафикова, Р. Ф. Одностадийный синтез стеаратов двухвалентных металлов : автореф. дис. на соискание канд. техн. наук : 05.17.04 / Р. Ф. Нафикова ; Стерлитамакское ЗАО «Каустик». – Казань, 2001. – 20 с.

3.57 Минскер, К. С. Пути стабилизации поливинилхлорида / К. С. Минскер, С. В. Колесов, Г. Е. Заиков // Высокомолекулярные соединения. – 1984. – Т. 23, № 6. – С. 498–512.

3.58 Горбунов, Б. Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б. Н. Горбунов, Я. А. Гурвич, И. П. Маслов. – М. : Химия, 1981. – 283 с.

3.59 Стеараты металлов. Обзор состояния производства и рынка в СНГ // Евразийский химический рынок. Международный деловой журнал. – 2008. – № 6(42). – С. 98–105.

3.60 Медведева, Т. П. Товароведение и экспертиза промышленных товаров из пластмасс : учеб. пособие / Т. П. Медведева, Е. Г. Кащенко, Н. Е. Рябикова. – Оренбург : ГОУ ОГУ, 2007. – 138 с.

3.61 Концентраты вспенивающих добавок БАСКО™ П0027 [Электронный ресурс]: ООО Научно-производственная фирма «БАРС-2» (ООО НПФ «БАРС-2»). – Режим доступа: <https://bars2.com/wp-content/uploads/%d0%92%d1%81%d0%bf%d0%b5%d0%bd%d0%b8%d0%b2%d0%b0%d1%82%d0%b5%d0%bb%d0%b8.pdf>. – Дата доступа: 22.02.2018.

3.62 Любич, М. Г. Сырье и материалы для производства обувных резиновых пластин и деталей / М. Г. Любич // Обувное материаловедение. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Изд-во «Легкая индустрия», 1970. – С. 177–196.

3.63 Новиков, В. У. Полимерные материалы для строительства : справочник / В.У. Новиков. – М. : Высш. шк., 1995. – 448 с.

3.64 Петров, В. П. Структура минеральных веществ и их использование в качестве наполнителя. Наполнители полимерных материалов / В. П. Петров. – М. : МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983. – С. 139–144.

3.65 Сагалаев, Г. В. Общие технические требования к наполнителям: Наполнители полимерных материалов / Г. В. Сагалаев. – М. : МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983. – С. 57–64.

3.66 Бобрышев, А. Н. Физико-механика долговечности и прочности композитных материалов / А. Н. Бобрышев [и др.] ; Мин-во обр-я и науки РФ, ГОУ ВПО «Кам. гос. инж.-экон. акад.». – М. : Academia, 2007. – 226 с.

3.67 Липатов, Ю. С. Межфазные явления в полимерах / Ю. С. Липатов. – Киев : Наукова Думка, 1980. – 260 с.

3.68 Липатов, Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1974. – 304 с.

3.69 Технология переработки полимеров. Физические и химические процессы : учеб. пособие для вузов / М. Л. Кербер [и др.] ; под ред. М. Л. Кербера. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, 2017. – 316 с.

3.70 Никулин, С. С. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков : монография / С. С. Никулин, И. Н. Пугачева, О. Н. Черных. – М. : Изд-во «Академия Естествознания», 2008. – 145 с.

3.71 Перепелкин, К. Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К. Е. Перепелкин. – СПб. : Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.

3.72 Радюк, А. Н. Получение и свойства композиционных полимерных материалов с волокнистым наполнителем / А. Н. Радюк // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования : материалы V Республик. научно-технич. конф. молод. ученых, Гомель, 12–14 ноября 2018 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2018. – С. 27–28.

3.73 Отходы для вторичного использования [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://vitcarpet.com/catalogue/othody/>. – Дата доступа: 20.06.2019.

3.74 Панкратов, М. А. Текстильные волокна : учеб. пособие / М. А. Панкратов, В. П. Гапонова. – Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.

3.75 Жмыхов, И. Н. История развития химических волокон: прошлое настоящее, будущее. К 80-летию химических волокон Беларуси / И. Н. Жмыхов, Е. А. Рогова. – Могилев : МГУП, 2010. – 157 с.

3.76 Конкин, А. А. Полиолефиновые волокна / А. А. Конкин, М. П. Зверев. – Москва : Издательство «Химия», 1966. – 280 с.

3.77 Радюк, А. Н. Композиционные материалы для обуви с использованием не утилизируемых отходов текстильной промышленности / А. Н. Радюк, А. Н. Буркин // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы : сб. материалов XXII Междунар. науч.-практ. форума SMARTEX-2019, 25–27 сентября 2019 г. / УО «ИВГПУ». – Иваново, 2019. – С. 35–39.

3.78 Зими́на, Е. Л. Подготовка текстильных отходов при производстве нетканых материалов, полученных способом мокрого прессования / Е. Л. Зими́на, А. Г. Коган, В. И. Олышанский // Вестник Витебск. гос. технолог. ун-та. – 2016. – № 2 (31). – С. 47–54.

3.79 Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М. Л. Кербер ; под ред. А. А. Берлина. – 5-е изд., испр. и доп. – СПб. : Профессия, 2018. – 640 с.

3.80 Гранулированная композиция для литья облегченных обувных подошв : патент ВУ 23349 / А. Н. Буркин, В. М. Шаповалов, С. В. Зотов, К. В. Овчинников, В. А. Гольдаде, А. Н. Радюк, Н. М. Соколова, В. Д. Борозна, Н. С. Ковальков. – Оpub. 30.08.2019.

3.81 Композиция для низа обуви с волокнистым наполнителем : патент ВУ 23548 / А. Н. Буркин, А. Н. Радюк, Н. С. Ковальков, В. М. Шаповалов, С. В. Зотов, К. В. Овчинников, А. А. Тимофеев. – Оpubл. 30.10.2021.

3.82 Зыбин, Ю. П. Технология изделий из кожи / Ю. П. Зыбин [и др.]. – М. : Легкая индустрия, 1975. – 464 с.

3.83 Шварц, А. С. Химическая технология обуви / А. С. Шварц. – М. : Легкая индустрия, 1972. – 301 с.

3.84 Суворова, А. И. Измельчение / А. И. Суворова // Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов / А. И. Суворова. – Гос. образоват. учр. высшего профессион. образования «Уральский гос. ун-т им. А.М. Горького». – Екатеринбург, 2008. – С. 38–39.

3.85 Утилизация и переработка твердых бытовых отходов : учеб. пособие / А. С. Клинов [и др.]. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 188 с.

3.86 Клинов, А. С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов : учеб. пособие / А. С. Клинов, П. С. Беляев, М. В. Соколов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.

3.87 Анализ существующих способов утилизации и переработки отходов полимеров / Э. В. Гоголь [и др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 10. – С. 163–168.

3.88 МКЮЖ.ИУР200.2200.00.00РЭ. Измельчители универсальные роторные ИУР 200, ИУР 200 В. Руководство по эксплуатации. – Введ. 12.11.10. – Гомель : РУП Специальное конструкторско-технологическое бюро «Металлополимер», 2010. – 34 с.

3.89 Бондалетова, Л. И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учеб. пособие / Л. И. Бондалетова, В. Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнич. ун-та, 2013. – 118 с.

3.90 Аверьянова, В. Перемешивающие устройства для лабораторий и производства / В. Аверьянова // Сырье и упаковка. – 2011. – № 2 (121).

3.91 ГОСТ 29329-92. Весы для статического взвешивания. Общие технические требования. – Введ. РБ 01.01.1994. – Москва : Стандартинформ, 2007. – 15 с.

3.92 Карабанов, П. С. Теория и практика совершенствования технологии прямого литья низа на обувь: монография / П. С. Карабанов, Т. А. Дмитриенко, А. В. Колесникова. – Саратов: Изд-во «Академия управления», 2016. – 206 с.

3.93 Machines. SP 45 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: – <https://www.maingroup.com/en/prodotto/sp-45/>. – Дата доступа: 10.07.2019.

3.94 Радюк, А. Н. Опыт использования отходов производства для изготовления деталей низа обуви (на примере СООО «Белвест») / А. Н. Радюк, Н. С. Ковальков // Переработка отходов текстильной и легкой промышленности: теория и практика : материалы докладов Межд. науч.-практ. конф., Витебск, 30 ноября 2016 г. / УО «ВГТУ»; ред.: Е. В. Ванкевич [и др.]. – Витебск, 2016. – С. 54–58.

3.95 Классен, П. В. Основы техники гранулирования (Процессы и аппараты химической технологии и нефтехимической технологии) / П. В. Классен, И. Г. Гришаев. – М. : Химия, 1982. – 272 с.

3.96 Клинков, А. С. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов : учеб. пособие / А. С. Клинков [и др.]. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 с.

3.97 Руководство по эксплуатации экспериментального экструдера ЭШ-80Н4. – Введ. 17.12.12. – Витебск : РИУП «Научно-технологический парк Витебского государственного технологического университета» (Государственное предприятие «НТПВГТУ»), 2012. – 38 с.

3.98 Экструдер для переработки отходов пенополиуретана : пат. ВУ 170 / А. Н. Буркин, В. В. Савицкий, К. С. Матвеев, О. В. Стайнов, А. К. Новиков. – Опубл. 30.09.2000.

3.99 Способ переработки отходов пенополиуретана : пат. ВУ 6172 / А. Н. Буркин, К. С. Матвеев. – Опубл. 30.06.04.

3.100 Буркин, А. Н. Установка для переработки отходов пенополиуретанов / А. Н. Буркин, В. К. Смелков, К. С. Матвеев // Тезисы докладов межд. науч.-технич. конф. «Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности», Москва, 19–21 апреля 2000 г. – Москва, 2000. – С. 94.

3.101 Экструдер для термомеханического рециклинга отходов интегральных полиуретанов : пат. ВУ 5320 / К. С. Матвеев, А. К. Новиков, В. В. Пятов, С. В. Бровко, А. К. Матвеев, А. Н. Голубев. – Опубл. 30.06.2009.

3.102 Ресурсосберегающие технологии производства деталей низа обуви, основанные на использовании отходов производства / А. Н. Радюк, А. Н. Буркин // Энергоресурсоэффективные экологически безопасные технологии и оборудование: сб. научн. трудов междунар. научно-технич. симпозиума «Вторые междунар. Косыгинские чтения, приуроч. к 100-летию РГУ имени А.Н. Косыгина»: Т. 1 / ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина». – Москва, 2019. – С. 36–39.

3.103 Анализ показателей качества материалов для низа обуви / А. Н. Радюк, Н. В. Цобанова // Междунар. научно-технич. конф. «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности», посвященной году науки, г. Витебск, 21–22 ноября 2017 г. / УО «ВГТУ»; ред.: Е. В. Ванкевич [и др.]. – Витебск, 2017. – С. 281–283.

3.104 ГОСТ Р 54532-2011 (ЕН 12940:2004). Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация и менеджмент отходов производства обуви. – Введ. 28.11.2011. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 8 с.

3.105 ГОСТ Р 57058-2016. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Характеристики полимерных отходов. – Введ. 01.05.2017. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 8 с.

3.106 Справочник обувщика (Проектирование обуви, материалы) / Л. П. Морозова [и др.]. – М. : Легпромиздат, 1988. – 432 с.

3.107 ГОСТ 4.387-85. Система показателей качества продукции. Материалы синтетические для низа обуви. Номенклатура показателей. – Введ. РБ 01.01.1987. – Минск : Министерство легкой промышленности СССР, 1985. – 12 с.

3.108 ГОСТ 7926-75. Резина для низа обуви. Методы испытаний. – Введен РБ 01.07.1976. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1992. – 8 с.

3.109 ГОСТ 10124-1976. Пластины и детали резиновые непористые для низа обуви. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10124-62 и ГОСТ 385-62 ; введ. РБ 01.01.77. – Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1977. – 19 с.

3.110 ГОСТ 12632-1979. Пластины и детали резиновые пористые для низа обуви. Общие технические условия. – Взамен ГОСТ 12632-67 ; введ. РБ 30.06.80. – Москва : Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. – 10 с.

3.111 ГОСТ 17311-71. Подошвы, каблуки и набойки резиновые формованные износостойчивые. Технические условия (с Изменениями

N 1, 2, 3, 4, 5, 6). – Введен 01.01.1973. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1992. – 10 с.

3.112 PD CEN ISO / TR 20880:2007. Footwear – Performance requirements for components for footwear – Outsoles. – Publication date 02.02.2007. – International Organization for Standardization, 2007. – 15 p.

3.113 ГОСТ ISO 5423-2013. Обувь литевая общего назначения из полиуретана с подкладкой и без подкладки. Технические требования. – Введен РБ 01.01.2015. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 15 с.

3.114 ГОСТ 14037-79. Обувь с текстильным верхом с резиновыми приформованными обсоюзками и подошвами. Технические условия. – Введен РБ 01.01.1981. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1999. – 6 с.

3.115 BS 5131-0:1990. Methods of test for footwear and footwear materials. General introduction. – Released 31.01.1991. – British Standards Institution, 1990. – 12 p.

3.116 ГОСТ Р 56965-2016 (ISO/TR 20880:2007). Обувь. Требования к характеристикам деталей обуви. Подошвы. – Введен 01.07.2017. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 13 с.

3.117 Буркин, А. Н. Разработка номенклатуры потребительских свойств и показателей качества товара / А. Н. Буркин, А. В. Попов // Вестник Белорусского государственного экономического университета. – 2014. – № 3. – С. 70–77.

3.118 Попов, А. В. Об установлении типовой номенклатуры показателей качества полимерных подошв / А. В. Попов // Экономический рост Республики Беларусь: глобализация, инновационность, устойчивость: материалы VI Международной научно-практической конференции, Минск, 15–16 мая 2013 г. / М-во образования Респ. Беларусь, УО «БГЭУ»; редкол. : В. Н. Шимов (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2013. – Т. 2. – С. 333–334.

3.119 Мусаев, С. С. Комплексные показатели качества полимерных композиций для низа обуви / С. С. Мусаев, Г. О. Самиева // Молодой ученый. – 2017. – № 2 (136). – С. 178–181.

3.120 Радюк, А. Н. Обоснование показателей свойств материалов для оптимизации технологического процесса переработки отходов полиуретана / А. Н. Радюк // Моделирование в технике и экономике : материалы докладов Междунар. науч.-практ. конф., Витебск, 23–24 марта 2016 г. / УО «ВГТУ»; ред. Е. В. Ванкевич. – Витебск, 2016. – С. 148–150.

3.121 ГОСТ 11358-89. Толщиномеры и стенкомеры индикаторные с ценой деления 0,01 и 0,1 мм. Технические условия. – Введ. РБ 01.01.90. – Москва : Издательство стандартов, 1989. – 7 с.

3.122 ГОСТ 267-73. Резина. Методы определения плотности. – Взамен ГОСТ 267-60 ; введ. РБ 01.01.1975. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1975. – 8 с.

3.123 ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. – Взамен ГОСТ 263-53 ; введ. РБ 01.01.1977. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1977. – 8 с.

3.124 ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. – Взамен ГОСТ 270-64 ; введ. РБ 01.01.78. – Москва : Издательство стандартов, 1982. – 9 с.

3.125 ГОСТ 426-77. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении. – Взамен ГОСТ 426-66 ; введ. РБ 01.01.78. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1992. – 8 с.

3.126 ГОСТ ISO 17707-2015. Обувь. Методы испытаний подошв. Сопротивление многократному изгибу. – Введ. РБ 01.01.17. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2017. – 12 с.

3.127 ГОСТ 427-75. Линейки измерительные металлические. Технические условия. – Взамен ГОСТ 427-56 ; введ. 01.01.1977. – Москва : Стандартиформ, 2007. – 8 с.

3.128 Радюк, А. Н. Технология получения полиуретановых композиций для низа обуви с волокнистым наполнителем / А. Н. Радюк // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молод. ученых / М-во образования Респ. Беларусь, М-во образования и науки Рос. Федерации, Белорус.-Рос. ун-т; редкол. : И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев : Белорус.-Рос. ун-т, 2018. – С. 82.

3.129 Дементьев, А. Г. Структура и свойства газонаполненных полимеров : дис. на соискание д-ра техн. наук : 05.17.06, 01.04.19 / А. Г. Дементьев. – М., 1997. – 409 с.

3.130 Лысенко, Н. В. Прогнозирование и технологические условия повышения долговечности пенополиуретана для строительных изделий : дис. на соискание канд. техн. наук : 05.23.05 / А. Г. Дементьев. – Тамбов, 2007. – 182 с.

3.131 ГОСТ Р 57800-2017. Композиты полимерные. Подготовка образцов для микроструктурных исследований. – Введ. РБ 01.06.2018. – Москва : Стандартиформ, 2017. – 7 с.

3.132 Радюк, А. Н. Пористые полимерные материалы на основе отходов обувных пенополиуретанов / А. Н. Радюк, В. Д. Борозна, А. Н. Буркин, В. М. Шаповалов, С. В. Зотов, К. В. Овчинников // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2019. – № 2(37). – С. 62–75.

3.133 Конюхов, А. Л. Руководство к использованию программного комплекса ImageJ для обработки изображений : учебно-методическое пособие / А. Л. Конюхов. – Томск : кафедра ТУ, ТУСУР, 2012. – 105 с.

3.134 Collins T. J. ImageJ for microscopy / T. J. Collins // BioTechniques. – 2007. – Vol. 43, № 1. – P. 25–30.

3.135 ГОСТ 15467-79. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения. – Введ. РБ 26.01.79. – Москва : Издательство стандартов, 1979. – 22 с.

3.136 Азгальдов, Г. Г. О квалиметрии / Г. Г. Азгальдов, Э. П. Райхман; под ред. д.э.н., проф. А. В. Гличева. – М. : Изд-во стандартов, 1973. – 172 с.

ГЛАВА 4

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ОЦЕНКА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТИ И КОНКУРЕНТОСПОСОБНОСТИ

В настоящее время переработка отходов и их использование в производстве позволяет решить многие экологические, логистические, ресурсные проблемы, является значительным резервом расширения сырьевой базы и ассортимента материалов для выпускаемой продукции, способствует получению экономического эффекта. В связи с этим рециклинг отходов рассматривается с точки зрения эколого-экономической системы (ЭЭС).

Основными составляющими ЭЭС являются «экономика – общество – окружающая среда». Окружающая нас среда (ОС) обеспечивает экономику сырьем и энергией, которые в конечном итоге возвращаются в ОС как отходы и тем самым, нарушают устойчивое развитие ЭЭС [4.1]. Для поддержания ее равновесия существует ряд факторов, для предприятия они подразделяются на экономические, экологические и социальные.

Экономические факторы включают в себя производство качественной продукции и снижение ее себестоимости, а также повышение конкурентоспособности продукции за счет экологизации производства. Экологические факторы направлены на производство по замкнутому циклу – «безотходная технология», рациональное использование первичных ресурсов благодаря вовлечению и замены их вторичными ресурсами, а также на экономию затрат предприятия на захоронение отходов и высвобождение земельных ресурсов, занятых под полигоны ТБО. Социальные факторы способствуют применению знаний о производственных мощностях и информационных технологиях для работников предприятия и потребительской удовлетворенности относительно недорогой обувью. Все это наглядно демонстрирует взаимосвязь и взаимообусловленность социальных, экологических и экономических факторов. В связи с этим использование отходов рассматривается в разрезе ЭЭС в рамках основных ее составляющих при помощи экономических инструментов и общественных изменений – важнейших элементов охраны ОС.

На современном этапе экономического развития решение задач повышения качества и конкурентоспособности продукции приобретает первостепенное значение в виду постоянного роста требований потребителей и глобализации рынка.

Согласно ИСО 9000:2015 [4.2] качество – степень, в которой совокупность собственных характеристик объекта соответствует требованиям. Данное определение сопровождается двумя примечаниями и является многоступенчатым. Примечание 1: термин «качество» может применяться совместно с прилагательными такими, как низкое, хорошее или превосходное. Примечание 2: «собственное» означает существующее в объекте.

Согласно ГОСТ 15467-79 [4.3] комплексным показателем качества продукции называется показатель качества продукции, характеризующий несколько ее свойств, а оценкой уровня качества продукции – совокупность операций, включающая выбор номенклатуры показателей качества оцениваемой продукции, определение значений этих показателей и сопоставление их с базовыми.

Как известно оценка качества продукции предполагает установление соответствия ее требованиям нормативной и технической документации, требованиям безопасности и удовлетворению желаний потребителей. В связи с вышеизложенным, в данной главе разработана методика оценки уровня качества продукции на примере композиционных материалов для подошв обуви.

В условиях высокой насыщенности товарных рынков особо остро ощущается борьба производителей за предпочтения потребителей. Большое количество товаров предлагают потребителям одинаковые или различные способы удовлетворения одной и той же потребности на равных или незначительно изменяющихся ценовых условиях. Именно поэтому оценка конкурентоспособности товара является важнейшим этапом деятельности предприятия по созданию и производству продукции, соответствующей требованиям и ожиданиям потребителей.

Конкурентоспособность товара как возможность его коммерчески выгодного сбыта на конкурентном рынке можно определить, только сравнивая товар с конкурентами-аналогами. Именно на это и направлена оценка уровня конкурентоспособности полимерных материалов для низа обуви на примере полиуретанов.

Также в главе представлены результаты прогнозирования эксплуатационных свойств подошв обуви. Прогнозирование данных свойств проводили путем выявления функциональной зависимости между условной прочностью при разрыве и сопротивлением истиранию и нахождении сопротивления истиранию по известным данным условной прочности и максимальных значений обоих показателей. На основании полученных результатов разработана математическая модель для каждой структуры подошв обуви.

4.1 SWOT-анализ вовлечения в производство вторичных ресурсов

Основным направлением государственной политики в рамках использования вторичных ресурсов является стимулирование переработки отходов производства и внедрения новых технологий по повышению экологической безопасности производства [4.4].

Вторичная переработка – это промышленная переработка с целью получения возможности повторного использования материала. Использование вторичных ресурсов в производстве представляет собой многогранную проблему для предприятия, порождающую как положительные, так и отрицательные эффекты. С одной стороны, рециклинг отходов позволяет решить многие экологические, логистические, а также ресурсные проблемы, является значительным резервом расширения сырьевой базы, экономии денежных и трудовых ресурсов, а также расширения ассортимента материалов для выпускаемой продукции. С другой же стороны, он влечет за собой снижение качества продукции, рост недоверия потребителя, увеличение отдельных видов потерь в производстве [4.5].

Среди проблем, влияющих на развитие рециклинга полимерных материалов в Республике Беларусь, также наиболее значимыми являются:

- отсутствие организационных условий и нормативно-технической базы для обеспечения требуемого качества вторичного сырья, получаемого из полимерных материалов. Так, у нас пока недостаточно развита система селективного сбора полимерных отходов, не упорядочена маркировка полимерных материалов, не развита сертификация вторичного сырья. В связи с этим поступающее на рынок вторичное сырье чаще всего не имеет каких-либо подтверждающих его качество документов, а, следовательно, может быть «замусорено» и металлическими включениями, и фрагментами других пластмассовых материалов;

- низкая рентабельность производства. На эту ситуацию главным образом влияют два существенных фактора: объективно более низкие сырьевые свойства вторичного сырья (по сравнению с первичным) и дополнительные издержки, связанные с подготовкой сырья к переработке (сбор отходов, аренда фронтального погрузчика и автотранспорта для погрузки и перевозки отходов, сортировка, очистка, дробление);

- отсутствие экономических условий, стимулирующих сбор и переработку полимеров. В Республике Беларусь около 2/3 всего объема отходов полимеров не имеют экономически обоснованных условий для переработки. Так как затраты по сбору, предварительной обработке,

транспортировке и последующей переработке отходов в условиях свободного рынка не окупаются выручкой от продажи вторичного сырья или товарной продукции, полученной в результате переработки этих отходов.

На развитие рециклинга полимерных материалов в Республике Беларусь влияют также:

- высокие цены на полимерные материалы в сочетании с быстро растущим общим спросом на высококачественные, конкурентоспособные полимерные материалы;

- наличие новых, более совершенных технологий. Сейчас можно перерабатывать практически все – есть всевозможные дробилки, моечные машины, резально-уплотнительные устройства, камеры для оптической сортировки полимерных отходов, разрабатываются и уже эксплуатируются непрерывные линии, на которых из исходных отходов (в том числе смешанных) изготавливают непосредственно качественный вторичный гранулят, по свойствам практически не уступающий первичному, и т.д.

Разделом программы «Переработка отходов продукции легкой промышленности» Государственной программы развития легкой промышленности на 2016-2020 годы с перспективой до 2025 года предусмотрено максимальное вовлечение отходов в оборот в качестве вторичного сырья, что также способствует развитию химии высокомолекулярных соединений и промышленности пластических масс.

С 28 июля 2017 года вступило в силу Постановление Совета Министров Республики Беларусь № 567 «Об утверждении Национальной стратегии по обращению с твердыми коммунальными отходами и вторичными материальными ресурсами в Республике Беларусь на период до 2035 года». Основной целью программы является рациональное использование ресурсов путем предотвращения накопления отходов и максимального вовлечения их в оборот в качестве вторичного сырья.

Реализация вовлечения отходов в производство позволит существенно увеличивать жизненный цикл полимеров, многие из которых в стране не производятся. В мире для производства пластмасс используется порядка 4 % нефтепродуктов [4.6], при этом на уровень производства оказывает огромное влияние любое изменение стоимости энергоносителей на мировом рынке, что, в свою очередь, может создать для Беларуси трудности в импорте полимерной продукции. Также требуется обеспечить адресное применение разработанных на этом пути технологий и новых материалов, в частности, в изделиях массового спроса, в том числе полностью или частично импортозамещающих.

Однако, несмотря на достаточное количество исследований в области создания экологически чистых производств, проблема утилизации

и переработки промышленных полимерных отходов остается актуальной до сих пор.

Для определения и систематизации всех этих факторов был проведен SWOT-анализ вовлечения в производство вторичных ресурсов, который сводится к заполнению матрицы, называемой «матрицы SWOT-анализа». В соответствующие ячейки матрицы необходимо занести сильные и слабые стороны предприятия, а также рыночные возможности и угрозы.

Сильные стороны предприятия – это то, в чем оно успешно, а также особенность, предоставляющая дополнительные возможности. Данная сторона проявляется в имеющемся опыте, доступе к уникальным ресурсам, наличии передовой технологии и современного оборудования, высокой квалификации персонала, высоком качестве выпускаемой продукции, известности торговой марки и т.п.

Слабые стороны предприятия – это отсутствие чего-то важного для функционирования предприятия или то, что пока не удастся достичь или получить. Эта сторона может включать в себя недостаток финансовых ресурсов, проблемы с организацией производства и распределением трудовых обязанностей и т.п.

Рыночные возможности – это благоприятные обстоятельства, которые можно использовать для получения преимущества. Примером этой стороны может быть ухудшение позиций конкурентов, резкий рост спроса, появление новых технологий производства продукции, рост уровня доходов и т.п. Следует отметить, что возможностями с точки зрения SWOT-анализа являются не все возможности, которые существуют на рынке, а только те, которые может использовать данное предприятие.

Рыночные угрозы – события, наступление которых может оказать неблагоприятное воздействие на предприятие в целом. Примеры рыночных угроз: выход на рынок новых конкурентов, рост налогов, изменение вкусов покупателей и т.п.

Методология построения матрицы первичного стратегического анализа заключается в том, что сначала весь мир делится на две части – внешнюю среду и внутреннюю среду (само предприятие), а затем события в каждой из этих частей – на благоприятные и неблагоприятные.

SWOT-анализ вовлечения в производство вторичных ресурсов рассматривается для обувной промышленности и с точки зрения достоинств и недостатков деятельности предприятия, направленной на использование и переработку отходов производства.

На основе проведенного нами SWOT-анализа были получены результаты, представленные в таблице 4.1 [4.7].

Таблица 4.1 – SWOT-анализ вовлечения в производство вторичных ресурсов

	Возможности (Opportunities)	Угрозы (Threats)
Внешняя среда	- ограниченность природных ресурсов; - наличие большого количества отходов; - повышение внимания общества к проблеме рационального использования вторичных ресурсов; - улучшение экологической обстановки в регионе; - устойчивый спрос на материалы и их высокая стоимость; - производство более конкурентоспособной продукции за счет использования отходов производства; - незначительное количество предприятий по переработке отходов ПУ и ППУ (5 объектов в Республике Беларусь); - возможность изучения практики российского и зарубежного опыта по вовлечению вторичных ресурсов в производство	- появление новых инновационных материалов; - дефицит специалистов и технологий; - скачки цен на сырье, из-за чего происходят резкие колебания в стоимости производимой продукции; - недоверие потребителя; - несовершенное законодательство в сфере обращения с отходами; - отсутствие организационных условий и нормативно-технической базы для обеспечения требуемого качества вторичного сырья; - низкая степень вовлечения отходов производства в материальную сферу производства и слабое развитие переработки отходов в регионе; - низкая привлекательность сферы обращения с отходами для бизнеса; - ужесточение экологической политики
	Сильные стороны (Преимущества) (Strengths)	Слабые стороны (Недостатки) (Weakness)
Внутренняя среда	- наличие производственных мощностей и длительный срок работы предприятия; - экономия на закупках первичных материалов и сырья (импортозамещение); - логистические преимущества (экономия на транспортных издержках); - высокий уровень решения экологических проблем; - увеличение объемов производства продукции; - применение передовых технологий сбора и переработки отходов; - использование современных информационных технологий; - извлечение сопутствующего сырья, идущего на импорт (например, изоцианаты и полиолы); - уменьшение налоговых выплат за выбросы загрязняющих веществ в окружающую среду и платы за размещение отходов	- низкая рентабельность производства; - высокие затраты на сортировку и переработку (это необходимо при захоронении, передаче и обезвреживании отходов – обязательное требование для всех предприятий, которое уже выполняется); - снижение качества продукции (при отработке и соблюдении рецептурно-технологических параметров наблюдаться не будет); - отсутствие точных сведений о составе отходов; - зависимость от поставок вторичного сырья со стороны (только при нехватке образующегося количества отходов, что является маловероятным); - вредное воздействие используемых технологий на окружающую среду; - неэффективная система учета образования, использования и утилизации отходов

Источник: собственная разработка

На основе проведенного SWOT-анализа можно выделить основные механизмы, нуждающиеся в совершенствовании:

1. Правовые. Данные механизмы касаются:

- введения запрета на размещение на полигонах отходов, подлежащих переработке в конкретном регионе и плату за их прием на переработку;

- принятия НПА, регламентирующих порядок и правила обращения с отходами производства, в том числе определение способов хранения, обезвреживания, размещения, переработки и утилизации;

- принятия НПА, регламентирующих рынок отходов;

- разработки НПА, определяющих порядок обращения с отдельными видами отходов.

2. Организационные механизмы связаны с усилением государственного и общественного экологического контроля за соблюдением установленных требований и правил в области обращения с отходами производства.

3. Научно-методические механизмы включают:

- разработку методов эффективного и доступного мониторинга отходов производства;

- внедрение ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий переработки отходов производства.

4. Экономические механизмы состоят в:

- стимулировании деятельности по сбору, сортировке и использованию отходов в качестве вторичного сырья;

- предоставлении предприятиям льгот по оплате экологических платежей, при условии, что они будут направлены на создание производства по переработке отходов;

- создании условий для привлечения в сферу обращения с отходами производства малого и среднего бизнеса, международных фондов и других внебюджетных источников финансирования деятельности в сфере обращения с отходами производства.

5. Социальные механизмы направлены на разработку и реализацию программ повышения экологической культуры населения.

6. Информационные механизмы способствуют повышению уровня информированности и заинтересованности различных целевых аудиторий.

Совершенствование и разработка данных механизмов необходимы в целях снижения воздействия угроз с внешней стороны. С точки зрения внутренней среды (предприятия) основными направлениями, способствующими повышению эффективности использования отходов, являются: производство из отходов новых материалов для нужд предприятия или по заказу других предприятий, а также модификация свойств полимерных композиций при переработке.

4.2 Определение ресурса подошв

Известно, что при эксплуатации обуви контакт ее с опорной поверхностью, другими предметами и ногами человека носит постоянный характер. В результате поверхность трущихся деталей разрушается, изнашивается [4.8–4.11]. Наиболее существенен этот износ для подошв и каблуков. Степень и характер износа зависят от вида контактирующих материалов, прилагаемых усилий, особенностей поверхности, скорости приложения усилий, атмосферных условий [4.12].

Износ полимерных подошвенных материалов рассматривался и изучался в свое время на примере подошвенных резин. Так установлено, что изнашивание подошвенных резин под влиянием трения весьма специфично и зависит от ряда факторов.

Трение резины, согласно А.А. Авилову, Г.М. Бартеневу, И.В. Крагельскому и других [4.8, 4.9], является результатом молекулярного сцепления контактирующих поверхностей, внедрения неровностей одной поверхности в другую и механического зацепления этих неровностей.

В современных условиях разработка новых материалов сопряжена с использованием самых передовых технологий, в соответствии с рекомендациями науки. При этом еще на этапе проектирования учитывается целый перечень требований разрабатываемого изделия, а прогнозирование величины отдельных показателей на начальном этапе разработки производится путем математического моделирования с применением соответствующих методик. Прогнозирование ресурса (долговечности) потребительских товаров не является исключением. Для изделий легкой промышленности срок службы можно получить методом опытной носки изделия или с помощью ускоренных методов.

Однако помимо долговечности немаловажным является и сохраняемость, которая характеризуется способностью конструкции сохранять не только первоначальную форму, а также фактуру лицевой поверхности материалов и физико-механические свойства.

В связи с вышесказанным, в данном подразделе рассматривается возможность прогнозирования срока службы (ресурса) методом опытной носки и расчетным путем, а также анализируется сохраняемость изделия и его свойств в процессе естественного хранения.

4.2.1 Определение срока службы обуви на подошве из вторичного композиционного материала на основе отходов ИК с ПВХ покрытием

Важным критерием оценки качества изделия является стабильность его свойств в процессе эксплуатации. При значительном числе показателей и лабораторных методов испытаний не всегда возможно получить исчерпывающую характеристику эксплуатационных свойств обуви, изготовленной с использованием новых материалов. Для этого используют метод испытания обуви в экспериментальной носке с последующим определением таких показателей, как средний срок фактической носки партии обуви, количество пар дефектной обуви в процентах, средний срок службы экспериментальной детали или элемента [4.13].

Для оценки свойств получаемых вторичных композиционных материалов в процессе эксплуатации было предложено использовать метод экспериментальной носки. Чтобы уменьшить влияние условий носки и индивидуальных особенностей носчиков на результаты, при испытании применяют метод так называемых коррелятивно связанных пар: одна полупара обуви содержит испытываемую деталь или элемент, вторая является контрольной и изготавливается без экспериментальных материалов и элементов. С учетом этого, в реальных условиях производства на ОАО «Красный Октябрь» была изготовлена обувь с подошвой из композиционного материала и широко применяемого на практике материала – кожволонна.

Средний срок фактической носки рассчитывали, используя способ моментов [4.13]. При этом срок носки партии обуви разбивали на равные интервалы (не менее 10) и указывали число пар обуви f , соответствующее каждому интервалу. Затем находили условные значения интервалов: примерно среднее значение интервала A принимали за начало отсчета (нуль), а интервалы, расположенные вверх и вниз от нуля, представляют собой ряд чисел X , последовательно увеличивающихся на единицу соответственно со знаком плюс или минус. Затем находили произведение fX и сумму fX (табл. 4.2).

Средний срок фактической носки партии обуви вычисляли по формуле:

$$M_{cp} = A + dm, \quad (4.1)$$

где d – размер интервала, дни;

m – момент, равный алгебраической сумме произведений, деленной на количество пар обуви, вошедших в обработку; $m = \sum fX / n$;

n – количество пар обуви в партии.

Таблица 4.2 – Расчет среднего фактического срока носки обуви способом моментов

Интервал фактической носки, дни	Количество пар обуви f, имеющих фактический срок носки в указанном интервале	Условное значение интервала X	Произведение fX
0-20	0	-2	0
20-40	0	-1	0
40-60	2	0	0
60-80	4	+1	+4
80-100	3	+2	+6
100-120	1	+3	+3
Итого	10		

В нашем случае средний срок фактической носки обуви равен:

$$M_{cp} = 50 + 20 \cdot 1,3 = 76 \text{ дней.}$$

Количество пар дефектных деталей, в процентах, рассчитывали как отношение в процентах числа полупар с дефектом к числу пар испытуемой обуви (раздельно для экспериментальных и контрольных полупар). Кинетика износа экспериментальной и контрольной подошвы приведена в таблицах 4.3 и 4.4.

Таблица 4.3 – Кинетика развития износа экспериментальной подошвы

Интервал, дни фактической носки	Количество осмотренных пар обуви	Количество дефектных полупар	Количество дефектных полупар, %	Процент дефектных полупар, в единицах $\Phi(t)$
0-20	10	0	0	0
20-40	10	0	0	0
40-60	10	0	0	0
60-80	10	1	10	-0,8
80-100	9	2	22,2	-0,56
100-120	7	2	28,6	-0,43

Таблица 4.4 – Кинетика развития износа контрольной подошвы

Интервал, дни фактической носки	Количество осмотренных пар обуви	Количество дефектных полупар	Количество дефектных полупар, %	Процент дефектных полупар, в единицах $\Phi(t)$
0-20	10	0	0	0
20-40	10	0	0	0
40-60	10	0	0	0
60-80	10	0	0	0
80-100	10	2	20	-0,6
100-120	8	2	25	-0,5

Средний срок службы экспериментальных деталей и элементов обуви является наиболее важным показателем при проведении испытаний. Его выражают в днях фактической носки до появления изучаемого дефекта в 50 % обуви. Расчет среднего срока службы основан на использовании свойств нормального распределения, к которому близки распределения, характеризующие развитие дефектов обуви в период носки. По экспериментальным данным, характеризующим развитие дефекта экспериментальной детали или элемента, строят интегральную (суммарную) кривую распределения – огиву: по оси абсцисс кривой откладывают дни фактической носки, по оси ординат – число полупар с дефектами изучаемой детали в процентах. Пользуясь этой кривой, устанавливают значение абсциссы, соответствующее появлению дефекта в 50 % обуви (отмеченному по оси ординат), которое и представляет собой средний срок службы до появления дефекта изучаемой детали.

Однако на практике экспериментальная носка не доводится до появления порока во всех полупарах обуви (для этого требуется продолжительное время). Экспериментальную носку обычно заканчивают, когда порок проявляется в 25–30 % обуви, а средний срок службы рассчитывают графоаналитическим методом на основе так называемой усеченной кривой распределения. Выявляют кинетику появления дефектных полупар [4.13].

Весь период наблюдения за партией обуви разбивали на интервалы и в каждом интервале устанавливали количество осмотренных пар обуви, количество дефектных полупар, количество дефектных полупар в процентах, процент дефектных полупар, переведенных в значения нормативного аргумента t , представляющего собой процент дефектных полупар обуви, выраженный в единицах по таблице значений $\Phi(t)$ (табл. 4.3). С использованием значения t построили диаграмму x_t (рис. 4.1). Затем проводили линию, параллельную оси абсцисс и проходящую через нулевое значение t . На оси абсцисс фиксировали точку i – начало появления дефектов. Затем, пользуясь методом выравнивания, провели уравнивающую прямую, проходящую через точку на оси абсцисс и расположенную под таким углом к оси x , чтобы ранее нанесенные эмпирические точки размещались по обе стороны от этой прямой и расстояния между ними уравнивались. Средний срок службы экспериментальной подошвы определяется значением абсциссы, соответствующей точке пересечения, выравнивающей прямой с прямой, проведенной из нулевого значения t параллельно оси абсцисс.

Согласно рисунку 4.1 средний срок службы подошвы из вторичного композиционного материала составил 165 дней.

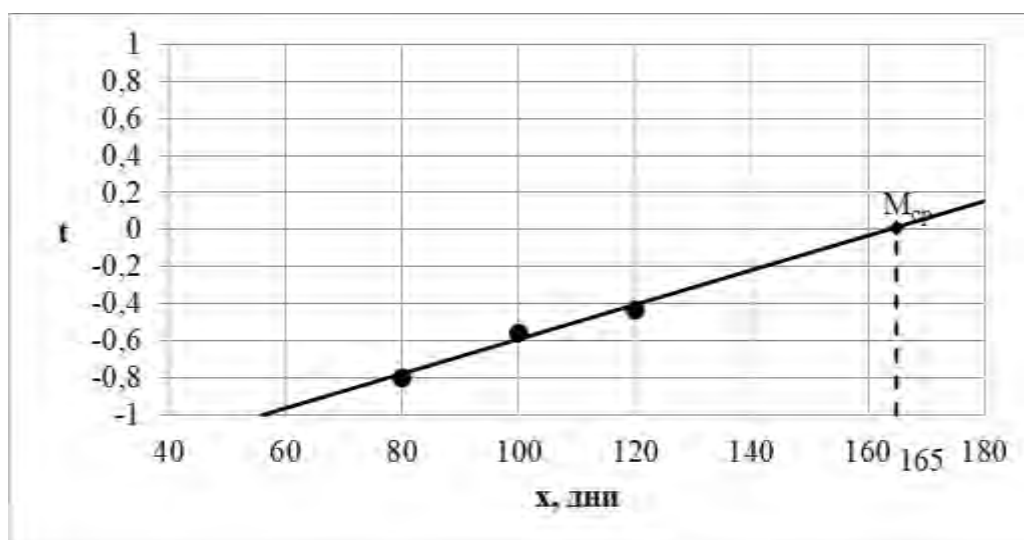


Рисунок 4.1 – Диаграмма xt для нахождения графоаналитическим методом срока службы подошвы из вторичного композиционного материала

Экспериментальную партию обуви подвергали исследованию для определения следующих показателей: гибкость; масса; уровень напряженности электростатического поля; прочность крепления подошвы. Все испытания проводили по стандартным методикам. Результаты исследований приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Результаты испытаний обуви

Показатель	Полупара на подошве из кожволлона		Полупара на подошве из вторичного композиционного материала		Нормируемые значения показателей
	до экспериментальной носки	после экспериментальной носки	до экспериментальной носки	после экспериментальной носки	
m , г	259	255	258	254	–
Γ , Н	19	14	18	12	не более 70 [4.14]
УН, кВ/м	2,0	2,1	1,9	2,1	не более 15 [4.15]
Пр, Н/см	47	–	49	–	не менее 46 [4.16]

m – масса, г; Γ – гибкость, Н; УН – уровень напряженности электростатического поля, кВ/м; Пр – прочность крепления подошвы на 1 см ширины затяжной кромки, Н/см

Исследование прочности крепления подошв после экспериментальной носки не проводились, так как на сегодняшний день не суще-

ствуется ТНПА на методы определения данного показателя после эксплуатации обуви.

По результатам, представленным в таблице 4.5, следует, что обувь, изготовленная на подошве из вторичного композиционного материала, по исследуемым показателям не уступает обуви на подошве из кожволлона [4.17, 4.18].

На рисунке 4.2 представлены фотографии композиционных материалов, рекомендуемых в обувной промышленности в качестве деталей низа обуви. При использовании отходов искусственных кож различных цветовых решений можно получить подошвенные материалы аналогичной расцветки и тем самым расширить ассортимент материалов, применяемых для производства детской обуви.



слева – непористая резина, по центру – кожволлон, справа – вторичный композиционный материал

а)



детали обуви из вторичных композиционных материалов

б)

Рисунок 4.2 – Фотографии вторичных композиционных материалов, рекомендуемых в качестве деталей низа обуви

4.2.2 Определение срока службы подошв обуви из отходов пенополиуретанов расчетным путем

Для определения срока службы необходимо определить показатель надежности, выход за пределы допустимых значений которого можно использовать для расчета в качестве проявления отказа. Определение диапазона распределения ресурса ($T_{\min} \div T_{\max}$) помогает прогнозировать наиболее вероятный срок эксплуатации.

С учетом проведенных исследований в качестве показателя надежности следует взять такой показатель, как износостойкость, так как было выявлено, что данный показатель является одним из основных эксплуатационных показателей для полимерных материалов для низа обуви.

В настоящей работе было определено сопротивление истиранию монолитных, пористых и волокнисто-наполненных образцов подошв, которое определяется по ГОСТ 426-77 [4.19] и выражается в Дж/мм³, в то время как износостойкость выражается в дни/мм и определяется по условиям опытной носки.

Основываясь на первом дополнительном положении к основным теоремам подобия и первому условию подобия [4.20], а также теореме подобия многоугольников, можно сделать вывод о том, что многоугольники подобны, если их можно разбить на одинаковое число подобных треугольников, расположенных в одном и том же порядке и критерии для каждого многоугольника близки между собой. В связи с этим установлено, что если найти аналоги полученных нами образцов подошв с известными данными износостойкости, то можно применить эти данные в определенном отношении к расчету ресурса.

Из анализа данных показателей физико-механических и эксплуатационных свойств подошв видно, что по большинству показателей они сравнимы с резинами определенных структур и марок, так монолитные подошвы соответствуют непористым резинам марки «В», пористые подошвы соответствуют пористым резинам марки «В», а волокнисто-наполненные – кожеподобным резинам марки «Кожволон». В связи с этим в подразделе 3.3.1 представлены показатели свойств наилучших образцов подошв, взятых для дальнейшего анализа и расчета их надежности (ресурса эксплуатации). Полученные результаты оценки позволили сделать следующие выводы:

- «многоугольники качества» можно разбить на одинаковое количество треугольников, используемых для расчета интегрального показателя качества;

- пористый образец подошвы по свойствам почти не отличается от пористой резины марки «В», монолитный и волокнисто-наполненные

образцы подошвы отличаются от аналогичных им материалов на 24,6 % и 15,0 % соответственно, что позволяет судить о схожести свойств.

По данным Н.Д. Закатовой, исходя из подобия материалов, расчетным путем были получены данные износостойкости подошв обуви, составляющие:

- для монолитного образца подошвы 85 дня/мм;
- для пористого образца подошвы 36 дней/мм;
- для волокнисто-наполненного образца подошвы 94 дня/мм.

Закон распределения ресурса подошв обуви определяется выражением (4.2):

$$R(T) = 1 - \Phi \left(\frac{\frac{H}{v_c} - T}{V \cdot T} \right), \quad (4.2)$$

где $R(T)$ – вероятность безотказной работы подошв обуви;

Φ – функция плотности стандартного нормального распределения;

H – предельно допустимый износ;

v_c – средняя скорость изнашивания;

H / v_c – средний ресурс T_{cp} подошв, дни;

T – минимальное или максимальное значение ресурса, дни;

V – коэффициент вариации скорости изнашивания.

Предельный износ подошвы принимается равным ее толщине, т.е. для монолитной подошвы обуви – 3,9 мм, пористой – 3,7 мм, волокнисто-наполненной – 4,1 мм.

Средняя скорость изнашивания подошвы обуви определяется путем деления 1 мм на количество дней и составляет:

- для монолитной подошвы обуви: $v_c = \frac{1}{85} = 0,012$;
- для пористой подошвы обуви: $v_c = \frac{1}{36} = 0,028$;
- для волокнисто-наполненной подошвы обуви: $v_c = \frac{1}{94} = 0,011$.

Средний ресурс подошвы вычисляют по формуле (4.3):

$$T_{cp} = \frac{H}{v_c}. \quad (4.3)$$

Рассчитав средний ресурс подошвы по указанной формуле, получают определенное количество дней: для монолитной – 332 дня, для пористой – 134 дня, для волокнисто-наполненной – 385 дней.

Коэффициент вариации скорости изнашивания подошвы определяется по формуле (4.4)

$$V = \frac{\sigma_v}{v_c}. \quad (4.4)$$

Среднеквадратическое отклонение скорости изнашивания подошвы обуви составляет: для монолитной – 0,0009, для пористой – 0,003, для волокнисто-наполненной – 0,0006.

Рассчитав коэффициент вариации скорости изнашивания подошвы по указанной формуле, получают значения: для монолитной – 0,0765, для пористой – 0,1088, для волокнисто-наполненной – 0,05628.

Далее рассчитывались минимальное или максимальное значение ресурса. Минимальное значение ресурса подошвы находится из следующего равенства (4.5)

$$0,025 = 1 - \Phi' \left(\frac{T_{cp} - T_{min}}{V_y \cdot T_{min}} \right), \quad (4.5)$$

а максимальное значение из равенства, представленного ниже (4.6)

$$0,975 = 1 - \Phi' \left(\frac{T_{cp} - T_{max}}{V_y \cdot T_{max}} \right). \quad (4.6)$$

По значениям нормальной функции распределения находят для первого случая x и T_{min} и для второго случая x и T_{max} .

Результаты расчетов представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Данные для расчета ресурса подошв обуви

Показатель	М	П	В-Н
v_c	0,012	0,028	0,011
σ_v	0,0009	0,003	0,0006
Н	3,9	3,7	4,1
V	0,0765	0,1088	0,05628
T_{cp}	332	134	385
$T_{мин}$	289	114	346
$T_{макс}$	391	175	432

С доверительной вероятностью 0,95 ресурс подошв обуви находится в диапазоне ($T_{min} \div T_{max}$) и составляет: для $T^M = 289\text{--}391$ дней, $T^П = 114\text{--}175$ дней, $T^{В-Н} = 346\text{--}432$ дня. При этом сравнительная оценка свойств подошв с близкими по свойствам подошвенными материалами составила 1,25 для монолитных подошв, 1,01 – для пористых и 1,15 – для волокнисто-наполненных, что коррелирует с ресурсом.

4.2.3 Оценка свойств подошв из отходов пенополиуретанов при хранении в естественных климатических условиях

Возрастающее применение полимерных композиционных материалов в легкой промышленности, необходимость оптимизации их свойств выдвигает задачу долгосрочного прогнозирования сроков технической пригодности изделий из них.

Одним из вариантов прогнозирования для полимерных материалов является прогнозирование поведения полимеров, подверженных действию различных факторов старения, в том числе и при хранении обуви между сезонами носки.

Согласно ГОСТ 9.710-84 «Единая система защиты от коррозии и старения. Старение полимерных материалов. Термины и определения» [4.21] прогноз старения полимерного материала – научно обоснованное заключение о предполагаемом состоянии полимерного материала после заданной продолжительности старения в заданных условиях. Прогнозирование изменения показателя свойства полимерного материала – определение изменения показателя свойства полимерного материала в заданных условиях после заданной продолжительности старения на основании предварительно проведенных испытаний.

При проведении испытания на старение образцы подошв из отходов ППУ находились в помещении лаборатории при нормальных условиях окружающей среды и не испытывали на себе воздействий, которым подвергаются материалы для низа обуви в процессе сезонной носки обуви.

Процесс старения изучался при естественных условиях хранения в недеформируемом состоянии материалов и подошв с момента их производства и через 1,5 года [4.22]. Данный период выбран исходя из того, что ресурс подошвы обычно составляет 2 года. При этом в зависимости от сезона потребитель носит обувь от 3 до 6 месяцев (период эксплуатации), а все остальное время занимает непосредственное хранение. Временной отрезок в 1,5 года соответствует максимальному двойному периоду хранения обуви.

Любой процесс старения характеризуется показателем, называемым коэффициентом старения, т.е. относительным изменением значения показателя свойства материала, соответствующим заданной продолжительности старения.

Значение изменения показателя (S) (за исключением твердости) в процентах вычисляют по формуле (4.7) [4.23]

$$S = \frac{A_1 - A_0}{A_0} \cdot 100, \quad (4.7)$$

где A_0 – значение показателя до старения;
 A_1 – значение показателя после старения.

Изменение твердости (H) вычисляют по формуле (4.8)

$$H = H_1 - H_0, \quad (4.8)$$

где H_0 – твердость до старения;
 H_1 – твердость после старения.

Диапазон значений исследуемых показателей свойств образцов подошв представлен в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Свойства подошв из отходов ППУ

Показатели	М		П		В-Н	
	до	после	до	после	до	после
ρ , г/см ³	1,2	1,15	0,85	0,80	1,03	1,02
H , усл. ед.	78	81	65	65	83	86
f_p , МПа	6,1	5,6	3,0	3,5	5,7	5,5
ε_p , %	280	210	145	140	205	150
Θ , %	18	17	15	11	19	14
β , Дж/мм ³	7,5	6,8	3,5	3,2	6,8	5,5
N , тыс. циклов	50	45	50	40	30	30

Значения показателей старения (коэффициенты) для подошв обуви представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Показатели старения (коэффициенты) подошв из отходов ППУ

Показатели	М	П	В-Н
ПС по ρ , %	-4,2	-5,9	-1,0
ПС по H , усл. ед.	3,0	0,0	3,0
ПС по f_p , %	-8,2	16,7	-3,5
ПС по ε_p , %	-25,0	-3,4	-26,8
ПС по Θ , %	-5,6	-26,7	-26,3
ПС по β , %	-9,3	-8,6	-19,1
ПС по N , %	-10,0	-20,0	0,0

ПС – показатель старения

Анализ данных таблиц 4.7 и 4.8 показал, что исследование подошв обуви на старение при хранении в естественных климатических условиях вызвало несущественное изменение твердости у всех образцов, при этом пористый образец показал иную динамику изменения твердости. Также произошли изменения в упруго-прочностных характеристиках. После хранения прочность пористого образца возрастает, относительное удлинение уменьшается. Прочность волокнистого образца

изменяется незначительно, а значение прочности монолитного образца уменьшается на 8,2 %. Относительное удлинение при разрыве для волокнистого образца характеризуется значительным снижением показателя на 26, %, наименьшее снижение характерно для пористого образца – на 3,4 %.

В результате старения изменяются не только физико-механические, но и эксплуатационные свойства. Процессы старения в естественных климатических условиях соответствуют определенным физико-химическим изменениям в полимерной матрице, проявляющимся в снижении сопротивления истиранию для монолитного образца на 9,3 %, пористого – 8,6 % и волокнисто-наполненного – на 19,1 %. Сопротивление многократному изгибу снижается для монолитного образца на 10 %, пористого – на 20 %, для волокнисто-наполненного значение остается на том же уровне.

Отмеченное выше свидетельствует о том, что деструктивные процессы старения для полиуретана за 1,5 года значительно изменяют физико-механические и эксплуатационные свойства подошв, и соответственно уменьшают продолжительность их эксплуатации. При этом результаты исследования старения в естественных климатических условиях позволяют более точно и адекватно прогнозировать поведение материалов в процессе эксплуатации.

Применение полимерного материала в различных условиях эксплуатации (под действием различных факторов внешней среды) зависит от его способности сохранять свои эксплуатационные свойства, т.е. от его долговечности. Под долговечностью понимается экономически целесообразная продолжительность эксплуатации материала без потери его работоспособности. Старение, вызывающее необратимое изменение структуры и физико-механических свойств материалов, оказывает непосредственное влияние на их срок службы, т.е. на их долговечность.

Существует ряд методов прогнозирования изменения свойств полимерных материалов при старении. Один из методов прогнозирования сроков эксплуатации и хранения состоит в том, что он учитывает аналогии между составом и свойствами исследуемого материала и материала, поведение и долговечность которого в определенных условиях эксплуатации уже известны. При этом необходимо, чтобы число и интенсивность внешних факторов как можно точно совпадали с «эталонным материалом». Данный метод был взят за основу для прогнозирования сроков эксплуатации и хранения. В качестве «эталонного материала» выступали соответствующие материалы, традиционно применяемые для материалов низа обуви: монолитная резина, кожволон, пористая резина. Для этого проводилась оценка уровня качества полученных материалов с «эталонными» путем сравнения полученных значений показателей физико-механических и эксплуатационных свойств в процессе старения

в естественных климатических условиях с нормируемыми значениями. Свойства исследуемых материалов после старения и нормируемые значения «эталонов» представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Свойства исследуемых материалов после старения и нормируемые значения «эталонов»

Показатели	1*	М после	2*	П после	3*	В-Н после
ρ , г/см ³	1,1-1,3	1,15	0,8-1,0	0,80	1,0-1,1	1,02
H, усл. ед.	75-85	81	50-75	65	80-95	86
f_p , МПа	не <4,5	5,6	не <2,5	3,5	не <5,0	5,5
ε_p , %	не <160	210	не <170	140	не <180	150
Θ , %	не >20	17	не >24	11	не >20	14
β , Дж/мм ³	не <2,5	6,8	не <2,5	3,2	не <2,5	5,5
N, тыс. циклов	не <30	45	не <30	40	не <20	30

1* – монолитная резина – «эталон», 2* – пористая резина – «эталон», 3* – кожволон – «эталон»

Анализ данных таблицы 4.9 показал, что значения показателей физико-механических и эксплуатационных свойств материалов в процессе естественного климатического старения по большинству показателей превосходят нормируемые значения для подобных материалов. Плотность и твердость образцов исследуемых материалов находится в рамках значений монолитной резины, кожволон и пористой резины. После хранения прочность исследуемых материалов превышает нормируемые значения, наименьшее превышение характерно для волокнистого материала – на 11 %. Относительное удлинение при разрыве для волокнистого и пористого материала по сравнению с нормируемыми ниже на 16,7 % и 17,7 % соответственно, исключением является монолитный материал – относительное удлинение превышает нормируемое на 31,3 %. Относительное остаточное удлинение находится в рамках нормируемых значений. Сопротивление истиранию исследуемых материалов превышает нормируемые значения, наименьшее превышение характерно для пористого материала – на 28,0 %.

На основе данных, приведенных в таблице 4.9, рассчитывалось отношение каждого показателя исследуемых материалов к значениям «эталона», эталон принимался за 100 %. Для комплексной оценки качества материалов использовали «многоугольник качества», для наглядного представления которого данные отображаются в виде лепестковой диаграммы. Площадь такого многоугольника выступает интегральной характеристикой качества материала. Комплексный показатель качества рассчитывается как отношение фактической площади поверхности соответствующей лепестковой диаграммы к площади поверхности лепестковой диаграммы, принятой за «эталон». На рисунке 4.3 приведена лепестковая диаграмма относительных показателей для подошв и «эталонов», построенная с использованием пакета Microsoft Office Excel.



Рисунок 4.3 – Диаграмма относительных показателей для подошв и «эталонов»

На диаграмме «эталон» приведен один раз, так как комплексный показатель качества для каждого из «эталонов» составляет 100 %.

Вычисленные значения площадей многоугольников и показателя качества приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Значения интегральных показателей оценки качества

Показатель	М	П	В-Н	эталон
Площадь лепестковой диаграммы	52735,6	33995,9	42414,4	27364,1
Показатель качества, %	192,7	124,2	155,0	100,0

Полученные значения показателя качества для полимерных материалов варьируют от 124,2 % до 192,7 %. При этом следует отметить, что нормируемых значений для материалов низа обуви в процессе естественного климатического хранения нет ни в одном ТНПА. Поэтому если по большинству показателей значения свойств материалов в процессе старения превосходят или находятся в рамках нормируемых значений эталонных материалов – монолитной резины, кожволонa и пористой резины, то они могут использоваться для производства материалов низа обуви как альтернативная замена традиционно применяемым материалам и при этом не уступать им по свойствам.

4.3 Комплексная оценка качества подошв на основе отходов производства

Качество продукции – это совокупность свойств продукции, обуславливающих ее пригодность удовлетворять определенные потребности в соответствии с ее назначением [4.3]. Показатель качества продукции – количественная характеристика свойств продукции, входящих в состав ее качества, рассматривая применительно к определенным условиям ее эксплуатации или потребления [4.3]. Иными словами, показатель качества материала – свойство, к которому предъявлены обоснованные нормативные требования и которое используется при оценке качества. При условии, что численное значение показателей качества увеличивается с повышением качества материала, показатели называют позитивными, если уменьшается – негативными.

Для определения наилучших образцов целесообразно рассматривать не единичные показатели, а рассмотреть образцы в комплексе всех рассмотренных выше показателей, перечисленных и описанных в подразделе 3.1.

Комплексная оценка – оценка, когда в одном показателе объединяют комплекс основных, наиболее значимых свойств материала [4.24]. Ее применяют в том случае, когда производится сравнительная оценка качества нескольких материалов.

Физический смысл комплексной оценки заключается в том, что она является количественным выражением степени приближения к некоторому эталону.

Преимущество комплексной оценки состоит в получении одной числовой итоговой оценки, а недостаток в том, что она не дает полного представления об отдельных свойствах, знание которых необходимо, например, для рационального использования материала по назначению [4.24, 4.25].

Важное значение использования в промышленности комплексных показателей качества продукции показывается в работе Грюнера В.С., написанной в начале 30-х годов 20 века. Однако до сих пор ведутся дискуссии по правомерности/неправомерности использования комплексных показателей качества. Основные положения по данному вопросу отражены в работе [4.26]. Также в работе отражено описание метода оценки уровня качества, характеристика применяемых видов оценки и результаты оценки качества композиционных материалов для подошв обуви с волокнистыми наполнителями.

Используемый метод сводится к семи основным этапам, представленным в таблице 4.11 согласно работам [4.24, 4.27–4.30].

Таблица 4.11 – Методика оценки качества

Этап	Характеристика этапа	Реализация этапа
Выбор номенклатуры показателей качества для расчета с учетом ее особенностей (значимости)	Необходимо использовать минимальный перечень показателей, достаточно полно характеризующий качество материала [4.31]	В разделе 3.1 выделен набор показателей для оценки физико-механических и эксплуатационных показателей свойств
Определение характеристик показателей качества	Все показатели качества подразделяются на 2 группы: позитивные и негативные	Негативный показатель: относительное остаточное удлинение
Назначение приоритетов для показателей качества с помощью весовых показателей	Сумма всех коэффициентов весомости должна быть равна 1	На основе работ [4.32, 4.33], рассчитывались коэффициенты весомости
Выбор методов оценки качества	Виды оценок: средняя арифметическая, геометрическая, гармоническая комплексная оценка. Методы оценки: ранжирование, балловая оценка, при помощи индексов качества и по показателям желательности	
Выбор базовых значений показателей качества	Необходимо принять за основу конкретное значение при сравнительной оценке	В качестве базовых значений были приняты нормируемые значения ТНПА
Определение фактических значений показателей качества	Осуществляется по методикам, прописанным в соответствующих ТНПА на методы испытаний	В разделе 3.3 были определены показатели свойств подошв
Сопоставление фактических значений показателей качества с базовыми	—	Осуществляется при использовании конкретного метода оценки

Необходимо отметить, что рассмотренный метод оценки качества является трудоемким и требует автоматизации. В связи с этим разработка технологии автоматизированного расчета комплексной оценки является актуальной.

На рисунке 4.4 представлена обобщенная блок-схема алгоритма расчета качества в автоматизированной программе. Блок-схема отражает основные моменты ввода, проверки заданных условий и критерий подсчета значений по каждому показателю, по каждому методу и виду оценки, а также комплексную оценку.

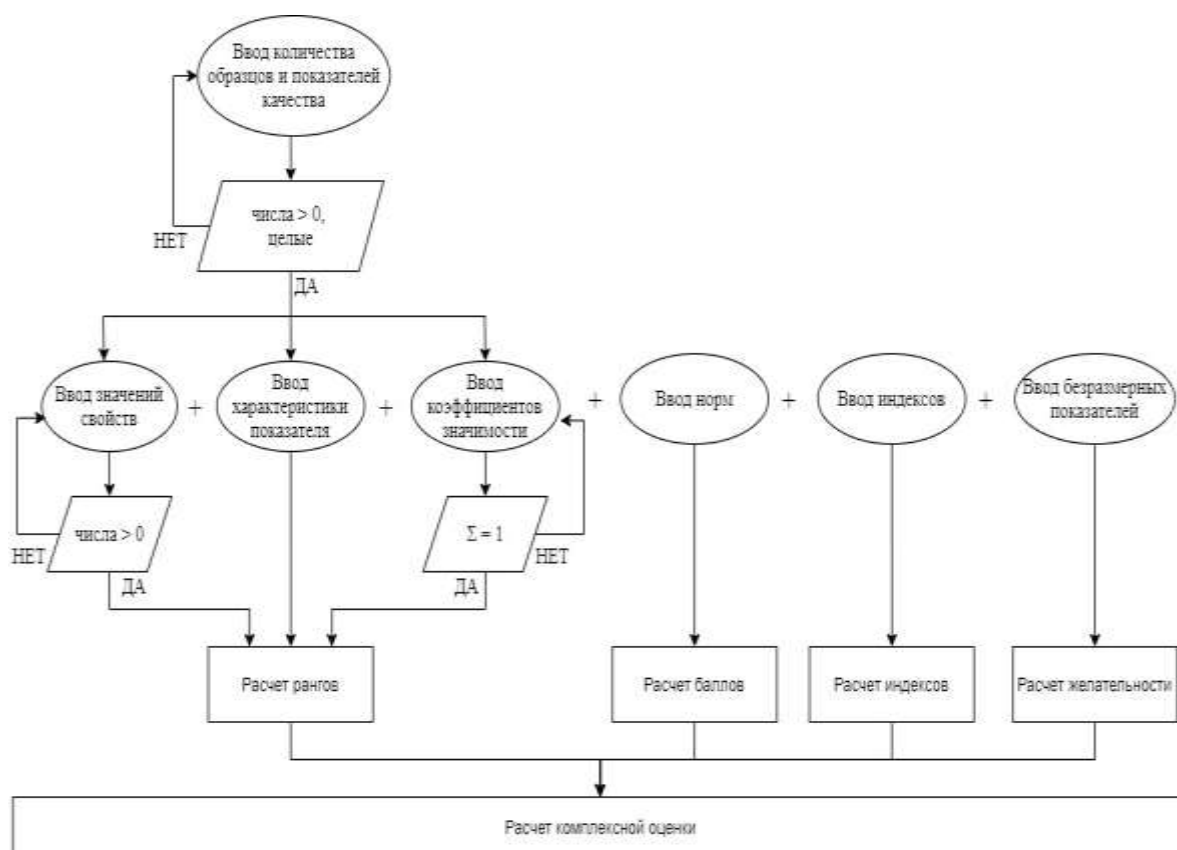


Рисунок 4.4 – Обобщенная блок-схема алгоритма расчета качества

Для разработки программы для расчета комплексной оценки качества использовалась платформа Java, среда разработки Eclipse. В настоящее время язык Java является одним из самых востребованных языков на данный момент согласно рейтингу TIOBE [4.34]. Java является основой практически для всех типов сетевых приложений и всеобщим стандартом для разработки и распространения встроенных и мобильных приложений, игр, веб-контента и корпоративного программного обеспечения.

Разработка интерфейса программы выполнялась с помощью конструктора форм. Чтобы программа выполнялась, исходные тексты переводятся на машинный язык. Это делает компилятор, который тоже входит в систему программирования. Интерфейс программы реализуется посредством JavaFXSceneBuilder 2.0 и представлен на рисунке 4.5. Подробное описание разработки программы для расчета комплексной оценки качества представлено в работе [4.35]. Программа позволяет произвести расчет комплексной оценки качества образцов материалов по различным видам оценки и на основе всех свойств материалов и дифференциальных оценок выявить наилучший образец.

Номер образца	Натуральные показатели качества				
	x1	x2	x3	x4	x5
1					
2					
3					
4					
5					
Характеристика показателя					
Коэффициенты значимости (y)					

Рисунок 4.5 – Фрагмент интерфейса программы

Для подсчета комплексных показателей качества материала используют формулы, приведенные ниже.

Средняя арифметическая комплексная оценка рассчитывается по формуле (4.9)

$$K_j = \frac{\sum_{i=1}^n z_{ij} \cdot y_i}{\sum_{i=1}^n y_i}, \quad (4.9)$$

Если $\sum_{i=1}^n y_i = 1 \rightarrow$ она рассчитывается по формуле (4.10)

$$K_j = \sum_{i=1}^n z_{ij} \cdot y_i, \quad (4.10)$$

Если коэффициенты значимости не определялись, то их принимают одинаковыми для всех свойств; тогда $y_i = \frac{1}{n}$, а $\sum_{i=1}^n y_i = 1$. В этом случае формула (4.9) принимает вид (4.11)

$$K_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_{ij} \cdot y_i, \quad (4.11)$$

Недостатком данных формул является то, что при наличии плохих отдельных оценок общая оценка может оказаться достаточно высокой из-за высоких оценок остальных показателей. Поэтому при наличии отдельных дифференциальных оценок $z_{ji}=0$ комплексные оценки по формулам (4.9)–(4.11) не подсчитывают, а принимают равными нулю.

Средняя геометрическая комплексная оценка рассчитывается по формуле (4.12).

$$G_j = \left(z_{j1}^{y_1} \cdot z_{j2}^{y_2} \cdots z_{ji}^{y_i} \cdots z_{jn}^{y_n} \right)^{1/\sum y_i} = \left(\prod_{i=1}^n z_{ji}^{y_i} \right)^{1/\sum y_i}, \quad (4.12)$$

Если $\sum_{i=1}^n y_i = 1 \rightarrow$ она рассчитывается по формуле (4.13).

$$G_j = z_{j1}^{y_1} \cdot z_{j2}^{y_2} \cdots z_{ji}^{y_i} \cdots z_{jn}^{y_n} = \prod_{i=1}^n z_{ji}^{y_i}, \quad (4.13)$$

Если значимость отдельных показателей z_{ji} не определялась, то при $y_i = \frac{1}{n}$, формула принимает вид (4.14)

$$G_j = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n z_{ji}^{y_i}}, \quad (4.14)$$

При таком способе подсчета, если хотя бы одна оценка $z_{ji} = 0$, комплексная оценка также равна нулю.

Средняя гармоническая комплексная оценка рассчитывается по формуле (4.15)

$$H_j = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{z_{ji}}}, \quad (4.15)$$

Если $\sum_{i=1}^n y_i = 1 \rightarrow$ она рассчитывается по формуле (4.16)

$$H_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{z_{ji}}}, \quad (4.16)$$

В случае одинаковой значимости показателей $y_i = \frac{1}{n}$, формула принимает вид (4.17)

$$H_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{z_{ji}}}, \quad (4.17)$$

При наличии $z_{ji} = 0$ комплексная оценка $H_j = 0$.

z_{ji} – дифференциальные безразмерные оценки;

y_i – коэффициенты значимости.

Ранговая комплексная оценка

Для расчета комплексной ранговой оценки натуральные размерные показатели качества переводятся в безразмерные. Лучший материал оценивают рангом $R=1$, а худший – рангом $R=m$. При этом учитывается

характеристика показателя: позитивный/негативный. Если показатель позитивный, то ранг $R=I$ соответствует образцу с наибольшим значением показателя качества, если негативный – с наименьшим.

В соответствии с комплексной оценкой присваивают каждому материалу место, занимаемое им по уровню качества.

Комплексная балловая оценка

Для подсчета натуральных размерных показателей качества X в безразмерные балловые показатели качества необходимо наличие норм N показателей X для граничных качественных градаций:

- отлично-хорошо – N_1 ;
- хорошо-удовлетворительно – N_2 ;
- удовлетворительно-плохо – N_3 .

Для позитивных ПК:

- $B=5$, если $X_i \geq N_1$;
- $B=4$, если $N_1 > X_i \geq N_2$;
- $B=3$, если $N_2 > X_i \geq N_3$;
- $B=0$, если $N_3 > X_i$

Для негативных ПК:

- $B=5$, если $X_i \leq N_1$;
- $B=4$, если $N_1 < X_i \leq N_2$;
- $B=3$, если $N_2 < X_i \leq N_3$;
- $B=0$, если $N_3 < X_i$

Балловые оценки качества уточняют, используя коэффициенты значимости отдельных показателей.

В соответствии с комплексной оценкой присваивают каждому материалу место, занимаемое им по уровню качества.

Комплексная оценка индексов качества

При комплексной оценке индексов качества вначале подсчитывают для отдельных показателей X индексы качества.

Относительные индексы качества рассчитывают по формуле (4.18) для позитивных показателей качества, по формуле (4.19) для негативных показателей качества

$$q_i = \frac{X_i}{X_6}, \quad (4.18)$$

$$q_i = \frac{X_6}{X_i}, \quad (4.19)$$

где X_i – дифференциальная размерная оценка показателя качества исследуемого материала;

X_6 – значение размерного базового показателя качества эталонного материала.

При отсутствии нормативов за величину базового показателя X_6 принимают значение лучшего показателя качества сравниваемых товаров и формулы (4.18), (4.19) принимают вид (4.20) и (4.21) соответственно

$$q_i = \frac{X_i}{X_{max}}, \quad (4.20)$$

$$q_i = \frac{X_{min}}{X_i}, \quad (4.21)$$

Комплексные оценки индексов качества уточняют, используя коэффициенты значимости отдельных показателей.

В соответствии с комплексной оценкой присваивают каждому материалу место, занимаемое им по уровню качества.

Обобщенный показатель желательности

Показатели желательности – безразмерные не дискретные характеристики качества, изменяющиеся в пределах от нуля до единицы даже при очень большом и неограниченном диапазоне изменения размерных показателей качества. Вычисляют показатели желательности d с помощью вспомогательных безразмерных показателей y по формулам (4.22) и (4.23). Если $0 < y < \infty$, то используют формулу (4.22), если же $-\infty < y < \infty$, то применяют формулу (4.23)

$$d = \exp - \frac{1}{y} = \frac{1}{e^{1/y}}, \quad (4.22)$$

$$d = \exp[-\exp - y] = \frac{1}{e^{1/e^y}}, \quad (4.23)$$

Формула (4.23) более универсальна, так как пригодна для положительных и отрицательных значений y .

Вначале размерные значения X натуральных показателей качества пересчитывают в безразмерные показатели y по формулам (4.24) или (4.25)

$$y = a_0 + a_1 \cdot x, \quad (4.24)$$

$$y = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2, \quad (4.25)$$

Чтобы найти постоянные a_0 , a_1 и a_2 в формулах (4.24) и (4.25), необходимо иметь граничные значения показателей желательности для четырех градаций качества и соответствующих им безразмерных значений y : отлично, хорошо, удовлетворительно, плохо, а также размерных показателей X .

Зная значения X для двух или трех качественных градаций с известными для них значениями y , подставляют их в уравнение (4.24) или (4.25) и вычисляют коэффициенты a_0 и a_1 или a_0 , a_1 и a_2 .

4.3.1 Комплексная оценка качества вторичного композиционного материала на основе отходов ИК с ПВХ покрытием

В соответствии с разработанной программой для расчета комплексной оценки качества, приведенной выше, осуществлен расчет комплексной оценки качества вторичных композиционных материалов на основе отходов ИК с ПВХ покрытием.

В таблице 4.12 представлены показатели качества вторичных композиционных материалов из отходов ИК с ПВХ покрытием, полученные методом литья, методом прокатки и на разработанном оборудовании в соответствии с технологическими режимами, которые отражены в главе 2. Указанные значения показателей качества необходимы для проведения расчетов по определению комплексного показателя качества.

Таблица 4.12 – Исходные данные для расчета комплексной оценки качества вторичных композиционных материалов на основе отходов ИК с ПВХ покрытием

Образец	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
Метод литья							
Образец материала при средней температуре литья 140 °С (табл. 2.5) (Л 140 °С)	1,16	91	10,7	88	15	3,2	30
Образец материала при содержании пластификатора (ДБФ) 4 % (табл. 2.8) (Л 4 %)	1,16	87	8,0	105	17	3,7	30
Образец материала при двукратной переработке (табл. 2.9) (Л 2-х)	1,16	90	9,5	90	15	3,5	30
Метод прокатки							
Образец при содержании пластификатора (ДБФ) 4 % (табл. 2.10) (Пр 4 %)	1,16	89	10,0	107	20	3,8	30
Образец материала при двукратной переработке при дроблении отходов (табл. 2.11) (Пр 2-х)	1,16	91	9,1	75	19	3,2	30
На разработанном оборудовании							
Образец при двукратной переработке (табл. 2.11) (РО 2-х)	1,20	90	12,0	58	14	3,5	30
Базовый образец							
Кожволон (К)	1,15	92	9,0	180	15	3,5	30

В качестве базового образца выбираем кожволон, как традиционно применяемый материал в обувной промышленности для изготовления подошв в женской обуви.

Испытания по такому показателю, как сопротивление многократному изгибу, проводили до 30 тысяч изгибов, и разрастание трещин не наблюдалось. В соответствии с рядом работ в области материаловедения, считается, что материал устойчив к многократным изгибам, если он выдержал 30 тысяч циклов. В ТНПА на подошвенные материалы установлены нормируемые значения данного показателя не менее 30 тысяч циклов.

Результаты комплексной оценки качества вторичных композиционных материалов на основе отходов ИК с ПВХ покрытием представлены в таблицах 4.13–4.16.

Таблица 4.13 – Результаты ранговой комплексной оценки качества вторичных композиционных материалов

Оценка	Л 140 °С	Л 4 %	Л 2-х	Пр 4 %	Пр 2-х	РО 2-х	К
$K_j(R)$	4,14	4,29	4,21	3,00	4,29	4,93	3,14
$G_j(R)$	3,87	3,92	4,20	2,48	3,97	4,24	2,42
$H_j(R)$	3,58	3,59	4,19	2,00	3,64	3,25	1,81

Проанализировав данные таблицы 4.13, необходимо отметить, что согласно результатам ранговой комплексной оценки наилучшим образцом вторичных композиционных материалов считается образец при содержании пластификатора (ДБФ) 4 %, полученный методом прокатки.

Таблица 4.14 – Результаты балловой комплексной оценки качества вторичных композиционных материалов

Оценка	Л 140 °С	Л 4 %	Л 2-х	Пр 4 %	Пр 2-х	РО 2-х	К
$K_j(B)$	4,14	4,00	4,00	4,43	4,00	3,71	4,00
$G_j(B)$	4,05	3,89	3,93	4,36	3,93	3,62	3,93
$H_j(B)$	3,96	3,78	3,85	4,29	3,85	3,53	3,85

Проанализировав данные таблицы 4.14, необходимо отметить, что согласно результатам балловой комплексной оценки наилучшим образцом вторичных композиционных материалов также считается образец при содержании пластификатора (ДБФ) 4 %, полученный методом прокатки.

Таблица 4.15 – Результаты комплексной оценки индексов качества вторичных композиционных материалов

Оценка	Л 140 °С	Л 4 %	Л 2-х	Пр 4 %	Пр 2-х	РО 2-х	К
$K_j(I)$	0,94	0,95	0,94	1,01	0,94	0,94	1,0
$G_j(I)$	0,91	0,93	0,91	0,99	0,90	0,87	1,0
$H_j(I)$	0,88	0,91	0,88	0,96	0,85	0,78	1,0

Проанализировав данные таблицы 4.15, необходимо отметить, что согласно результатам комплексной оценки индексов качества наилучшим образцом вторичных композиционных материалов также считается образец при содержании пластификатора (ДБФ) 4 %, полученный методом прокатки.

Таблица 4.16 – Результаты обобщенного показателя желательности вторичных композиционных материалов

Оценка	Л 140 °С	Л 4 %	Л 2-х	Пр 4 %	Пр 2-х	РО 2-х	К
K _j (G)	0,53	0,54	0,53	0,67	0,54	0,41	0,53
G _j (G)	0,26	0,31	0,31	0,41	0,27	0,22	0,31
H _j (G)	0,06	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,07

Проанализировав данные таблицы 4.16, необходимо отметить, что согласно результатам обобщенного показателя желательности наилучшим образцом вторичных композиционных материалов считается образец при содержании пластификатора (ДБФ) 4 %, полученный методом литья под давлением.

Проанализировав полученные результаты, представленные в таблицах 4.13–4.16, можно расставить по уровню качества полученные образцы вторичных композиционных материалов на основе отходов ИК с ПВХ покрытием: образец при содержании пластификатора (ДБФ) 4 %, полученный методом прокатки → базовый образец «Кожволон» → образец материала при содержании пластификатора (ДБФ) 4 %, полученный методом литья → образец материала при средней температуре литья 140 °С, полученный методом литья → образец материала при двукратной переработке, полученный методом литья → образец материала при двукратной переработке при дроблении отходов, полученный методом прокатки → образец при двукратной переработке, полученный на разработанном оборудовании.

4.3.2 Комплексная оценка качества подошв обуви из отходов пенополиуретанов по сравнению с подошвами обуви из первичного сырья

В соответствии с разработанной программой для расчета комплексной оценки качества, приведенной выше, осуществлен расчет комплексной оценки качества подошв обуви из отходов ППУ.

В таблице 4.17 представлены показатели качества подошв обуви из отходов ППУ, полученные в соответствии с технологией, приведенной в подразделе 3.2.3, а также показатели качества подошв обуви из

первичного сырья и показатели качества подошв обуви, взятых за прототип в патентах на изобретение. Указанные значения показателей качества необходимы для проведения расчетов по определению комплексного показателя качества.

Таблица 4.17 – Исходные данные для расчета комплексной оценки качества подошв обуви

Образец	ρ , г/см ³	H, усл. ед.	f_p , МПа	ε_p , %	Θ , %	β , Дж/мм ³	N, тыс. циклов
Монолитная структура							
Полученный образец (ПОм)	1,2	78	6,1	280	18	7,5	50
Резина марки «В» (из раздела 3.3) (Вм)	1,2	80	6,0	220	20	5,2	50
Монолитный ПУ (ПУм)	1,2	80	4,0	250	15	4	30
Монолитный ПУ + ППУ (ПУ/ППУм)	1,2	80	6,0	300	20	5,5	50
Пористая структура							
Полученный образец (ПОп)	0,85	65	3,0	145	15	3,5	50
Резина марки «В» (из раздела 3.3) (Вп)	0,8	65	2,8	175	16	3,8	40
ППУ слегка вспененный (плотность около 0,8 г/см ³) (ППУп)	0,8	60	2,5	200	15	3,0	30
Прототип (Композиция для обувных подошв) (Прп)	0,8	60	2,7	280	23	2,5	20
Волокнисто-наполненная структура							
Полученный образец (ПОВн)	1,03	83	5,7	205	19	6,8	30
Резина марки «Кожволон» (из раздела 3.3) (К)	1,00	85	6,5	210	20	6,3	20
Первичный ППУ (плотность между монолитным и пористым) (ППУвн)	1,05	80	3,0	200	17	3,5	30
Прототип (Отходы ПУ + 3 % картона) (Првн)	1,17	72	4,0	380	28	2,1	15

Необходимо отметить, что для монолитных подошв обуви негативным показателем будет только показатель «относительное остаточное удлинение после разрыва», а для пористых и волокнисто-наполненных подошв обуви еще и «плотность». Для пористых это связано с тем, что они должны быть облегченными и соответственно иметь меньшую массу, а для волокнисто-наполненных – в связи с тем, что взятый за основу прототип в заявке на получение патента на изобретение «Композиция для низа обуви с волокнистым наполнителем» имеет плотность гораздо выше допустимой для изделий аналогичного назначения.

Результаты комплексной оценки качества подошв обуви из отходов ППУ представлены в таблицах 4.18–4.21.

Таблица 4.18 – Результаты ранговой комплексной оценки качества подошв обуви

Оценка	ПОМ	ВМ	ПУМ	ПУ/ППУМ	ПОп	Вп	ППУп	Прп	ПОВн	К	ППУвн	Првн
K _i (R)	2,07	2,79	2,93	2,21	2,14	2,07	2,71	3,07	1,93	1,86	2,79	3,43
G _i (R)	1,87	2,7	2,67	2,09	1,84	1,95	2,58	2,8	1,84	1,67	2,52	3,15
H _i (R)	1,69	2,62	2,35	1,95	1,62	1,83	2,44	2,44	1,75	1,5	2,21	2,71

Проанализировав данные таблицы 4.18, необходимо отметить, что согласно результатам ранговой комплексной оценки наилучшим образцом подошв обуви является:

- среди монолитной структуры – полученный образец подошв обуви из отходов ППУ;
- среди пористой структуры – также полученный образец подошв обуви из отходов ППУ;
- среди волокнисто-наполненной структуры – резина марки «Кожволон».

Таблица 4.19 – Результаты балловой комплексной оценки качества подошв обуви

Оценка	ПОМ	ВМ	ПУМ	ПУ/ППУМ	ПОп	Вп	ППУп	Прп	ПОВн	К	ППУвн	Првн
K _i (B)	4,57	4,57	3,86	4,71	4,14	4	3,86	3,14	4,71	4,43	3,57	2,71
G _i (B)	4,5	4,5	0	4,65	4,05	3,96	3,77	0	4,69	4,36	0	0
H _i (B)	4,42	4,42	0	4,57	3,96	3,93	3,68	0	4,67	4,29	0	0

Проанализировав данные таблицы 4.19, необходимо отметить, что согласно результатам балловой комплексной оценки наилучшими образцами подошв обуви среди всех структур являются полученные образцы подошв обуви из отходов ППУ.

Таблица 4.20 – Результаты комплексной оценки индексов качества подошв обуви

Оценка	ПОМ	Вм	ПУМ	ПУ/ППУМ	ПОп	Вп	ППУп	Прп	ПОВн	К	ППУвн	Првн
K _i (I)	1,51	1,31	1,15	1,4	0,95	0,94	0,89	0,83	1,59	1,54	1,26	1,16
G _i (I)	1,38	1,25	1,12	1,32	0,93	0,92	0,86	0,79	1,49	1,42	1,24	1,08
H _i (I)	1,28	1,19	1,1	1,23	0,9	0,91	0,83	0,74	1,41	1,34	1,23	1,02

Проанализировав данные таблицы 4.20, необходимо отметить, что согласно результатам комплексной оценки индексов качества наилучшими образцами подошв обуви среди всех структур являются полученные образцы подошв обуви из отходов ППУ.

Таблица 4.21 – Результаты обобщенного показателя желательности подошв обуви

Оценка	ПОМ	Вм	ПУМ	ПУ/ППУМ	ПОп	Вп	ППУп	Прп	ПОВн	К	ППУвн	Првн
K _i (G)	0,78	0,73	0,53	0,79	0,5	0,44	0,34	0,26	0,83	0,85	0,66	0,15
G _i (G)	0,65	0,45	0	0,49	0,24	0,28	0	0	0,81	0,84	0	0
H _i (G)	0,43	0,07	0	0,07	0,05	0,07	0	0	0,79	0,83	0	0

Проанализировав данные таблицы 4.21, необходимо отметить, что согласно результатам обобщенного показателя желательности наилучшим образцом подошв обуви является:

- среди монолитной структуры – полученный образец подошв обуви из отходов ППУ;
- среди пористой структуры – полученный образец подошв обуви из отходов ППУ и пористая резина марки «В»;
- среди волокнисто-наполненной структуры – резина марки «Кожволон».

Проанализировав полученные результаты, представленные в таблицах 4.18–4.21, необходимо отметить достаточно высокий уровень качества полученных образцов подошв обуви из отходов ППУ по сравнению с подошвами обуви из первичного сырья и взятых за прототип.

4.4 Эффективность использования отходов пенополиуретанов в обувной промышленности

Использование вторичных ресурсов в производстве обуви, как уже было сказано в подразделе 4.1, позволяет решить многие проблемы. Однако, несмотря на очевидные преимущества, остается открытым вопрос, является ли производство из вторичных ресурсов эффективным для предприятия. При этом речь идет не только об экономической эффективности, а о комплексе факторов, определяющих размер эффекта и последствий их изменения по цепочке «ресурсы – производство – потребление», включая технологическую, экологическую, экономическую и социальную составляющие, позволяющие расширить источники образования эффекта и повысить объективность его оценки.

Технологическая ценность заключается в том, что себестоимость производства полуфабрикатов находится на одном уровне как при использовании только первичного сырья, так и при частичном или полной замене его вторичным сырьем. Это связано с тем, что производство продукции с использованием отходов производства осуществляется на действующем оборудовании, а подготовка отходов к переработке не требует больших затрат и может осуществляться на оборудовании, произведенном в Республике Беларусь.

Из проведенного в разделе 4.1 SWOT-анализа видно, что одной из угроз для внешней среды является скачки цен на сырье, из-за чего происходят резкие колебания в стоимости производимой продукции. Вследствие этого, расчетное значение цены определяется коэффициентом технологической ценности отходов или конкретного вида вторичного ресурса. Коэффициент технологической ценности отходов рассчитывается как отношение затрат на выпуск продукции из отходов к затратам на выпуск продукции из первичного сырья. Таким образом, технологическая ценность отражает потребительские свойства вторичных ресурсов как заменителя первичных.

Технологическая ценность может быть рассчитана по формуле (4.26). Данное положение может быть основой ценообразования любых вторичных материальных ресурсов, используемых в различных отраслях промышленности, хотя изначально использовалось только в металлургии

$$ТЦ_{\text{в}} = K_{\text{тц}} \cdot Ц_{\text{п}} , \quad (4.26)$$

где $ТЦ_{\text{в}}$ – технологическая ценность вторичного сырья, руб./т;

$K_{\text{тц}}$ – коэффициент технологической ценности вторичного сырья, доли единицы;

$C_{\text{п}}$ – цена первичного сырья, руб.т.

Показатель $K_{\text{тц}}$ показывает, какое количество первичного сырья способна заменить одна тонна вторичных материальных ресурсов. Так, например, коэффициент технологической ценности вторичных полиуретанов $K_{\text{тц}} = 0,7$ свидетельствует о том, что одна тонна вторичных ПУ способна заменить 0,7 тонны (700 кг) первичного сырья (ПУ). Если количественные параметры вторичного и первичного сырья близки, то численное значение $K_{\text{тц}}$ близко к 1 и, соответственно, чем хуже качественные параметры вторичного сырья, тем ниже уровень коэффициента технологической ценности.

Зная коэффициент технологической ценности вторичного сырья и рассчитав технологическую ценность вторичного сырья, определяют экономический эффект от использования вторичных материальных ресурсов взамен (частично или полностью) первичного сырья и рассчитывают цены на вторичные материальные ресурсы.

В связи с этим расчет экономического эффекта от использования вторичных материальных ресурсов взамен первичного сырья и расчет цены на вторичные материальные ресурсы осуществлялся на примере вовлечения вторичных полиуретанов в производство основной продукции.

Таблица 4.22 – Исходные данные к расчету

Показатель	Ед. измер.	Обозначение	Значение
Количество отходов ¹	т в год	Q	203,5
Содержание вторичного ПУ (ППУ) в общем количестве отходов ²	%	q	3,7
Цена первичного ПУ (ППУ) ³	руб./т	$C_{\text{п}}$	5664
Коэффициент технологической ценности вторичного ПУ (ППУ)	доли единицы	$K_{\text{тц}}$	0,7
Расходы по сортировке и отбору из отходов вторичного ПУ (ППУ)	руб./т	P	500
Минимальный уровень рентабельности переработки отходов	%	R	20
Транспортные расходы по доставке вторичного ПУ (ППУ) до участка переработки	руб./т	T	50

Источник: составлено авторами

1 – для расчета используются отходы, которые вывозятся на ТБО (отходы натурального меха, бумаги и картона с пропиткой, резин, термопластичных материалов, полиуретанов, хромовой кожи, искусственных материалов и прочее);

2 – процентное содержание всех полиуретанов: ПУ, ППУ, ТПУ;

3 – в зависимости от поставщика цена первичного полиуретана составляет 2,2–3 евро за кг, средняя цена – 2,6 евро за кг

Средний официальный курс белорусского рубля к евро за 2020 год составил 2,78 рублей.

В связи с этим, цена первичного полиуретана за 1 тонну будет составлять $2,6 \cdot 2,78 \cdot 1000 = 7228$ руб./т.

Количество вторичного полиуретана в годовом объеме переработки определяется по формуле (4.27)

$$Q_{\text{впу}} = q \cdot Q, \quad (4.27)$$

$$Q_{\text{впу}} = 0,037 \cdot 203,5 = 7,53 \text{ т},$$

Технологическая ценность (максимальная цена) вторичного полиуретана определяется по формуле (4.26)

$$ТЦ_{\text{впу}} = 0,7 \cdot 7228 = 5059,6 \text{ руб./т},$$

Минимальная цена вторичного полиуретана рассчитывается по формуле (4.28)

$$Ц_{\text{min}} = (1 + R) \cdot P, \quad (4.28)$$

$$Ц_{\text{min}} = (1 + 0,2) \cdot 500 = 600 \text{ руб./т},$$

Экономический эффект от использования отходов в качестве вторичного сырья в обувном производстве определяется по формуле (4.29)

$$\mathcal{E}_{\text{впу}} = ТЦ_{\text{впу}} - Ц_{\text{min}} - Т, \quad (4.29)$$

$$\mathcal{E}_{\text{впу}} = 5059,6 - 600 - 50 = 4409,6 \text{ руб./т},$$

Распределение экономического эффекта между участком по производству и участком по переработке рассчитывается по формуле (4.30)

$$\mathcal{E}_{\text{учпер}} = \mathcal{E}_{\text{учпроиз}} = \frac{1}{2} \cdot \mathcal{E}_{\text{впу}}, \quad (4.30)$$

$$\mathcal{E}_{\text{учпер}} = \mathcal{E}_{\text{учпроиз}} = \frac{1}{2} \cdot 4409,6 = 2204,8 \text{ руб./т},$$

Ожидаемая цена вторичного полиуретана, отсортированного в результате переработки, определяется по формуле (4.31)

$$Ц = Ц_{\text{min}} + \mathcal{E}_{\text{учпер}}(\mathcal{E}_{\text{учпроиз}}), \quad (4.31)$$

$$Ц = 600 + 2204,8 = 2804,8 \text{ руб./т},$$

Удельная прибыль от вовлечения вторичного полиуретана в производство, отсортированных при переработке отходов, рассчитывается по формуле (4.32)

$$\Pi_{\text{впу}} = \text{Ц} - \text{Р}, \quad (4.32)$$

$$\Pi_{\text{впу}} = 2804,8 - 500 = 2304,8 \text{ руб./т},$$

Годовая масса прибыли от вовлечения вторичного полиуретана в производство определяется по формуле (4.33)

$$\Pi = \Pi_{\text{впу}} \cdot Q_{\text{впу}}, \quad (4.33)$$

$$\Pi = 2304,8 \cdot 7,53 = 17355,14 \text{ руб.} \approx 17,36 \text{ тыс. руб.},$$

Как видно из расчетов, экономическая эффективность заключается в снижении себестоимости произведенной продукции благодаря использованию отходов производства и получению прибыли. Так как участок по производству и участок по переработке находятся на одном предприятии и на начальном этапе принято распределение экономического эффекта между ними поровну, то в долгосрочном периоде прибыль от вовлечения вторичного полиуретана в производство будет выше.

Экологическая эффективность отражает степень предотвращения негативного воздействия отходов на окружающую среду или уменьшение наносимого отходами экологического вреда и состоит в:

- сохранении первичных (природных) ресурсов, которые замещаются вторичными;
- высвобождении земельных ресурсов, занятых под полигоны ТБО и др.

Социальная эффективность заключается в повышении степени удовлетворенности потребителей относительно недорогой обувью.

Еще одним критерием, определяющим целесообразность переработки, должен стать ассортимент продукции, выпускаемой из отходов. Самое оптимальное, чтобы указанный ассортимент состоял из изделий, используемых в основном или сопутствующем производстве (в том числе и в изделиях, выпускаемых цехами ширпотреба). Так как большое количество деталей в обувных изделиях не требует высоких прочностных характеристик, то изделие, изготовленное с применением отходов или из отходов, может обладать пониженными физико-механическими показателями по отношению к изделиям, изготовленным из качественных продуктов, кроме подошвенных материалов. Поэтому целесообразность переработки обуславливается производством профилактики, набоечных материалов.

4.5 Расчет экономической эффективности при изготовлении материалов на основе отходов производства

Помимо повышения качественных характеристик материалов, для предприятий, выпускающих обувь, важным фактором является снижение себестоимости изготавливаемой продукции и получение экономического эффекта.

Экономическая эффективность переработки отходов в конкретный вид продукции представляет собой суммарную экономию всех затрат. Для определения ожидаемого экономического эффекта производства подошв на основе отходов производства рассчитывали основные статьи затрат, такие как затраты на материалы, электроэнергию, заработная плата, начисления, топливные ресурсы, амортизация, прочие расходы. Далее на их основе определялся фактический экономический эффект от замены материала из первичного сырья на материал из отходов производства.

Фактический экономический эффект рассчитывается по формуле (4.34)

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) \cdot N, \quad (4.34)$$

где C_1 – цена материала из первичного сырья, руб.;

C_2 – цена материала из отходов производства, руб.;

N – потребность в материале, количество.

4.5.1 Расчет экономической эффективности при замене кожволон на вторичный композиционный материал на основе отходов ИК с ПВХ покрытием

В данном подразделе представлены результаты расчета ожидаемой экономической эффективности при замене кожволон на вторичный композиционный материал, полученный методом литья под давлением.

Основные статьи затрат (элементы калькуляции) и суммарные начисления по ним представлены в таблице 4.23.

Необходимо отметить, что для производства одной пластины композиционного материала размером 525x525 мм необходимо 700 г отходов искусственной кожи. При расчете стоимости затраченной энергии учитывается энергия при переработке отходов на дробилке, грануляторе и литьевой машине для производства одной пластины.

Таблица 4.23 – Калькуляция стоимости вторичного композиционного материала

Элементы калькуляции	Процент отчислений, %	Сумма, руб.
Затраты на материалы		60
Затраты на электроэнергию		215,39
Заработная плата производственным рабочим		420
Заработная плата прочего промышленного персонала		50,40
Итого общая заработная плата		470,40
Начисления на заработную плату рабочим	35/ 5 / 1	192,86
Затраты на топливные ресурсы	10,7	50,33
Затраты на амортизацию	11	51,74
Прочие расходы	96,4	453,47
Себестоимость вторичного композиционного материала		1494,19
Прибыль	25	373,55
Отчисления в местные целевые фонды		21,73
Отчисления в республиканский фонд		58,44
НДС		350,62
Стоимость вторичного композиционного материала		2298,53

Фактический экономический эффект от замены подошвенных резин типа «кожволон» на подошвенный материал из отходов искусственных кож составит:

$$\mathcal{E} = (6600 - 2298,53) \cdot 20 = 86029,4 \text{ руб}$$

Таким образом, ожидаемый экономический эффект от замены кожволон на вторичный композиционный материал, полученный методом литья под давлением на 100 пар обуви на 10.11.2004 г., составит 86029,4 руб.

Для расчета фактической экономической эффективности при замене кожволон на вторичный композиционный материал, полученный методом прокатки, были изготовлены туфли домашние, внешний вид которых представлен на рисунке 4.3. Расчет осуществлялся по методике, описанной выше. В результате фактический экономический эффект от замены кожволон на подошвенный материал из отходов ИК составил 106 560 руб. на 100 пар обуви. Расчет произведен в ценах по состоянию на 10.11.2004 г.

Таким образом, использование метода прокатки для получения вторичных композиционных материалов позволит увеличить экономическую эффективность на 19,3 % по сравнению с методом литья под давлением.

4.5.2 Расчет экономической эффективности при замене подошв из полиуретана на подошвы из отходов пенополиуретана

В данном подразделе представлены результаты расчета ожидаемой экономической эффективности при замене подошв на основе полиуретана на подошвы из отходов пенополиуретана, полученные методом литья под давлением. Основные статьи затрат (элементы калькуляции) и суммарные начисления по ним представлены в таблице 4.24.

Таблица 4.24 – Калькуляция стоимости подошв из отходов ППУ

Элементы калькуляции	Процент отчислений, %	Сумма, руб.
Затраты на материалы (Для производства подошв необходимо 500 г отходов ППУ, 2,5 г стеарата кальция и 25 г масла)		1,24
Затраты на электроэнергию Стоимость затраченной энергии при переработке отходов на дробилке, грануляторе и литьевой машине для производства подошв		0,23
Заработная плата производственным рабочим при производстве подошвенного материала		0,10
Заработная плата прочего промышленного персонала		0,85
Итого общая заработная плата		0,95
Начисления на заработную плату рабочим	34,6	0,33
Затраты на топливные ресурсы	29	0,28
Затраты на амортизацию	16	0,15
Прочие расходы	45	0,43
Себестоимость		3,61
Прибыль	25	0,90
НДС	20	0,89
Итого стоимость вторичного подошвенного материала		5,40

Далее для сравнительного анализа представлены данные по стоимости расхода материалов (табл. 4.25, 4.26) и калькуляция стоимости подошв из полиуретана (табл. 4.27).

Таблица 4.25 – Стоимость расхода основных материалов

Материал	Ед. измер.	Норма расхода	Цена, руб.	Стоимость на пару, руб.
Компонент А	кг	0,016	26,5145	0,43
Компонент Б	кг	0,039	32,442	1,26
Активатор	мл	0,0177	4,266	0,08
Красящая паста	кг	0,014	36,325	0,51
Итого				2,28

Таблица 4.26 – Стоимость расхода вспомогательных материалов

Материал	Ед. измер.	Норма расхода	Цена, тыс. руб.	Стоимость на пару, руб.
Средство для очистки форм	дм ³	0,03	6,24	0,19
Разделительная смазка	дм ³	0,0059	24,75	0,15
Средство для промывки камеры (метиленхлорид)	кг	0,012	5,74	0,07
Нож для обрезки обля	шт.	0,003	12,34	0,04
Итого				0,45

Таблица 4.27 – Калькуляция стоимости подошв из полиуретана

Элементы калькуляции	Процент отчислений, %	Сумма, руб.
Основные материалы		2,28
Вспомогательные материалы		0,45
Заработная плата рабочих		0,13
Отчисления в фонд социальной защиты	34,0	0,41
Электроэнергия на технологические нужды		0,18
Итого переменные затраты		3,45
Заработная плата прочего персонала	32,7	1,13
Отчисления в ФСЗ	34,0	1,17
Отчисления по обязательному страхованию	0,7	0,03
Топливо и энергия	21,3	0,74
Амортизация	5,8	0,2
Итого постоянные затраты		3,27
Себестоимость		6,72
Рентабельность, %	15,2	1,03
Оптовая цена		7,75

$$\mathcal{E} = (7,75 - 5,40) \cdot 100 = 235,0 \text{ (руб.)} ,$$

Таким образом, экономический эффект от замены подошв из ПУ на подошвы из отходов ППУ, полученных методом литья на машине MainGroup SP 345-3 на 100 пар подошв составил 235,0 бел. руб. по состоянию на ноябрь 2020 г.

Расчет представлен для монолитных подошв обуви. Для волокнисто-наполненных подошв обуви, представленных на рисунке 3.41, экономический эффект составит столько же, так как 1,0 мас.ч. кнопа стригального (на 500 г отходов ППУ составит 5 г) будет стоить 1 коп. Для пористых подошв обуви, представленных на рисунке 3.41, экономический эффект составит столько же, так как для производства будет использовано меньшее количество основных ингредиентов в виду определенной конфигурации подошвы.

4.6 Расчет конкурентоспособности изделий на основе отходов производства

Повышение конкурентоспособности продукции и предприятий способствует росту объемов реализации и доходов предприятий и, как следствие, – росту налоговых поступлений в бюджет. Расширение экспортного потенциала предприятий (в результате повышения конкурентоспособности продукции) повлечет, с одной стороны, пополнение Государственного валютного фонда и решение приоритетных государственных задач (поддержание курса национальной денежной единицы, погашение государственных кредитов и др.), а с другой – пополнение валютных фондов предприятий, которые направляются на расширенное воспроизводство. Создание импортозамещающих производств, сокращение доли импорта способствует улучшению торгового баланса [4.36].

Проблема повышения качества отечественной обуви и обеспечение ее конкурентоспособности является сейчас актуальной. При этом нельзя говорить о существовании некой абсолютной конкурентоспособности продукции, не связанной с конкретным сегментом обувного рынка [4.37, 4.38]. Потребители по-разному реагируют на обувь одинакового назначения и ассортиментной группы, ориентируясь на свои представления о качестве и цене, а также руководствуясь другими побудительными мотивами поведения. Например, для обеспеченных людей первостепенное значение имеют эстетические свойства обуви, а для малообеспеченных – надежность и ремонтпригодность. Поэтому производство современной обуви должно осуществляться с учетом конкретной ориентации на определенную группу потребителей данной обуви с учетом уровня доходов, социального положения, национальных и культурных особенностей и т.п. [4.39].

В работе [4.40] приведена методика оценки уровня конкурентоспособности продукции, согласно которой интегральный показатель конкурентоспособности K_u рассчитывают как отношение комплексного показателя качества к цене потребления, т.е. затратам на его приобретение и использование. Если в числителе берется интегральный показатель конкурентоспособности K_u экспериментального товара, а в знаменателе – $K_{уб}$ базового товара, то в итоге можно получить значение относительного уровня конкурентоспособности:

$$K = \frac{K_u}{K_{уб}}, \quad (4.35)$$

Если $K > 1$, то экспериментальный товар по конкурентоспособности превосходит базовый, если $K = 1$, то он находится на одинаковом уровне с базовым, а если $K < 1$, то товар уступает базовому образцу и требует совершенствования.

Шкала градаций оценок относимого уровня конкурентоспособности составляет: 1-0,99 – высокий, 0,98-0,95 – хороший, 0,94-0,9 – удовлетворительный, 0,89-0,7 – низкий, 0,69-0,1 – очень низкий.

Расчет обобщенного комплексного показателя качества осуществлялся по формуле средней взвешенной геометрической (G) – (4.36).

$$G = \prod_{i=1}^n (q_i)^{m_i}, \quad (4.36)$$

где m_i – коэффициент весомости i -го показателя;

q_i – относительный показатель;

n – количество показателей.

Для расчета относительного показателя (q_i) использовали формулы (4.37), (4.38)

$$q_i = \frac{P_i}{P_{i6}}, \quad (4.37)$$

$$q_i = \frac{P_{i6}}{P_i}, \quad (4.38)$$

где P_i – значение единичного (i -го) показателя качества оцениваемого изделия;

P_{i6} – значение единичного базового показателя качества.

При этом формулой (4.37) пользуются в том случае, когда увеличение численного показателя соответствует улучшению качества продукции, формулу (4.38) применяют, когда улучшению качества продукции соответствует уменьшение численного значения показателя.

Комплексный показатель качества рассчитывается исходя из формулы (4.39)

$$G = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6, \quad (4.39)$$

где G_1 – комплексный показатель выполнения основной функции;

G_2 – комплексный показатель долговечности;

G_3 – комплексный показатель сохраняемости;

G_4 – комплексный показатель электрической безопасности;

G_5 – комплексный показатель совершенства производственного исполнения;

G_6 – комплексный показатель химических загрязнений.

4.6.1 Расчет конкурентоспособности вторичного композиционного материала на основе отходов ИК с ПВХ покрытием

На основании предложенной номенклатуры потребительских свойств (подраздел 2.5) были проведены исследования по определению эстетических свойств и свойств безопасности вторичного композиционного материала. В связи с этим была разработана оценочная шкала показателей эстетических свойств вторичных композиционных материалов для низа обуви. А для оценки свойства безопасности были проведены испытания по определению уровня напряженности электростатического поля.

В качестве базового образца использовали кожволон. Все значения показателей качества исследуемого и базового образцов, согласно предлагаемой номенклатуре, приведены в таблице 4.28.

Ввиду отсутствия норм и фактических значений выделяющихся вредных веществ при производстве кожволон приняли значения данного показателя равными по композиционному материалу, а значение относительного показателя будет равно единице.

Расчетные значения q_i для вторичного композиционного материала приведены в таблице 4.29. На основании проведенных расчетов установлено, что комплексный показатель качества вторичного композиционного материала равен 5,79. Результаты расчетов показывают, что вторичный композиционный материал по качеству сравним с кожволоном, комплексный показатель которого равен 6.

Таблица 4.28 – Показатели качества материалов для низа обуви

Наименование единичных показателей	Значения показателей	
	вторичный композиционный материал	кожволон
Плотность, г/см ³	1,2	1,15
Условная прочность при растяжении, МПа	12,0	9,0
Относительное удлинение при разрыве, %	56	180
Остаточная деформация после разрыва, %	14	15
Твердость, усл. ед.	89	92
Сопротивление истиранию, килоциклы	3,7	3,5
Сопротивление многократному изгибу, килоциклы	30	30
Срок хранения, год	1	1
Уровень напряженности электростатического поля, кВ/м	2,0	2,0
Тщательность отделки поверхности, балл	7	9
Отсутствие видимых дефектов, балл	9	9
Концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны	не превышает значений ПДК	–

Таблица 4.29 – Значения относительных показателей и коэффициентов весомости для вторичного композиционного материала

Наименование единичных показателей	значения q_i	Коэффициенты весомости
Плотность, г/см ³	$q_1 = 1,15/1,2=0,96$	0,25
Условная прочность при растяжении, МПа	$q_2 = 12,0/9,0=1,33$	0,24
Относительное удлинение при разрыве, %	$q_3=56 /180=0,31$	0,16
Остаточная деформация после разрыва, %	$q_4=14/15=0,93$	0,14
Твердость, усл. ед	$q_5 =92 /89=1,03$	0,21
Соппротивление истиранию, Дж/мм ³	$q_6=3,7 /3,5=1,06$	0,45
Соппротивление многократному изгибу, килоциклы	$q_7=30 /30=1,0$	0,55
Срок хранения, год	$q_8=1/1=1,0$	1,0
Уровень напряженности электростатического поля, кВ/м	$q_{10}=2,0 /2,0=1,0$	1,0
Тщательность отделки поверхности, балл	$q_8=7/9=0,78$	0,5
Отсутствие видимых дефектов, балл	$q_9=9/9=1$	0,5
Концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны	$q_{11}=1$	1

Согласно приведенной методике, был произведен расчет интегрального показателя конкурентоспособности вторичного композиционного материала и кожволонa. В знаменателе была использована стоимость композиционного материала, расчет которой осуществлен по аналогичной методике, при изменении мощности оборудования (7,2 кВт/ч)

$$K_u = \frac{5,79}{1102} = 0,0053,$$

$$K_{уб} = \frac{6,0}{6600} = 0,0009.$$

Относительный уровень конкурентоспособности равен:

$$K = \frac{0,0053}{0,0009} = 5,9.$$

Расчеты произведены с учетом стоимости материалов по состоянию на ноябрь 2004 года.

Получаемые вторичные композиционные материалы по своему качеству сравнимы с первичными материалами и могут быть использованы для производства женской модельной, повседневной и детской обуви осенне-весеннего и летнего периода носки. При этом стоимость получаемых вторичных композиционных материалов ниже первичных, что свидетельствует о более высокой конкурентоспособности.

4.6.2 Расчет конкурентоспособности подошв обуви из отходов пенополиуретанов

На основании результатов проведенных исследований и в соответствии с методикой [4.40] сгруппированы значения показателей качества исследуемых и базовых образцов подошв обуви. Полученные данные физико-механических и эксплуатационных свойств были отнесены к комплексным показателям выполнения основной функции и долговечности. Дополнительно проводились исследования по определению эстетических свойств и свойств безопасности подошв обуви.

В качестве базового образца использовали подошвенный материал из ПУ, близкий по свойствам к полученным образцам подошв обуви.

Значения показателей качества исследуемого и базового образцов приведены в таблице 4.30.

Таблица 4.30 – Показатели качества подошв обуви

Наименование единичных показателей	Значение показателей					
	М	ПУ ^а	П	ПУ ^б	В-Н	ПУ ^с
Плотность, г/см ³	1,2	1,2	0,85	0,8	1,03	1,05
Условная прочность, МПа	6,1	6	3	3	5,7	3
Относительное удлинение при разрыве, %	280	300	145	200	205	200
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	18	20	15	15	19	17
Твердость, усл. ед.	78	80	65	60	83	80
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	7,5	5,5	3,5	3	6,8	3,5
Сопротивление многократному изгибу, тыс. циклов	50	50	50	30	30	30
Срок хранения, год	1	1	1	1	1	1
Уровень напряженности электростатического поля, кВ/м	15	10	14	9	14	8
Тщательность отделки поверхности, балл	8	9	8	9	8	10
Отсутствие видимых дефектов, балл	8	9	8	9	8	10
Концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны	не превышает предельно допустимых значений					

М – монолитная подошва обуви на основе вторичного ППУ;

ПУ^а – подошва обуви из первичного ПУ, близкая по свойствам к М;

П – пористая подошва обуви на основе вторичного ППУ;

ПУ^б – подошва обуви из первичного ПУ, близкая по свойствам к П;

В-Н – волокнисто-наполненная подошва обуви на основе вторичного ППУ;

ПУ^с – подошва обуви из первичного ПУ, близкая по свойствам к В-Н

Расчетные значения q_i для подошв обуви приведены в таблице 4.31.

Таблица 4.31 – Значения относительных показателей и коэффициентов весомости

Наименование единичных показателей	Коэффициенты весомости	q _i для					
		М	ПУ ^а	П	ПУ ^б	В-Н	ПУ ^с
ОП плотности, ед.	0,15	1,00	1,00	0,94	1,06	0,98	1,02
ОП условной прочности, ед.	0,25	1,02	0,98	1,00	1,00	1,90	0,53
ОП относительного удлинения при разрыве, ед.	0,25	0,93	1,07	0,73	1,38	1,03	0,98
ОП относительного остаточного удлинения после разрыва, ед.	0,2	1,11	0,90	1,00	1,00	0,89	1,12
ОП твердости, ед.	0,15	0,98	1,03	1,08	0,92	1,04	0,96
ОП сопротивления истиранию, ед.	0,45	1,36	0,73	1,17	0,86	1,94	0,51
ОП сопротивления многократному изгибу, ед.	0,55	1,00	1,00	1,67	0,60	1,00	1,00
ОП срока хранения, ед.	1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
ОП уровня напряженности электростатического поля, ед.	1	0,67	1,50	0,64	1,56	0,57	1,75
ОП тщательности отделки поверхности, ед.	0,5	0,89	1,13	0,89	1,13	0,80	1,25
ОП отсутствия видимых дефектов, ед.	0,5	0,89	1,13	0,89	1,13	0,80	1,25
ОП концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны, ед.	1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Значения комплексных показателей качества по свойствам, входящим в формулу (4.39), и комплексный показатель качества представлены в таблице 4.32.

Таблица 4.32 – Значения относительных показателей и коэффициентов весомости

КПК	М	ПУ ^а	П	ПУ ^б	В-Н	ПУ ^с
G ₁	1,01	1	0,93	1,09	1,21	0,9
G ₂	1,16	0,88	1,44	0,72	1,42	0,78
G ₃	1	1	1	1	1	1
G ₄	0,67	1,5	0,64	1,56	0,57	1,75
G ₅	0,89	1,13	0,89	1,13	0,8	1,25
G ₆	1	1	1	1	1	1
G / K_н	5,73	6,51	5,90	6,50	6,00	6,68

Результаты расчетов показывают, что отличия в значениях комплексного показателя связаны с меньшим значением показателя «относительное удлинение при разрыве» у полученных образцов подошв по

сравнению с подошвами из первичного сырья, а также показателями совершенства производственного исполнения и электрической безопасности.

Интегральный показатель конкурентоспособности подошв представлен на рисунке 4.6.

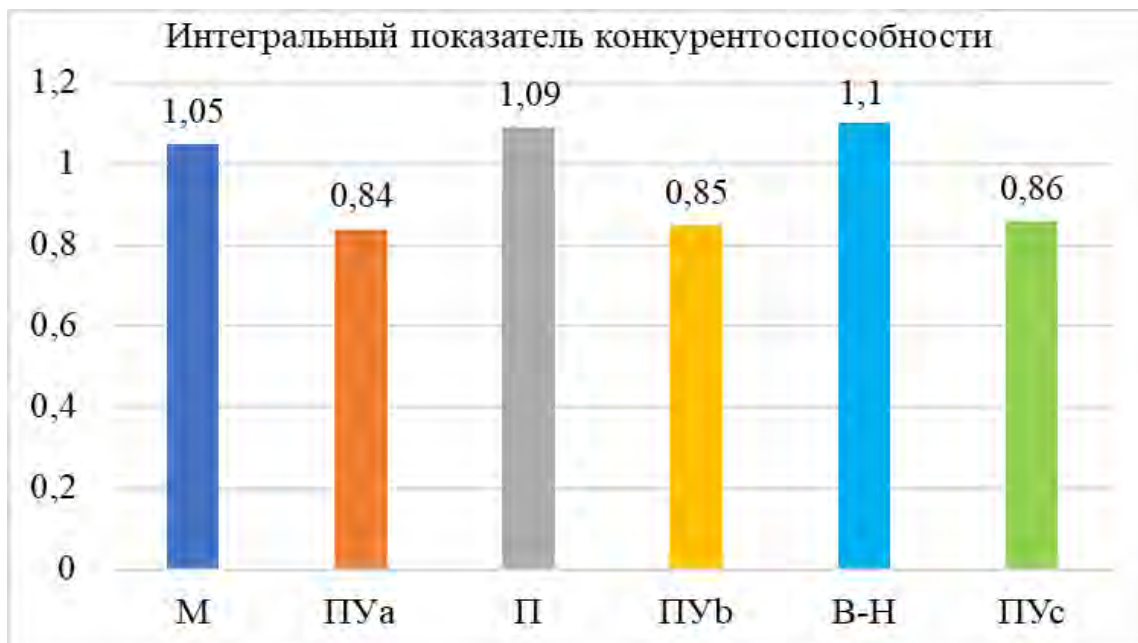


Рисунок 4.6 – Интегральный показатель конкурентоспособности подошв

Необходимо отметить, что расчеты интегрального показателя конкурентоспособности произведены с учетом стоимости материалов по состоянию на ноябрь 2020 г.

Относительный уровень конкурентоспособности для подошв обуви на основе вторичного ППУ составляет:

$$K = \frac{1,05}{0,85} = 1,2, \quad (\text{для М})$$

$$K = \frac{1,09}{0,85} = 1,3, \quad (\text{для В-Н})$$

$$K = \frac{1,10}{0,86} = 1,2. \quad (\text{для В-Н})$$

Результаты расчетов относительного уровня конкурентоспособности свидетельствует о превосходстве полученных подошв обуви на основе вторичного ППУ по конкурентоспособности по сравнению с подошвами обуви из первичного полиуретана.

4.7 Внедрение результатов работы

Результаты работы имеют практическую значимость и представляют определенный интерес для обувных предприятий с точки зрения экономической и экологической выгоды.

В рамках проведенных работ определялись рецептурно-технологические факторы производства материалов, разрабатывались составы и технологии их получения, были проведены исследования свойств полученных материалов, разрабатывались методики их комплексной оценки, эффективности и конкурентоспособности. На рисунке 4.7 представлены результаты комплексных работ, связанные с исследованием свойств материалов и подошв на основе отходов ИК с ПВХ покрытием и отходов ППУ.

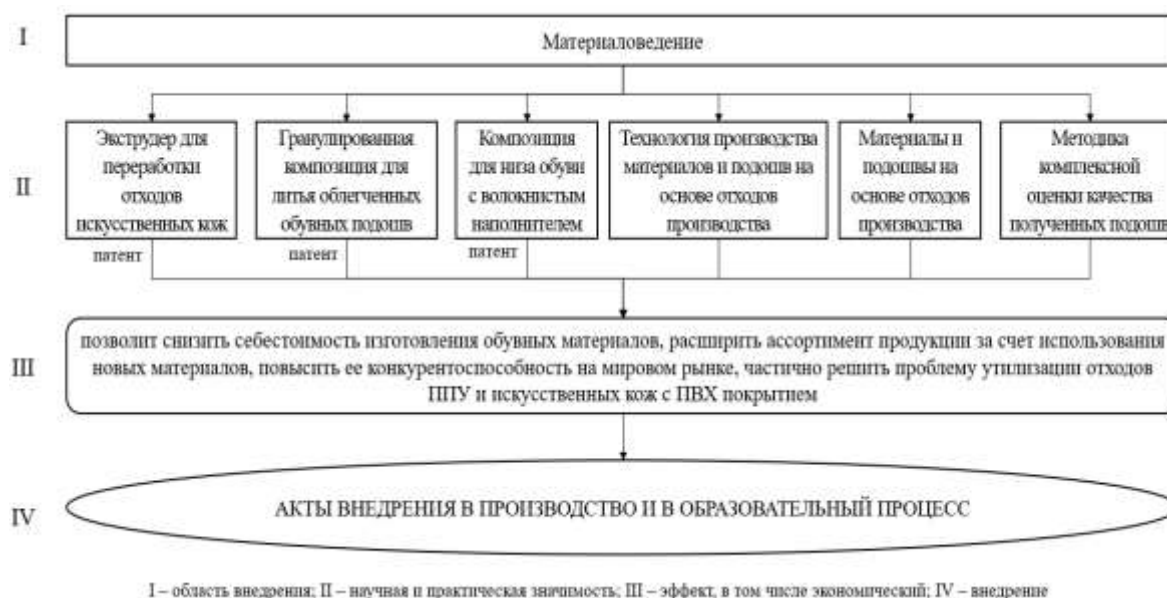


Рисунок 4.7 – Результаты исследований свойств материалов и подошв на основе отходов ИК с ПВХ покрытием и отходов ППУ

Одним из результатов работ является получение следующих патентов [4.41–4.43]:

- на полезную модель «Экструдер для переработки отходов искусственных кож». Использование изобретения позволяет осуществлять переработку отходов искусственных кож, при этом такие этапы, как дробление и экструзия, выполняются одной единицей оборудования, что позволяет сократить затраты на содержание оборудования, а также изменять степень диспергирования отходов при увеличении или уменьшении количества ножей на режущем барабане, что в свою очередь позволяет варьировать показатели качества вторичных композиционных материалов;

– на состав композиции для получения пористых подошв «Гранулированная композиция для литья облегченных обувных подошв». Использование изобретения позволит обеспечить повторную переработку одного из наиболее массовых видов обувных отходов – вторичных полиуретанов, образовавшихся при использовании дорогостоящих полиуретановых композитов зарубежного производства, а также снизить стоимость отечественной обуви и повысить ее конкурентоспособность на мировом рынке;

– на состав композиции для получения волокнисто-наполненных подошв обуви (кожеподобных) «Композиция для низа обуви с волокнистым наполнителем». Техническая задача, которую решает изобретение, заключается в разработке новой композиции для деталей низа обуви, состоящей из отходов пенополиуретана и отходов производства ковров, а именно кнопа стригального полипропиленового. Использование изобретения позволяет снизить себестоимость изготовления обувных материалов, частично решить проблему утилизации отходов ввиду их повторного использования, расширить ассортимент продукции за счет использования новых материалов.

В таблице 4.33 представлены акты внедрения в производство и учебный процесс по результатам работ, связанных с исследованием свойств материалов и подошв из отходов ИК с ПВХ покрытием и отходов ППУ.

Таблица 4.33 – Акты внедрения по результатам работ

Акт внедрения	Мероприятия	Эффект от внедрения
1	2	3
Акты внедрения результатов работы	Предложена технология получения подошв с использованием отходов производства	Способствует уменьшению количества отходов производства, снижению себестоимости готовой продукции, экономии первичных материалов для деталей низа обуви, а изготовленные на ее основе образцы подошв отвечают требованиям, предъявляемым к деталям низа обуви для повседневной носки
Акты испытаний свойств образцов деталей низа	Проведены испытания физико-механических и эксплуатационных свойств	Значения свойств образцов подошв имеют достаточно близкие значения к материалам, применяемым в обувном производстве. В связи с этим полученные материалы могут быть использованы для изготовления материалов и деталей низа обуви
Акты о практическом использовании результатов	Разработаны методики оценки эффективности и конкурентоспособности	Экономический эффект от замены подошв из ПУ на подошвы из отходов ППУ составляет 235,0 руб. на 100 пар обуви по состоянию на ноябрь 2020 г.

Окончание таблицы 4.33

1	2	3
		Рассчитанный относительный уровень конкурентоспособности исследуемых материалов на основе отходов производства, свидетельствует о превосходстве над традиционно применяемыми материалами
Акты о внедрении результатов НИОКР в образовательный процесс	Рецептурно-технологические аспекты получения подошв с использованием отходов производства, свойства и методики оценки их качества, эффективности и конкурентоспособности	Значения свойств соответствуют требованиям к подобным материалам. Разработанные методики позволяют подтвердить целесообразность их использования в качестве подошвенных материалов для повседневной обуви весенне-осеннего периода носки

Научная новизна работы заключается в разработке новых композиционных материалов для деталей низа обуви с использованием отходов производства с достаточным уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств.

Практическая значимость исследований заключается в:

- получении материалов на основе отходов ИК с ПВХ покрытием и вторичного ППУ с физико-механическими и эксплуатационными свойствами, не уступающими по свойствам отечественным аналогам;
- снижении себестоимости обуви (социальный эффект);
- возвращении в сферу производства отходов ИК с ПВХ покрытием и отходов ППУ;
- разработке технологии утилизации отходов ИК с ПВХ покрытием и отходов ППУ и снижении экологической нагрузки.

Результаты исследования направлены в конечном итоге на расширение ассортимента материалов для подошв обуви, повышение уровня их качества, а следовательно, на повышение уровня конкурентоспособности изделий отечественного производства. Данные факторы в совокупности будут способствовать более полному удовлетворению покупательского спроса на обувь отечественных производителей.

Результаты представленной работы внедрены на предприятиях ЭОП УО «ВГТУ», СООО «Белвест» и ЧПУП «Обувное ремесло».

Основные теоретические и практические результаты работы использованы в учебных курсах товароведения, материаловедения и технологии непродовольственных товаров для специальностей 1-54 01 01 «Метрология, стандартизация и сертификация (лёгкая промышленность)» и 1-25 01 09 «Товароведение и экспертиза товаров», а также в курсовом и дипломном проектировании УО «ВГТУ».

Разработана методика оценки качества полученных подошв. Для оценки качества полученных материалов на основе отходов ППУ использовали различные виды комплексной оценки: среднюю арифметическую, среднюю геометрическую и среднюю гармоническую комплексную оценку. Полученные образцы подошв при сравнении с подошвами различных марок, исходным и переработанным пенополиуретанами обладают одними из наилучших свойств.

Разработана методика оценки эффективности полученных подошв, для этого рассчитывались основные статьи затрат, такие как затраты на материалы, электроэнергию, заработная плата, начисления, топливные ресурсы, амортизация, прочие расходы. На основании полученных результатов по данным статьям расхода рассчитывались полная себестоимость вторичного материала, прибыль, цена без НДС, НДС. Стоимость вторичного подошвенного материала составила 5,40 рублей. Стоимость исходного подошвенного материала (полиуретановой подошвы) составляет 7,75 рублей. Фактический экономический эффект от замены подошв из вторичного сырья на подошвы из отходов ППУ, полученных методом литья на машине MainGroupSP 345-3 на 100 пар, и составляет 235,0 руб. по состоянию на ноябрь 2020 г.

Разработана методика оценки конкурентоспособности полученных подошв, по которой интегральный показатель конкурентоспособности рассчитывают как отношение комплексного показателя качества к цене потребления, то есть затратам на его приобретение и использование. Интегральный показатель конкурентоспособности полученного материала составил 1,07; ПУ – 0,9. Относительный уровень конкурентоспособности составил 1,2, что свидетельствует о превосходстве полученного материала по конкурентоспособности по сравнению с ПУ.

Проведена экспериментальная носка обуви на подошве из вторичного композиционного материала из отходов ИК с ПВХ покрытием. Установлено, что по эксплуатационным характеристикам (масса, гибкость, уровень напряженности электростатического поля, прочность крепления подошвы) обувь на подошве из вторичного композиционного материала не уступает обуви на подошве из кожволон. Средний срок службы экспериментальной подошвы составил 165 дней.

Проведена комплексная оценка показателей качества композиционных материалов для низа обуви. В качестве базового образца был использован традиционно применяемый в обувной промышленности материал для низа обуви (кожволон), комплексный показатель качества которого равен 6. Комплексный показатель качества вторичного композиционного материала равен 5,79, что свидетельствует о практически одинаковом уровне качества сравниваемых материалов.

Произведен расчет экономической эффективности при замене кожволон на вторичный композиционный материал из отходов ИК с

ПВХ покрытием, полученный методом литья и методом прокатки. Установлено, что использование метода прокатки для получения вторичных композиционных материалов позволит увеличить экономическую эффективность на 19,3 % по сравнению с методом литья под давлением.

Определен интегральный показатель конкурентоспособности вторичного композиционного материала из отходов ИК с ПВХ покрытием. Результаты расчетов свидетельствуют о превосходстве вторичного композиционного материала над кожволоном по конкурентоспособности, что связано с более низкой стоимостью получаемого вторичного композиционного материала и практически одинаковыми значениями комплексного показателя качества сравниваемых материалов.

Список литературных источников по главе 4

4.1 Папенков, К. В. Экономика природопользования / К. В. Папенков. – М. : Проспект, 2006. – 302 с.

4.2 ИСО 9000:2015. Международный стандарт. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь (издание четвертое). – Введ. 15.09.2015. – ТК 176 Межд. орг. по стандартизации, 2015. – 69 с.

4.3 ГОСТ 15467-79. Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения (с Изменением № 1). – Введ. 01.07.79. – М. : Государственный комитет СССР по стандартам. – М. : Стандартиформ, 2009. – 21 с.

4.4 Программа развития легкой промышленности на 2015–2020 годы с перспективой до 2030 года. – Утверждена : советом концерна «Беллепром» № 2 от 14.05.2018. – Минск, 2018. – 44 с.

4.5 Сироль, С. Р. Баланс первичных и вторичных ресурсов в экономике / С. Р. Сироль // Журнал правовых и экономических исследований. – 2012. – № 2. – С. 166–169.

4.6 Шаповалов, В. М. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов / В. М. Шаповалов [и др.]. – Гомель : ИММС НАН Беларуси, 2003. – 262 с.

4.7 Яшева, Г. А. Бизнес-планирование / Г. А. Яшева. – Витебск : УО «ВГТУ», 2016. – 539 с.

4.8 Бартенев, Г. М. Влияние масштабного фактора на механизм разрушения и долговечность полимеров в твердом состоянии / Г. М. Бартенев, Д. Шерматов, А. Г. Бартенева // ВМС. Серия А, 1998. – № 9. – С. 1465–1473.

4.9 Магомедов, Ш. Ш. Определение показателей конкурентоспособности товаров / Ш. Ш. Магомедов // Стандарты и качество. – 2000. – N 9. – С. 78–79.

4.10 Магомедов, Ш. Ш. Новые показатели износостойкости подошвенных материалов / Ш. Ш. Магомедов // Каучук и резина. – 2003. – № 1. – С. 38–41.

4.11 Михеева, Е. Я. Современные методы оценки качества обуви и обувных материалов / Е. Я. Михеева, Л. С. Беляев. – Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 248 с.

4.12 Садофьев, Р. С. Долговечность, процессы и механизм, протекающие на поверхности и в структуре материалов при эксплуатации обуви / Р. С. Садофьев, Ф. А. Петрище // Фундаментальные и прикладные исследования кооперативного сектора экономики, РУК. – 2013. – № 6. – С. 128–135.

4.13 Справочник обувщика (Технология) / Е. Я. Михеева [и др.]. – М. : Легпромбытиздат, 1989. – 416 с.

4.14 ГОСТ 14226-80. Обувь. Нормы гибкости. – Введ. 01.01.81. – М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 2013. – 6 с.

4.15 СанПиН № 9-29-95. Санитарные нормы допустимых уровней физических факторов при применении товаров народного потребления в бытовых условиях. – Введ. 01.07.96. – Госсанэпиднадзор России, 1995. – 12 с.

4.16 ГОСТ 21463-87. Обувь. Нормы прочности. – Введ. 23.09.87. – М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1987. – 8 с.

4.17 Егорова, Е. А. Ассортимент и оценка качества композиционных материалов из отходов обувного производства / Е. А. Егорова, К. С. Матвеев // Потребительская кооперация: теория, практика, проблемы и перспективы развития : Сб. науч. тр. Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 28–29 сент. 2004 г. / УО «Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации». – Гомель, 2004. – С. 153–155.

4.18 Егорова, Е. А. Показатели качества материалов для низа обуви из отходов производства / Е. А. Егорова // Потребительская кооперация. – 2005. – № 3 (10). – С. 79–82.

4.19 Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении : ГОСТ 426-77. – Взамен ГОСТ 426-66 ; введ. 01.01.78. – Минск : Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1992. – 8 с.

4.20 Надежность и эффективность в технике : справочник. – Т. 4. : Методы подобия в надежности / под общ. ред. В. А. Мельникова, Н. А. Северцева. – М. : Машиностроение, 1987. – 280 с.

4.21 ГОСТ 9.710-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Старение полимерных материалов. Термины и определения. – Введ. 01.01.1986. – М. : Издательство стандартов, 1988. – 10 с.

4.22 ГОСТ 9.708-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Пластмассы. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов. – Введ. 01.01.1985. – М. : Издательство стандартов, 1984. – 10 с.

4.23 ГОСТ 9.066-76. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Метод испытаний на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов. – Введ. 01.01.1977. – М. : Издательство стандартов, 1986. – 11 с.

4.24 Соловьев, А. Н. Оценка и прогнозирование качества текстильных материалов / А. Н. Соловьев, С. М. Кирюхин. – М. : Легкая индустрия, 1984. – 215 с.

4.25 Кирюхин, С. М. Качество тканей / С. М. Кирюхин, Ю. В. Додонкин. – М. : Легпромбытиздат, 1986. – 160 с.

4.26 Радюк, А. Н. Оценка свойств композиционных материалов для подошв обуви на полимерной матрице из вторичного полиуретана / А. Н. Радюк, М. А. Козлова, А. Н. Буркин // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 2. – С. 99–109.

4.27 Азгальдов, Г. Г. О квалиметрии / Г. Г. Азгальдов, Э. П. Райхман; под ред. д.э.н., проф. А. В. Гличева. – М. : Изд-во стандартов, 1973. – 172 с.

4.28 Азгальдов, Г. Г. Количественная оценка качества продукции – квалиметрия. Организация обеспечения качества / Г. Г. Азгальдов. – М. : Знание, 1986. – 116 с.

4.29 Маренков, Н. Л. Управление обеспечением качества и конкурентоспособности продукции. Серия «Высшее образование» / Н. Л. Маренков [и др.]. – Москва : Национальный институт бизнеса. – Ростов-на-Дону : Изд-во «Феникс», 2004. – 512 с.

4.30 Солод, Г. И. Основы квалиметрии : учеб. пособие для слушателей спецфака / Г. И. Солод. – Моск. горн. ин-т. – М. : МГИ, 1991. – 83 с.

4.31 Грачев, М. В. Качество продукции и стандартизация в текстильной промышленности / М. В. Грачев, Л. И. Понятовская, Р. А. Принцева. – М. : «Легкая индустрия», 1974. – 136 с.

4.32 Радюк, А. Н. Обоснование показателей свойств материалов для оптимизации технологического процесса переработки отходов полиуретана / А. Н. Радюк // Моделирование в технике и экономике: материалы докладов Междунар. науч.-практ. конф., Витебск, 23–24 марта 2016 г. / Витебский гос. технол. ун-т; редкол.: Е. В. Ванкевич (гл. ред.). – Витебск, 2016. – С. 148–150.

4.33 Радюк, А. Н. Анализ показателей качества материалов для низа обуви / А. Н. Радюк, Н. В. Цобанова // Междунар. научно-технич. конф. «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности», посвященной году науки, г. Витебск, 21–22 ноября 2017 г. – УО «ВГТУ» Витебск, 2017. – С. 281–283.

4.34 TIODE [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.tiobe.com/tiobe-index/>. – Дата доступа: 04.06.2020.

4.35 Радюк, А. Н. Разработка программы для расчета комплексной оценки качества материалов для изделий легкой промышленности / А. Н. Радюк, Е. М. Лобацкая, П. Г. Деркаченко // Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности : материалы Междунар. научно-технич. конф., Витебск, 13–14 ноября 2019 г. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2019. – С. 302–304.

4.36 Яшева, Г. А. Конкурентоспособность предприятий легкой промышленности: оценка и направления повышения / Г. А. Яшева, Н. Л. Прокофьева, В. В. Квасникова. – Витебск : УО «ВГТУ», 2003. – 302 с.

4.37 Козьякова, Е. Б. Качество обуви / Е. Б. Козьякова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2003. – № 4. – С. 19–20.

4.38 Воронов, Н. Ф. Сегментация обувных рынков и ее влияние на конкурентоспособность обуви / Н. Ф. Воронов // Кожевенно-обувная промышленность. – 2003. – № 1. – С. 14–15.

4.39 Воронов, Н. Ф. Основные принципы и подходы к определению конкурентоспособности современной обуви / Н. Ф. Воронов // Кожевенно-обувная промышленность. – 2005. – № 1. – С. 23–24.

4.40 Сыцко, В. Е. Методика оценки конкурентоспособности швейных изделий / В. Е. Сыцко // Швейная промышленность. – 1996. – № 2. – С. 20–29.

4.41 Экструдер для переработки отходов искусственных кож : патент ВУ 1964 / К. С. Матвеев, А. К. Новиков, А. Н. Голубев, Е. А. Егорова, Д. В. Розов, Д. С. Ревин. – Оpubл. 30.06.2005.

4.42 Гранулированная композиция для получения обувных подошв методом литья : патент ВУ 23349 / А. Н. Буркин, В. М. Шаповалов, С. В. Зотов, К. В. Овчинников, В. А. Гольдаде, А. Н. Радюк, Н.М. Соколова, В. Д. Борозна, Н. С. Ковальков. – Оpubл. 30.10.2021.

4.43 Композиция для низа обуви с волокнистым наполнителем : патент ВУ 23548 / А. Н. Буркин, А. Н. Радюк, Н. С. Ковальков, В. М. Шаповалов, С. В. Зотов, К. В. Овчинников, А. А. Тимофеев. – Оpubл. 30.08.2019.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результатом проведенной работы является разработка новых материалов на основе отходов производства (отходов ИК с ПВХ покрытием и ППУ), предназначенных для подошв обуви. Использование таких материалов дает возможность возратить в сферу производства образующиеся отходы, развить местную сырьевую базу, расширить ассортимент обувных материалов и повысить конкурентоспособность обуви отечественного производства за счет снижения себестоимости полученных вторичных материалов.

Разработанные материалы на основе отходов ИК с ПВХ покрытием по показателям потребительских свойств рекомендованы к использованию в обувной промышленности в качестве подошвенных материалов. Проведенные испытания обуви методом экспериментальной носки показали, что по эксплуатационным характеристикам вторичный композиционный материал не уступает кожволону. Использование предлагаемого метода переработки отходов ИК и разработанного оборудования позволит расширить ассортимент материалов для низа обуви и решить вопрос утилизации образующихся отходов искусственных кож с ПВХ покрытием.

Разработанные материалы на основе отходов ППУ внедрены в производство для мужской и женской повседневной обуви в качестве подошв, производимых на современном литьевом оборудовании фирмы MainGroup, которое используется в мировой практике для производства обуви. Полученные изделия обладают высокой добавленной стоимостью, а их потребительские свойства не уступают аналогам. Применение материалов на основе отходов ППУ позволяет уменьшить импортную составляющую в себестоимости изделий на 0,2 усл.ед. по сравнению с аналогичными изделиями, а также расширить ассортимент материалов за счет использования отходов производства и частично решить проблему экологической безопасности, связанную с переработкой токсичных отходов, не подлежащих захоронению на полигоне ТБО.

Использование результатов работы позволяет обоснованно осуществлять выбор ингредиентов для производства обувных подошв с заданными свойствами на стадии входного контроля качества сырья, прогнозировать свойства обуви при хранении в естественных климатических условиях, оценивать ее ресурс и вероятность возврата потребителями.

В работе предложена программа для проведения комплексной оценки качества материалов на основе отходов производства, позволяющая выявить наилучший вариант материала по его свойствам в комплексе различных видов оценки.

Эффективность работы состоит из различных составляющих: экономической, экологической и социальной. Социальная характеристика эффективности для потребителя связана с повышением степени удовлетворенности потребителей относительно недорогой обувью при достаточно высоком уровне эксплуатационных характеристик подошвенных материалов и подошв. Экологическая эффективность проявляется в снижении платежей за размещение отходов и предотвращению экологического ущерба природной среде и земельным ресурсам, а также сохранению дорогостоящих первичных ресурсов для повторного использования (рециклинга). Экономический эффект от использования разработок формируется за счет использования вместо первичного сырья отходов производства, что влечет за собой снижение себестоимости произведенной продукции. Также экономический эффект формируется за счет повышения ее долговечности.

Относительный уровень конкурентоспособности подошв из отходов производства превосходит аналогичные материалы из первичного сырья.

Разработанные новые материалы и технологии их производства позволяют расширить ассортимент материалов для низа обуви и заменить импортные материалы при производстве товаров народного потребления.

В перспективе планируется более глубокое исследование структурно-морфологических изменений в материалах при добавлении тех или иных ингредиентов, что позволит проводить оценочные суждения и составлять рекомендации относительно возможности использования этих материалов в целях повышения уровня качества и конкурентоспособности отечественной обуви.

Научное издание

Радюк Анастасия Николаевна
Ковальчук Елена Александровна
Буркин Александр Николаевич

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОДОШВ ОБУВИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Монография

Редактор *Т.А. Осипова*
Корректор *Т.А. Осипова*
Компьютерная верстка *А.Н. Радюк*

Подписано к печати 16.11.2022. Формат 60x90 ¹/₁₆. Усл. печ. листов 20,0.
Уч.-изд. листов 25,3. Тираж 100 экз. Заказ № 306

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»
210038, г. Витебск, Московский пр., 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.