

УДК 678.074:685.312.8.001.76

Создание перспективных путей импортозамещения в русле эффективного использования вторичного сырья на основе эластополимерных материалов

**Каримов Б.Б.¹, соиск., асс.,
Ибрагимов А.Т.¹, д.т.н., проф.,
Абдураззаков К.Х.², соиск.,
предприниматель,
исп.директор**

¹Ташкентский институт
текстильной и легкой
промышленности,
г. Ташкент, Республика Узбекистан,
²ООО «Ташкент-Резина»,
г. Ташкент, Республика Узбекистан

Реферат. В статье изложены эффективные способы получения привитых адгезивных сополимеров, синтезированных на основе эмульсионных каучуков (натуральные, бутадиен-стирольные (нитрильные), изопреновые, хлоропреновые) и акриловых мономеров (производных) клеевых латексных эластополимерных композиционных материалов, а также связующие (синтетические смолы, алифатические и ароматические углеводороды, сложные эфиры) применяемых для крепления обувных комплектующих деталей.

По результатам исследований определены кинетические параметры, влияющие на коллоидно-реологические характеристики смесей в составе многокомпонентных систем с оптимальным составом и условиями проведения процессов синтеза. Взаимосовместимость исходных компонентов и ингредиентов, в числе мономеров и олигомеров, а также каучуков с производными полифункциональных соединений и их реакционная способность научно обосновано со строением разветвленной структуры межмолекулярных звеньев за счет расположения активных групп в отношении тесного контакта сопряженных связей. Полученные полифункциональные клеевые суспензии на основе термоэластополимерных (ТЭП) композитов предназначены для использования в разных сферах производства – строительстве, быту и т. д. в качестве крепящих клеевых адгезивов и склеивания таких материалов как резина, стекло, кожевенные изделия, ткань, дерево, картон, поролон, пластиков и других пористых и волокнистых материалов, а также различных полимерных конструкций друг с другом в любых сочетаниях. Межслойный состав ТЭП-композиций можно варьировать путем введения в смесь полимеров, широко выпускаемых в промышленном масштабе и часто применяемых в производстве термопластов полиолефинового ряда, например, разных

типов и модификации поливинилхлоридных (ПВХ) пластиков, включая в т. ч. и жесткой структуры. В этом сочетании формированные многослойные конструкционные материалы эффективны для склеивания разных типов эластомеров и резинопolyмерных деталей, включая коженно-обувных комплектующих обуви и галантерейных аксессуаров фурнитур мебели.

Ключевые слова: каучуки, мономеры, клеевая композиция, эластополимеры, литье, обувь.

Введение

В настоящее время промышленное производство разных отраслей по выпуску высоко-рентабельной продукции требует широкого внедрения наукоемких технологий, основанных на масштабное осуществление процессов, связанных с трансформацией инновационных и цифровых многокомпонентных систем, путем освоения модернизации, реструктуризации мощностей предприятия и результативных кластерных методик организации труда.

В рамках ритмичного обеспечения высокого уровня производства и комплексного освоения импортозамещения в текстильной и коженно-обувной отрасли промышленности ожидается к 2025 году увеличить объем выпуска товаров с высокой добавленной стоимостью в разы. В химической индустрии по производству минеральных удобрений начат выпуск малотоннажной полимерной продукции. Нефтегазовая отрасль стабильно развивается благодаря локализации производства, внедрению высокотехнологичных инновационных идей и научно-технических решений в перспективных планах по освоению разработок ноу-хау. Совместно с иностранными инвесторами, в т. ч. белорусскими партнерами осуществляются крупные проекты, направленные на глубокую переработку природного газа, обеспечивающие реализацию программы развития промышленных предприятий, направленную на снижение объема импортных поставок полимерных материалов и вспомогательных комплектующих деталей и готовый изделий. Например, на базе Шуртанского газохимического комплекса ввели современные мощности по выпуску жидкого синтетического топлива, в акционерном обществе «Навои-азот» – азотной кислоты, аммиака и карбамида [1].

Мировой объем производства эластопolyмерных материалов может достичь несколько миллионов тонн в год и продолжает постепенно расти. В условиях развитой рыночной конкуренции и трансформационных цифровых технологий актуальной задачей является дальнейшее улучшение комплекса свойств товарной продукции, с учетом многократной переработки производственных полимерных отходов, структурных факторов (со)полимеров и их соотношения в составе смеси [2–4]. Эластопolyмерные клеевые композиции и эмульсии водных дисперсий латексов из-за стабильности функционирования и структурообразования имеют уникальную способность – проявлять свойства сопротивлений

к высоким обратимым деформациям в условиях относительно небольших нагрузок при применении каучуков разной марки и модификации. Кроме того, в состав реакционной смеси полимеров вводят различные порошкообразные продукты – стабилизирующие добавки и красители, которые при длительном перемешивании коагулируются. Размер частиц дисперсной фазы в составе латексах в виде эмульсий и/или суспензий могут достигать в пределах 0,02–0,2 мкм [5].

Целью исследования является разработка способов технологии получения слоистых (не)тканевых термоэластоплимерных (ТЭП) изоляционных материалов, обладающих гидрофобными свойствами, а также адгезивной способностью.

Объектами экспериментов служат каучуки общего и специального назначения: изопреновые (СКИ), полихлоропрен (Наирит), бутадиеновые (СКД), и их нитрильные (СКН), стирольные (СКС) модификации с термопластами полиолефинового ряда – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), поливинилхлорид (ПВХ) пластикаты, полипропилен (ПП), а также регенератные продукты на основе термопластичной резины, сополимера этилена с винилацетатом (EVA) – товарное название «Sevilen» и кожевенно-обувные отходы с добавлением пластификаторов, наполнителей, ускорителей и активаторов вулканизации. Получены ТЭП-композиты двух типов: монолитные и пористой структуры способом горячей вулканизации и литьем под давлением под воздействием разных температурных режимов. В промышленных циклах заготовки клеев и герметиков широкое применение находят ТЭП, в которых используют эластомерные продукты на основе блока сополимеров типа S(E)BS (стирол-этилен-бутадиен-стирольные каучуки), полученные путем селективной гидрогенизации, характеризующиеся превосходными механическими свойствами, прочностью и стойкостью к тепловому старению, а также высокой термической и цветовой стабильностью. Разнообразие опытных рецептур с варьированным составом способствуют деформируемости и эластичности в широких пределах диапазона температурных интервалов. К числу области применения ТЭП композитов можно привести такие субстанции, как производства клеев-расплавов, модификация полимеров путем компаундирования реакционно-совместимых компонентов. При получении клеевых латексных ТЭП сополимеров на основе водных дисперсий эмульсионных хлоропреновых каучуков (Наирит) нами опробован метод привитой сополимеризации эластомеров с мономером термопластичного полимера. В качестве связующего мономерного продукта использована гомогенная система, в присутствии акриловой кислоты инициированная с персульфатом калия (ПК) [6]. Ниже в таблицах 1 и 2 приведены основные технические характеристики промышленных аналогов герметик-клеев, полученных на основе водных дисперсий латексов полихлоропреновых каучуков, наподобие типа «Dispercoll-S».

Полуфабрикатные продукты «Dispercoll S» часто применяются в ходе приготовления водных суспензий, а также сухих дисперсий клеев и ламинированных герметиков в обувной промышленности (сборка верха, наклейка подошв), в строительных конструкциях и мебельных фасадах (обивка поролоном, матрасы), в автомобильной и прочих отраслях промышленности. Известно, что полихлоропреновые дисперсии получа-

ют эмульсионной полимеризацией хлоропрена, основываясь законами физики и химии высокомолекулярных соединений. В ходе практического применения компоненты смешивают в быстровращающейся перемешивающейся системе, в которой получается устойчивая клеевая масса с водородным показателем (pH) около отметки 12 (сильная щелочная среда) и относительной вязкостью 300 мПа.с. Для того чтобы регулировать состав и агрегативность суспензий приготавливают водный раствор 10%-ной лимонной кислоты, затем очищают поверхности субстратов из механических примесей и после этого приступают к нанесению клеевых слоев, удельный показатель плотности которых колеблется около 180 г/м².

Таблица 1 – Основные технические характеристики промышленных образцов клеев и герметик расплавов на основе смеси полимеров – бутадиен-стирольных каучуков

Товарное наименование продукта	Содержание связанного мономера (стирол), % масс. ч.	Макро молекулярная структура	Вязкость по Брукфильду, ρ	Область применения
Europrene Sol TH 2311	30	Линейная	500	Клеи-расплавы, герметики, модификация полимеров
Europrene Sol TH 2312	30	Линейная	1600	Компаундирование, адгезивы, модификация полимеров
Europrene Sol TH 2314	31	Линейная	1600	Компаундирование
Europrene Sol TH 2315	32	Линейная	–	Компаундирование
Europrene Sol THX 2316	32	Линейная	–	Компаунды для производства оконных уплотнителей

Таблица 2 – Соотношение компонентов в составе промышленной рецептуры адгезивов

№ п/п	Тип и наименование ингредиентов	Содержание, масс. ч. (%)
1	2	3
1	Полихлоропреновая дисперсия марки S 75 и S 85 (1:6), связующие добавки в виде твердых веществ около 55 %	67–70
2	Полиакрилатная дисперсия марки Acronal S 400, связующие добавки в виде твердых веществ около 56 %	9,5–10,3
3	Полистирол-бутадиеновая дисперсия марки Intex 131 с твердым веществом около 65 %	17,8–18,4

Окончание таблицы 2

1	2	3
4	Пластификатор (сложный бензиловый эфир)	1,8–2,3
5	Лаурилсульфат натрия	2,7–3,5
6	Противостаритель	1,3–1,6
7	Буферный раствор , состоящий из глицина, буры, щелочи (NaOH), гидрокарбоната аммония	0,5–0,9

Экспериментальная часть

Различные марки клеев отличаются степенью кристаллизации. Этот показатель характеризуется скоростью схватывания – быстрая, средняя и очень медленная. Особое качество практического применения полимерных смесей – это проявление свойств липкости с высокой адгезивностью регулировки их действия по продолжительности времени и скорости кристаллизации. При этом, себестоимость сырья для водно-дисперсионных контактных клеев значительно ниже, чем стоимость растворных аналогов. Благодаря более высокому содержанию сухого продукта водно-дисперсионные клеи можно наносить один раз. В таблице 3 приводятся основные технические характеристики полуфабрикатных адгезивных продуктов опытных лабораторных образцов, в сравнении с промышленными аналогами.

Таблица 3 – Зависимость степени кристаллизации коллоидных суспензий разных типов адгезивов от значения величины среды раствора и по содержанию сухого остатка

Наименование продукта	Сухой остаток, %	pH среды	Степень кристаллизации	Содержание геля
Dispercoll S	55÷56	12	Средняя	Среднее
TEP PEVA-30/70	58÷59	13	Быстрая	Низкое
Dispercoll S	45÷55	13	Медленная	Низкое
TEP PAE 30/40/30	29÷35	9	Очень быстрая	Очень низкое

В результате анализа экспериментальных данных можно установить следующий порядок последовательных этапов использования клеев и герметиков, позволяющих избежать образования трещин и выпуклостей на поверхностях материалов, подлежащих склеиванию. Для этого необходимо нанести клеящие компоненты и суспензии отдельным образом, то есть склеивания двух типов субстратов поочередно. Причем, один субстрат покрывают слоем клея на водной основе (клеевая основа дисперсии из полихлоропреновых полиолефинов и присадок со значением величины водородного показателя (pH) в пределах 10–13). Далее на поверхность обрабатываемого материала наносят первый и/или второй субстрат раствора активатора, содержащий в своем составе вещества орга-

нического происхождения, характеризующиеся кислыми функциональными активными группировками. Затем, осуществляют процессы склеивание покрытых поверхностей под легким давлением, обеспечивающие адгезивный контакт между слоем клеевой суспензии и текстильным кордным материалом. Стабильность многослойных межфазных конструкций обеспечивается за счет фиксации в течение необходимого промежутка времени.

Данный способ склеивания субстратов с помощью клеевой суспензии на водной основе латексов полихлоропреновых каучуков с использованием разных типов и модификации полиолефинов (ПЭВА, ПАН, АА) отличается тем, что высокая адгезивная способность проявляется при содержании компонентов в смеси в соотношении 30:40:30 масс. ч., причём, один субстрат характеризуется слоем клея, который дополнительно снабжен 5 % концентрацией активатора, в качестве которого использован резиновый ингредиент ZnO . В целях выявления растворимости продуктов, нами предварительно были проведены визуальные опытные испытания по приготовлению коллоидных золь суспензий, с использованием различных видов органических растворителей, таких как диметилформамид (ДМФА), производных галоген-углеводородов – тетра хлор(метан)этан (ТХ(М)Э), бензол (толуол, ксилол), диметилсульфоксид (ДМСО), диоксан (ДО). Результаты анализов показаны в нижеследующей таблице 4.

Таблица 4 – Сравнительный анализ процессов относительного набухания эластополимерных гранул при различных средах органических растворителей

№ п/п	Тип и марка регенератов	Степень значения величины набухания в средах следующих органических растворителей (%), при продолжительности времени: 72 часа						
		Бензол (толуол или ксилол)	Бензин	ДМФА	Диоксан	ДМСО	ТХМ	ТХЭ
1	Этилен-винилацетат (EVA)	60 (хорош)	80 (актив)	30 (пассив)	25 (пассив)	22 (пассив)	97 (актив)	98 (актив)
2	Термопластичная резина (ТПР)	90 (актив)	96 (актив)	35 (пассив)	30 (пассив)	24 (пассив)	65 (хорош)	70 (хорош)

За счет варьирования составов и содержаний исходных компонентов наряду со связующими добавками возможно достичь определенных заранее заданных свойств материалов, а также их структурообразования в процессах модификации межмолекулярных связей. Нами, в работах [5, 6] достоверно обоснованы теоретические аспекты проявления повышенной адгезии полифункциональных звеньев синтезированных термопластичных акрилатов при формировании слоистых волокнистых материалов. В лабораторных условиях были получены модифицированные фильтрующие тканевые мембраны дублированием латексной основой водных дисперсий синтетических каучуков – бутадиен-нитрильного

марки СКН-26, изопренового СКИ-3 – эмульсионного и растворного, а также хлоропренового типа «Nairit», обладающие повышенным комплексом эксплуатационных свойств. В производственных условиях апробированы этапы изготовления слоистых фильтрующих мембран по разновидностям полифункциональных композитных материалов на резинотекстильном корде. В таблицах 5 и 6 приводятся опытные рецептуры латексных адгезивов.

Таблица 5 – Эмульсионные латексные суспензии на основе каучуковых адгезивов

№ п/п	Наименование сырья и соотношения добавок	Концентрация, масс. ч.
1	Акриламид (АА)+отходы волокна «Nitron» (85+15)	100
2	Дистиллированная вода	200
3	Персульфат аммония (ПА)	0,5
4	Бисульфит натрия (БН)	0,2
5	Эмульгатор: натриевая соль алкансульфоокислоты – $C_n H_{2n+1} SO_3 Na$	2–10

Таблица 6 – Опытный состав рецептуры латексных эластополимерных адгезивов в эмульсионной среде

№ п/п	Наименование компонентов и ингредиентов, в качестве сырья в исходной смеси	Количественная концентрация, масс. ч.
1	Акрилатные эластополимерные смеси – акриламид (АА) + акрилонитрил (АН) + метакриловая кислота (МАК) или ее метиловые или же бутиловые эфирные производные – ММА, БМА (60+20+20)	100
2	Регенерат – порошкообразные гранулы сополимерного продукта EVA	5÷10
3	Тетрахлорэтан (органический растворитель)	По отношению объема
4	Нефрас (органический растворитель)	По отношению объема
5	Дистиллированная вода	200
6	Пероксид бензоила или персульфат аммония	0,5 % (по отношению к объемной концентрации мономерного продукта)
7	Бисульфат натрия (стабилизатор)	0,2
8	Эмульгатор (пластификатор, смягчитель – ДОФ (ДБФ))	2÷10

В химической и обувной отраслях промышленности чаще всего выпускают широко применяемые хлоропреновые клеевые субстанции на органическом растворителе (бензин, бензол, скипидар и пр.). При этом клеевые слои наносят в виде раствора на водной основе или же дисперсий, после этого растворитель со временем может улетучиваться, а

пленка – приклепляется. Применение такого рода органических растворителей требует больших затрат и продолжительности времени, вследствие содержания их не всегда соответствует настоящим периодам развития отрасли и требованиям мероприятий по охране окружающей среды. За счет регулирования составов и концентрации дисперсной фазы, возможно изменить среду раствора, соответствующим значением величины водородного показателя $pH \leq$ или же ≥ 7 , в зависимости от области и характера применения того или иного готового товарного изделия.

Эффективная работоспособность и уровень квалификации рабочего персонала, а также инженерно-технических работников того или иного предприятия являются важной опорой для обеспечения рентабельности хозяйствующих субъектов. Бесперебойная производственная деятельность любой формы собственности предприятий требует соблюдения всех норм и правил природоохранных мероприятий и комплексного использования вторичных ресурсов [7–9].

Чаще всего для выпуска летних сезонных видов обуви (тапочек, сандалей) используют ЭВА (сополимер этилена с винилацетатом) и поливинилхлоридные (ПВХ)-пластики, которые накапливаются на территории предприятия в большом объеме. По статистике после литья (вулканизации), в среднем одна третья часть сырья остается в виде безвозвратных отходов. Вулканизованные, то есть после термической обработки ЭВА являются терморегулирующими полимерами, которые не переходят в первоначальное состояние. Во время технологических процессов оснастки обуви и литья полимерных гранул образуются множество дефектов и бракованных изделий, которые подвергаются последующей обработке.

Самым эффективным способом утилизации изношенных комплектующих обувных деталей является термомеханическая обработка, включающая ряд последовательных операций. Эти стадии состоят из измельчения (гранулирования); смешения с избыточным количеством вулканизующих агентов – активаторами и ускорителями вулканизации, в качестве которых использованы сера, окись цинка, тетраметилтиурамдисульфид (ТМТДС) и Неозон Д. Реакционную смесь из тонкоизмельченных резиновых порошков подвергают подвулканизации. Через некоторое время порошкообразные гранулы становятся хрупкими. После чего их просеивают, с помощью вибросит, и отделяют от не прореагировавших примесей, разделяя на фракции по дисперсности (резиновая мука). Полученные повторной переработкой сухие порошкообразные продукты являются готовым полуфабрикатом – наполнителем для клеевых эластоплимерных композитов и сырых резиновых смесей. В составе рецептур клеевых термоэластопластов из термопластичных резин, содержание резиновой муки может колебаться от 5 до 10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. К тому же, подобного рода добавки в определенной степени (7 %) усиливают упруго-прочностные характеристики изделий, снижая усадку материалов на 9 % по отношению рабочей зоны площади поверхности образцов.

Разработаны способ и оптимальный состав полимерной композиции для изготовления синтетических покрытий спортивных площадок, современный материал, включающий

вторичные отходы ЭВА и другие связующие добавки. Цветные ЭВА гранулы, имеющие весьма широкий спектр применения, используются для укладки напольных покрытий наливным методом на спортивных площадках, легкоатлетических беговых дорожках. Также применяется в производстве плит, рулонных изделиях, засыпке полей из искусственной травы. Предлагаемая разработка способствует возможности утилизации отходов производства, выпуска экологически безопасной продукции, ресурсосбережению и повышению надежности материала. Эффективность разработки технологий применения ЭВА гранул состоит в том, что данная композиция, используемая в производстве резиновых покрытий, имеет значительные преимущества перед другими аналогами.

Ниже приводится принципиальная технологическая схема переработки отходов производства резин с последующей заготовкой слоистых (сэндвич) полимерных покрытий для пролета спортивных площадок (рис. 1).

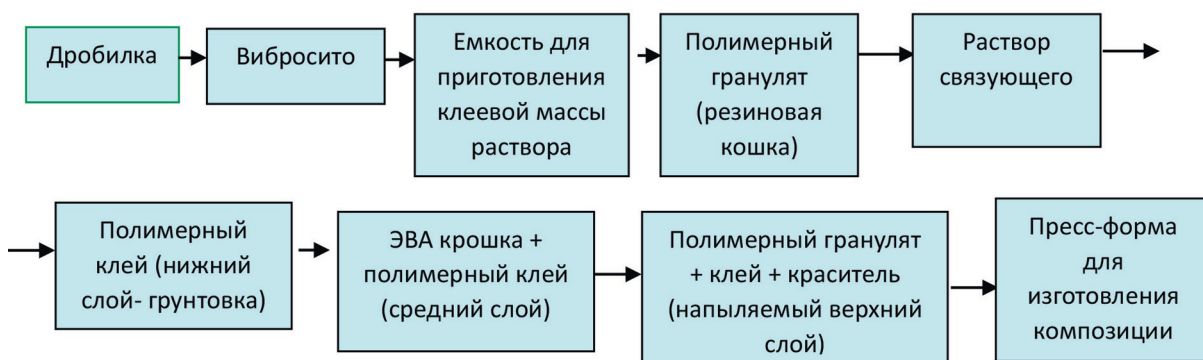


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема переработки отходов производства резин

Разработанная технология в рамках повторной переработки вулканизованных резин и их способов освоения успешно внедрены в нескольких предприятиях резинотехнических и обувной отрасли промышленности. Полученные результаты по разработке способа и состава полимерной композиции, включающей вторичные отходы обувного производства (в основном NBR-каучук, сополимер ЭВА и др. связующие добавки), возможно использовать в качестве в виде клеев-расплавов, адгезивов, герметиков, а также для изготовления синтетических покрытий спортивных площадок. Нами разработаны способы эффективного получения композиционных полимерных материалов с участием эмульсионных каучуков и акриловых мономеров (производных) клеевых латексных термоэластопластов, применяемых для крепления конструкций и разных комплектующих деталей.

Текучесть смеси определяли с вычислением значения величины относительной вязкости каучуков при одинаковых условиях переработки на капиллярном вискозиметре при прогреве смеси в течение 10 мин при температуре от 60 до $80 \pm 2^\circ\text{C}$ и выдавливании под напряжением 50 кГ/см^2 (табл. 7).

Таблица 7 – Показатели текучести расплавов разных типов каучуков

Название и тип	Относительная вязкость, мм ³ /мин	
	пластифицированный	необработанный
Натуральный каучук (НК - гуттаперча)	46±2	1,5±0,2
Синтетического происхождения: СКИ-3 (изопреновый)	60±2	4±2
СКН-18 (бутадиен-нитрильный)	42±2	3±2
Хлоропрен (Наирит)	40±2	4±2
СКС-30 (бутадиен-стирольный)	1,2±0,2	0,9±0,2
СКБ (бутиловый)	0,6±0,1	0,3±0,2
СКД (полибутадиен)	0,5±0,1	4,0±2

Экспериментально установлено, что текучесть эластоплимерных смесей на основе каучуков и термопластичных полимеров меняется с изменением приложенного напряжения, а в свою очередь, реологические характеристики коллоидных систем, в т. ч. вязкость, среда дисперсий, время и вид сушки, температура кипения, концентрация остаточного растворителя, а также давление прессования, усадка и активация липкости адгезивных пленок и др. во многом зависят от молекулярной массы исходного полимерного продукта и ее степенью распределения по фракциям в макромолекулярной цепочке. При изготовлении деталей обуви и крепления соединительных узлов конструкций важными являются отбор соответствующих компонентов по мере реакционной способности и характеров совместимости с учетом коллоидно-реологических параметров (дисперсия, диффузия). К эксплуатационным факторам формованных смесей эластоплимеров относятся число и характеры воздействия статистических и динамических деформаций при склеивании крепежных конструкций деталей обуви (верха, кожи, меха, низа подошвы и др.), которые должны быть гигроскопичными, деформируемыми при длительном времени эксплуатации, устойчивыми при разных погодных и атмосферных климатических условиях, а также к действиям воды и различных агрессивных сред.

Исследованы физико-механические показатели клеевого крепления деталей обуви, свойства которых зависят от ряда конструктивных, технологических и эксплуатационных, а также внешних физических факторов, обуславливающих разную конструкции клеевых швов (геометрическими размерами частиц, характером соединительных элементов и узлов деталей), исходной структурой и специфическими свойствами адгезивных материалов субстрата. Повышенная прочность крепления клеевых субстратов зависит от характера поверхностных явлений и площади поперечного сечения слоев склеиваемых материалов после предварительной механической обработки. Связь большинства факторов с прочностью склеивания имеет экстремальный характер (достижение состояния максимального значения прочности склеивания при определенном диапазоне факторов

воздействий). Ниже в таблице 8 приводятся сравнительный анализ характера изменения показателей прочности крепления разных подошвенных материалов.

Таблица 8 – Зависимость допустимых значений величины прочности склеивания деталей при изготовления крепежных соединительных узлов на основе разных видов конструкционных материалов

Наименование обрабатываемого поверхностного слоя	Прочность крепления, H (кгс), не менее
Кожа, резина (моноконтинентная)	100 (10)
Резина (пористая): черная; цветная	130 (13) 160 (16)

Использование полиолефинов, в т. ч. ПЭНП способствует приданию эластоплимерным композитам высокой термостойкости, а полученным материалам – легкости, упруго-эластичных свойств и наибольшей плотности. Рецепт пористых легких цветных и черных резин с плотностью 0,3–0,5 г/см³ приведена в нижеследующей таблице 9.

Таблица 9 – Состав рецептуры эластоплимерных смесей при получении формованных резин с разной структурой (пористые и моноконтинентные)

Тип и наименование основных ингредиентов	Материалы	
	цветной	черной
	Содержание количества концентрации, масс. ч.	
NBR-гранулы на основе каучука марки СКН-40	35,0	35,0
Полиолефин – ПЭВД (низкой плотности)	15,0	15,0
Наполнитель, усилитель – технический углерод: черная сажа – газовая белая сажа	- 17,8	18,3 -
Пластификатор – смягчитель: канифоль вазелин стеарин	2,0 2,0 2,0	1,5 1,5 2,0
ПВХ – термопластифицированный	10,0	10,0
Активатор вулканизации – окись цинка литонон каптакс	4,0 5,0 0,3	4,0 3,5 9,2
Вулканизующий агент – сера	1,5	1,5
Красящие добавки – пигменты	0,5	0,5
Порообразователь – азодикарбонамид (спорофор марки ЧХЗ-21 или 50)	5,0	6,0

Для ритмичного проведения процессов вулканизации применяют разные типы резиновых смесей, изготовленных на основе различных типов и модификации каучуков. К каждому их типу предъявляют особые требования, то есть вулканизированные резиновые смеси должны хорошо формоваться в пресс-форме, обладать высокой текучестью, что может быть достигнуто использованием стереорегулярных синтетических и натуральных каучуков. Вместе с тем резиновые смеси низкой текучести требуют длительного времени вулканизации. Формуемость смесей улучшается при повышении содержания пластификаторов до 30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Однако избыток пластификаторов может снижать прочность готовых вулканизатов и скрепления в основе склеивания деталей и конструкций. С другой стороны, в состав смеси для горячей вулканизации возможно добавление значительного количества (от 10 до 20 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука) наполнителей (минеральных – TiO_2 , активных – технический углерод – сажа – C), а также связующих и эмульгирующих добавок (синтетические смолы, поверхностно-активные вещества), регенерат эластомеров, по которым использованы измельченные резино-полимерные крошки (резиновая мука) в качестве вторичного сырья, что способствует улучшению износостойкости ТЭП-композитов и конструкционных материалов на их основе.

В целях снижения объемных масс конструкций товаров и деталей в состав эластополимерных смесей на резиновой основе вводили 1,5–3 масс. ч. спорообразующих веществ на 100 масс. ч. каучука. Важным показателем является пластичность сырых резиновых смесей, величина значений которой принята равной по отметкам 0,2–0,3 усл. ед. по Карреру для изготовления изделий с монолитной структурой, и 0,35–0,60 усл. ед. – пористых материалов. Смеси должны хорошо и быстро формоваться, что достигается с их высокой пластичностью (0,50–0,55 усл. ед. по Карреру).

Резиновые смеси методом горячей вулканизации изготавливают по общепринятой методике:

- подготовка сырья и материалов (просеивание, взвешивания, измельчение, пластикация);
- смешение ингредиентов на вальцах или в резиносмесителях;
- калибрование смеси на каландрах;
- термообработка, которая отличается от других технологических этапов цикла тем, что детали, вырубленные из калиброванной ленты резиновой смеси определенной толщины, при охлаждении претерпевают усадку до 12 %.

Подобная усадка может значительно затруднить производство и снизить качество обуви. Чтобы избежать усадки, проводили термообработку пластин в воде при температуре 50÷60 °С в течение 5÷15 мин. При термоокислительной деструкции, в состав полимерпластиков вводили специальные добавки – стабилизаторы в количестве 3÷15 масс. ч. на 100 масс. ч. ТЭП-композита. Роль стабилизаторов заключается в том, что они обладают высокой устойчивостью к действию химических веществ, но в процессе переработки при высоких температурах (до 190 °С) может происходить частичная их термодеструкция с отщеплением хлорида водорода (HCl), который в свою очередь катализирует дальнейшее

разложение полиолефина (ПЭНП) и корродирует металлические части перерабатывающего оборудования.

Производственный цикл подготовки ПЭ-пластикат композита для литья обувной подошвы состоял из трех этапов:

1. Смешения.
2. Пластикации.
3. Гранулирования.

При смешении ПЭ-смола набухает в пластификаторе, происходит разрушение порошкообразных агломератов и их равномерное распределение. Смешение осуществлялось в смесителях. При температуре 80–90 °С ПЭ начинал интенсивно насыщаться пластификатором. Затем температуру поднимали до 110–130 °С. В конце смешения, вводили остальные ингредиенты. Весь цикл смешения длился 30–60 мин.

Пластикация смеси осуществлялась на вальцах, где она приобретала гомогенную структуру. В охлажденную смесь вводили порообразователь.

Полученный ПЭ-пластикат композит гранулировали, причем готовые гранулы имели размер в поперечнике около 4 мм. На литьевые машины ПЭ-пластикат подавался уже в гранулированном виде.

При выборе типов связующих, в т. ч. марки смолы учитывалось решающее влияние константы Фикентчера на физико-механические свойства литьевого пластиката. При разработке опытных составов рецептур суспензионных термопластичных смол учитывалось влияние значения константы Фикентчера на физико-механические и литьевые свойства пластикаторов (содержащих 25–30 масс. ч. ДОФ на 100 масс. ч. полимерной основы). Экспериментально установлено, что с увеличением величины значения константы Фикентчера наблюдаются снижение текучести расплава; рост сопротивления разрыву и раздиру, уменьшение остаточного удлинения резинотканевых слоистых образцов материала. Учитывая необходимость обеспечить текучесть расплава, для рецептуры применяется ПЭ-смола с $K_{\phi} = 63$. Пластикат с $K_{\phi} = 56$ при высоком показателе текучести расплава не позволяет получать подошвы с необходимым комплексом физико-механических показателей, а пластикаты с $K_{\phi} = 70–90$ имеют неудовлетворительные литьевые свойства и излишнюю жесткость в изделиях. Для получения пористого низа обуви применили эффективный спорофор ЧХЗ-21. Ниже в таблицах 10 и 11 приведены опытный оптимальный состав композитов на основе ПЭ-пластиката для литья низа обуви, имеющий следующие физико-механические свойства.

Особое место среди литьевых материалов занимают ТЭП-композиты. В результате переработки в условиях высоких температур они способны течь как термопласты, а при эксплуатации – подобны эластомерам. В литьевом агрегате подошвенный полимерный композит (ЭВА, СКН+ПЭ или ПВХ-пластикаты) при высокой температуре впрыскивается в пресс-форму. После заполнения пресс-формы и охлаждения массы готовую обувь вынимают из пресс-формы. Время нагревания пресс-форм колеблется от 2 до 6 мин. Шприцованными гранулами ЭВА, ПВХ, СКН+ПЭ заполняют пресс-формы. Шприцующий агрегат состоит из ци-

линдра со шнеком, получающим движение от гидросистемы. Цилиндр шнека оборудован системой подогрева и охлаждения, поддерживающей заданную температуру. Специальная шприцованная головка с соплом передвигается от гидросистемы вперед и назад. Полимерная паста подается в шприцующее приспособление из сосуда под давлением в 4 атм.

Таблица 10 – Физико-механические свойства композитов на основе ПЭ-пластиката для литья низа обуви

Наименование показателей	Значение
Плотность, $г/см^3$	0,8
Удлинение, %: относительное	207
остаточное	12
Сопротивление раздиру, $кН/м$	6,0
Предел прочности при растяжении, $МПа$	4,0
Эластичность по отскоку, %	18
Твердость по Шору А, усл. ед.	44
Устойчивость к многократному изгибу, тыс. циклов	130

Таблица 11 – Состав рецептуры композитов на основе ПЭ-пластиката для литья низа обуви

Ингредиент	Функциональное назначение	Количество, масс. ч.
Полиолефин (ПЭНП) + NBR-гранулы на основе каучука марки СКН-26	ТЭП - композит	30–70
Диоктилфталат (ДОФ)	Пластификатор	25–30
Двухосновной фосфат свинца	Стабилизатор	15–20
Дифенилпропан	Стабилизатор	5–10
Стеарат кальция	Смазка (дубликат)	2,5–3,0
Стеарин	Смягчитель	5,0–10,0
Диоксид титана	Белый пигмент	1,5–2,0
Спорофор марки ЧХЗ-21 или 50	Порообразователь	3–7

Процесс пластикации композиции на основе термопластов в пилотных литьевых агрегатах со шнековым инжекционным узлом осуществлялся как результат теплопередачи от внешних источников тепла, так и выделения тепла трения перерабатываемого материала в витке винта за счет сдвиговых усилий. Интенсивное перемешивание материала позволило значительно выровнять температуру по объему материала, подготовленного для впрыска в пресс-форму. В пластикационном цилиндре полимерный композит нагревали до

температуры 170–200 °С; затем в пресс-форме после ее заполнения охлаждали до уровня 30–40 °С для фиксации приданной формы. Подошвенный материал на основе полимерного композита СКН+ПЭ отличался хорошей термостойкостью, остаточной прочностью при многократном изгибе и наивысшим сопротивлением при разрыве и трении, а также высокой морозостойкостью (–50 °С) и истираемостью. При литье смесь нагревается в обогревательном цилиндре и при переходе через сопло, поэтому она поступает в форму в виде вязкой массы с температурой около 100 °С. Дальнейший разогрев смеси до температуры быстрой вулканизации (170–180 °С) осуществлялся в форме в течении 20–40 секунд. Поступление смеси в форму в разогретом состоянии обеспечивает короткий цикл процесса вулканизации. Для получения пористого низа обуви в состав полимер композитов вводили порошкообразные порообразователи, в результате чего получили подошвы с плотностью 0,72–0,75 г/см³. Такие подошвы значительно легче, прочны, износоустойчивы и термостабильны.

Выводы

Практические испытания показали, что двух- и трехкратное смешения полимерных композитов намного улучшает технологические параметры и основные свойства полимерного подошвенного материала. Получение заранее регулируемые свойства (твердость, пластичность) полимерного композита позволяет варьировать свойства литьевых смесей за счет различных модифицирующих добавок, обладающих преимущественным сродством к тому или иному блоку в составе макромолекулярной цепи. Для повышения текучести литьевых смесей в состав пластика вводили ПЭВД (низкой плотности), имеющий сродство и совместимости к дивинильным блокам ТЭП-композита. Введение термопласта до 30 % от массы полимерного композита практически не отражается на ухудшении прочностных свойств готовых изделий.

Список использованных источников

1. 17-я Международная выставка-ярмарка «UzCharmExpo», «UzCharmStyle-2024», «UzCharmExpoEurAsia-2024» – «Кожа, обувь, одежда, аксессуары», 15–17 октября 2024 г. [электронный ресурс] : материалы научн.-техн. форума. – Ташкент. – Режим доступа: <https://www.goldenpages.uz/company/?Id=784>; info@gp.uz; info@uzcharm.uz. – Дата доступа: 20.10.2024.
2. Все термопластичные эластомеры на основе акриловой кислоты с высокой верхней эксплуатационной температурой и превосходными механическими свойствами / Лу Вэй, Ван Яньян, Ван Вэйю и др. // Полимер. химия. – 2017. – Т. 8. – Вып. 37. – С. 5741–5748.
3. Карманова, О. В., Муромцев, Д. Н., Пичхидзе, С. Я. Реологические характеристики резиновых смесей на основе этиленпропиленового каучука // Наномат. и нанотехнол.: проблемы и перспективы: сб. матер. 25-ый юбил. симп. «Пробл. шин, РТИ и эластом. композ.», – М., 2014. – С. 172–176.
4. Кулаченкова, З. А. Влияние функциональных эластомерных добавок на свой-

ства и структурную организацию смесевых термоэластопластов: автореф. дис. на соиск. уч. степ. к.т.н. – С.-Петербург. гос. технол. ин-т (техн. ун-т), Санкт-Петербург, 2014. – 21 с.

5. Ибрагимов, А.Т., Рафиков, А. С. Синтез сополимера полиэтилена с винилацетатом / SYNTHESIS OF COPOLYMER POLYETHYLENE WITH VINYL ACETATE // // Universum: технические науки (электрон. научн. журн.) – 2018. – №12 (57). – URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6764>. – Дата доступа: 20.09.2024.

6. Khodzhaeva, S. O., Ibragimov, A. T. Синтез каучуковых клеевых сополимеров и значения результатов исследований для обуви с требуемыми свойствами / iJ Journal of Academic Research and Trends in Educational Sciences (JARTES) VOLUME 1, ISSUE 1 / ISSN 2181-2675. 2021. – P. 115–122. Journal home page: <http://ijournal.uz/index.php/jartes>. – Дата доступа: 20.09.2024.

7. Никитина, Л. Л., Обеспечение прочности клеевых соединений деталей обуви / Л. Л. Никитина, О. Е. Гаврилова, Г. И. Гарипова // Вестн. Казан. технол. ун-та. Обл. наук, Технол. матер. 2012. – № 24. – С. 100–104.

8. Обращение с отходами производства и потребления / Х. Н. Зайнуллин [и др.]. – Уфа : Диалог, 2005. – 202 с.

9. Ибрагимов, А. Т., Ясинская, Н. Н. Современные природоохранные мероприятия в производстве эластоплимерных композиционных материалов / Материалы докладов 57-НТК П и С, – Витебск, УО «ВГТУ», 2024. Том 1. – С. 439–441.

УДК 677.017.57

Влияние специальной отделки на антистатические свойства тканей для спецодежды

Марченко В.Г., асп.

Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации
г. Гомель,
Республика Беларусь

Реферат. Целью данной работы является определение влияния масло-водоотталкивающей пропитки на антистатические свойства тканей для спецодежды. Проведена оценка изменения удельного поверхностного электрического сопротивления базовой ткани суровой, после процесса отварки и после пропитки препаратом «Муссон ВМО-1 (2)» и такой же ткани, содержащей в своем составе антистатические нити, располагающиеся в структуре в виде ячейки 10×10 мм. В результате исследования установлено, что данный показатель увеличивается после пропитки образцов материала в обоих случаях. Возможной причиной определено снижение влажности тканей, от которой напрямую зависит результат испытания.