

5. Нити текстильные. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве: ГОСТ 6611.2-73 – Введ. 01.01.76.- Москва, 1996. – 36 с.

УДК 67.017:685.34.036:685.34.073

Диагностика свойств пенополиуретанов для низа обуви

Радюк А.Н., к.т.н., доц.

Витебский государственный
технологический университет,
г. Витебск,
Республика Беларусь

Реферат. В работе приведены основные материалы, наиболее часто используемые в производстве обуви, указано их примерное количество и процентное соотношение, дан обзор материалов. Представлен современный ассортимент материалов для низа обуви, используемый на обувных предприятиях и их процентное соотношение. Установлено, что наибольшей популярностью у производителей пользуются материалы на основе полиуретанов. Проведен сравнительный анализ основных показателей качества полиуретановых подошвенных материалов согласно ГОСТ 4.387-85 и данных фирм-производителей, представлены основные показатели качества и методы для их определения и исследования. Проведены исследования свойств по основным показателям качества некоторых видов полиуретанов и сопоставление полученных данных результатов испытаний с данными фирм-производителей.

Ключевые слова: ассортимент, низ обуви, полиуретан, номенклатура, показатели, методы.

Обувная промышленность – это производственный сектор, в котором используется широкий спектр материалов и процессов для изготовления продукции – от сандалий до специализированной защитной обуви [1–3]. Обувь разработана для удовлетворения множества требований потребителей, касающихся функциональности и моды, и включает в себя разнообразный спектр дизайнов и стилей [1]. Несмотря на то, что обувь изготавливается в различных формах и делится на разные категории, основные компоненты обуви обычно остаются общими для всех типов обуви [3]. Так одними из основных материалов, наиболее часто используемых в производстве обуви являются кожа, синтетические материалы (полимеры), резина и текстильные материалы [1–4]. Эти материалы различаются не только по внешнему виду, но и по физическим качествам, сроку службы, различным

потребностям в обработке, а также вариантам переработки и восстановления в конце срока службы [1]. По оценкам, при производстве одной пары обуви используется около 40 различных материалов [1–6]. Однако общий материальный состав типичной обуви может быть представлен следующим образом: кожа 25 %, полиуретан (ПУ) 17 %, термопластичная резина (ТР) 16 %, этиленвинилацетат (ЭВА) 14 %, поливинилхлорид (ПВХ) 8 %, другие материалы 7 %, текстиль и ткани 6 % [7].

Как известно, кожа обладает идеальными характеристиками для использования для верха обуви, она мягкая, обладает очень хорошей впитывающей способностью и способна подстраиваться под индивидуальную форму стопы. Однако кожа – это натуральный материал, изготавливаемый из шкур животных, поэтому ее предложение ограничено и варьируется в зависимости от уровня запасов в мясной промышленности, побочным продуктом которой являются шкуры. По этой причине были разработаны синтетические материалы, которые выглядят или функционируют как кожа, например, ткани с поливинилхлоридным и полиуретановым покрытиями. Кожа также была в значительной степени вытеснена другими материалами для низа обуви, такими как резина или пластик. В 1950-х годах в качестве подошвенных материалов использовались только четыре материала, а именно кожа, резина, вулканизированная резина и резиновая смола. С тех пор выбор был расширен, включив ряд различных пластиков и полимеров, таких как ПВХ, ТР, ПУ, ЭВА и т. д. Полимерные и пластиковые материалы в настоящее время доминируют в производстве подошв, подметок и стелек для обуви, особенно термопластичные материалы и резины [6].

Согласно [8] детали низа обуви – это комплект деталей низа обуви в готовой обуви, расположенных под плантарной поверхностью стопы. Детали низа обуви подразделяются на наружные, внутренние и промежуточные. К наружным деталям низа обуви относятся подошва, подметка, набойка, каблук, накладка, декоративный рант, несущий и накладной ранты. Главная задача наружных деталей низа обуви – это защита стопы от неблагоприятных внешних воздействий. Основной наружной деталью низа обуви и наиболее ответственной, которая предохраняет стопу от воздействий внешней среды является подошва обуви.

Ассортимент материалов для низа обуви согласно классификации, представленной в [9], включает в себя натуральные материалы такие как натуральная кожа, и искусственные, которые подразделяются на эластомеры (каучуки), уретаны, термоэластопласты и бессерные композиционные пористые материалы (ПВХ, ЭВА и др.). Полимерные подошвенные материалы представлены резинами на основе различных каучуков, композициями на основе ТЭП, ПУ композициями и композициями на основе СЭВА [10]. Помимо данной классификации все синтетические полимеры, из которых изготавливают подошвы обуви, подразделяют на две основные группы: это резина и пластмассы [11].

С целью выбора наиболее часто используемых во всех видах обуви и отвечающих большинству требований, предъявляемых к подошвенным материалам, проведен анализ ассортимента полимерных материалов, применяемых для низа обуви на обувных предпри-

ятиях г. Витебска, представленный в работах [12–13]. По результатам анализа установлено, что на предприятии ООО «Управляющая компания холдинга «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко» 39,26 % приходится на подошвы из ПУ и полиуретановой композиции без учета подошв из ТПУ, а на предприятии СООО «Белвест» – 57,67 % изготавливается на подошвах из ТЭП и 34,28 % из ПУ. Исследование показало, что наибольшей популярностью у производителей пользуются следующие подошвенные материалы: ПУ, ТЭП, резина, ЭВА, кожеподобная резина и др. (в порядке убывания по результатам анализа).

ПУ представляют собой звенья макромолекул полиуретановых смол, связанные между собой уретановой группой. Широкое распространение ПУ в производстве обуви обусловлено его способностью обеспечивать хорошие физико-механические свойства изделиям из него [14]. Подошва для обуви из ПУ обладает высоким сопротивлением к истиранию. Подошвы из этого материала устойчивы к многократному изгибу. Они отличаются легкостью и твердостью. ПУ подошва хорошо сохраняет стабильность формы [11].

Полиуретановые композиции и системы (под «системой» подразумевается полный комплект полиуретановых компонентов и технология по их изготовлению смеси и конечного продукта) подразделяются на композиции для формования подошв отдельно и для прямого литья низа на заготовки верха обуви. Основные производители полиуретановых композиций и систем для изготовления подошв представлены в [14–18], а также рассмотрены в [19].

Номенклатура показателей качества синтетических материалов для низа обуви разработана и изложена в ГОСТ 4.387-85 «Материалы синтетические для низа обуви. Номенклатура показателей» [20], где предусмотрено 6 групп показателей: показатели назначения, надежности, устойчивости к внешним воздействиям, экономного использования сырья и материалов, эстетические показатели и показатели технологичности. 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 НПА, и специализированные, обязательные, употребляемые лишь для некоторых подгрупп и только на стадии разработки и постановки продукции на производство.

В связи с тем, что в работе речь идет о полиуретановых подошвенных материалах, то далее проводился анализ требований, закладываемых фирмами-производителями данных материалов. Большинство производителей полиуретановых подошвенных материалов на стадии проектирования определяют показатели, которыми должны обладать данные материалы и которые непосредственно характеризуют свойства полимерных материалов низа обуви.

Сравнительный анализ основных показателей качества полиуретановых подошвенных материалов согласно ГОСТ 4.387-85 и данных фирм-производителей представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Номенклатура основных показателей качества

Групповые показатели	Комплексные показатели	Единичные показатели согласно ГОСТ 4.387-85	Единичные показатели согласно данным фирм-производителей
Показатели назначения	Показатели функциональной и технической эффективности	– условная прочность при разрыве (ГОСТ 270-75, ГОСТ 7926-75), МПа; – относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 270-75, ГОСТ 7926-75), %; – относительная остаточная деформация после разрыва (ГОСТ 270-75, ГОСТ 7926-75), %; – коэффициент сопротивления скольжению	– прочность при разрыве (DIN 53504, ГОСТ 11262-80), МПа; – относительное удлинение (DIN 53504, ГОСТ 11262-80), %
	Классификационные показатели	– толщина пластины, мм; – твердость (ГОСТ 263-75), усл. ед.; – плотность (ГОСТ 267-73, ГОСТ 409-77, ГОСТ 7926-75), г/см ³	– твердость по Шору «А» (DIN ISO 7619, DIN 53505, ГОСТ 263-75), усл. ед.; – плотность (DIN EN ISO 845, ГОСТ 267-73), кг/м ³
Показатели устойчивости к внешним воздействиям	–	– сопротивление многократному изгибу (ГОСТ 422-75), килоциклы; – морозостойкость, килоциклы при минусовых температурах	– сопротивление многократному изгибу (DIN ISO 178, DIN 53522, ГОСТ 422-75), циклы; – сопротивление истиранию (DIN ISO 4649, DIN 53516, ГОСТ 426-77), мг
Показатели технологичности	–	усадка (ГОСТ 7926-75), %	–

Как видно по данным таблицы 1 в ГОСТ 4.387-85 установлено 10 основных показателей качества, а по данным фирм-производителей регламентируется всего 6 показателей качества.

Так как в работе предполагается сопоставление полученных результатов исследования с данными фирм-производителей, то исследование проводилось по основным 6 показателям качества. Далее представлены основные показатели качества и методы для их определения и исследования.

Прочность при разрыве (σ_{pp}), МПа, относительное удлинение (ε_{pp}), %

Сущность метода испытания на растяжение по ГОСТ 11262-2017 заключается в том,

что образец для испытания растягивают вдоль его главной продольной оси с постоянной скоростью, в процессе растяжения измеряют нагрузку, выдерживаемую образцом, и удлинение образца. Прочность при разрыве и относительное удлинение рассчитывают по формулам, приведенным в стандарте.

Результаты испытаний по определению прочности при разрыве и относительного удлинения приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытания на растяжение

Показатель	ПУ	Elastopan	Extra	Norma	Gamma	VORALAST	ELAchem
σ_{pp} , МПа		3,2	3,4	3,8	3,5	4,5	5,2
ε_{pp} , %		380	270	300	280	240	320

Твердость по Шору «А» (H), усл. ед.

Сущность метода по ГОСТ 263-75 заключается в измерении сопротивления резины погружению в нее индентора. Твердость измеряют не менее, чем в трех точках в разных местах образца.

Плотность (ρ), кг/м³

Сущность метода по ГОСТ 267-73 заключается в определении отношения массы образца к объему вытесненной им жидкости известной плотности. При расчете плотности образца в стандарте предусмотрены единицы измерения либо г/см³ либо мг/м³; в работе в целях сравнения полученных данных с данными фирм-производителей предусмотрено расчет выполнять в кг/м³.

Результаты испытаний по определению твердости и плотности приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты испытания по определению твердости и плотности

Показатель	ПУ	Elastopan	Extra	Norma	Gamma	VORALAST	ELAchem
H , усл. ед.		60	60	64	52	67	65
ρ , кг/м ³		0,53	0,57	0,45	0,51	0,5	0,44

Сопротивление многократному изгибу (N_u), циклы

Сущность метода по ГОСТ 422-75 заключается в определении сопротивления разрастанию трещины в образце с проколом при его изгибе, чередующимся с принудительным выпрямлением. При определении сопротивления многократному изгибу образца в стандарте предусмотрены единицы измерения килоциклы; в работе в целях сравнения полученных данных с данными фирм-производителей предусмотрено брать циклы. Как известно,

если материал выдерживает более 30000 циклов изгибов, то этого достаточно, поэтому была выбрана такая продолжительность испытания.

Сопротивление истиранию (ΔV), мг

Сущность метода по ГОСТ 426-77 заключается в истирании образцов, прижатых к абразивной поверхности вращающегося с постоянной скоростью диска, при постоянной нормальной силе и определении показателей сопротивления истиранию или истираемости. При расчете сопротивления истиранию или истираемости образца в стандарте предусмотрены единицы измерения либо Дж/мм³ (кгс·м/см³) либо м³/ТДж (см³/кВт·ч); в работе в целях сравнения полученных данных с данными фирм-производителей предусмотрено брать в качестве показателя убыль массы – ΔV , выраженную в мг.

Результаты испытаний по определению сопротивления многократному изгибу и сопротивления истиранию приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты испытания по определению сопротивления многократному изгибу и сопротивления истиранию

Показатель	ПУ	Elastopan	Extra	Norma	Gamma	VORALAST	ELAchem
N_u , циклы		30 000	30 000	30 000	30 000	30 000	30 000
ΔV , мг		60	95	135	83	100	168

Для установления соответствия полученных данных результатов испытаний с данными фирм-производителей в таблице 5 представлены свойства полиуретановых систем (ПУ систем) основных производителей.

Таблица 5 – Данные фирм-производителей

ПУ	ρ , г/см ³	σ , МПа	ε , %	H , усл. ед.	ΔV , мг	N_u , циклы
Elastopan	0,3–0,6	1,9–7,0	280–520	40–60	<60	30 000–60 000
EXTRA	0,42–1,0	–	–	45–65	100	>30 000
NORMA	0,36–0,45	–	–	57–75	200	>30 000
GAMMA	0,34–1,00	>3	>250	40–55	50–250	>30 000
VORALAST	0,38–0,55	4–7	200–420	50–90	<100–150	>30 000
ELAchem	0,24–0,62	5,0–15,0	300–550	27–75	100–250	>30 000

Согласно данным таблицы 5 можно отметить, что в технической информации отсутствуют данные по значениям прочности при разрыве и относительного удлинения для ПУ систем Extra и Norma. Все значения показателей свойств, представленные в таблицах 2–4 соот-

ветствуют данным, представленным в технической информации и сведенной в таблицу 5. Некоторые из показателей имеют критически допустимое значение, например, значение сопротивления истиранию Elastopan или плотность ПУ системы Norma.

Несмотря на различие значений анализируемых показателей качества, представленных в таблицах 2–4, необходимо отметить, что свойства полиуретановых материалов зависят от исходного сырья и технологии производства. Так, например, различное соотношение компонентов полиуретановой композиции позволяет получать различные по свойствам формованные полиуретановые подошвы: полужесткие, разной толщины, довольно легкие, теплозащитные; жесткие и твердые микрочаистые, имитирующие жесткое дерево, применяемые для производства летней обуви типа сабо [14].

Полиуретан на сегодняшний день является наиболее перспективным материалом ввиду его высоких показателей физико-механических свойств, обеспечивающих соответствие как эксплуатационным, так и технологическим требованиям, предъявляемым к подошвам.

Список использованных источников

1. Rahimifard, S., Staikos, T. and Coates, G. (2007) Recycling of Footwear Products. Available at: https://www.centreforsmart.co.uk/system/downloads/attachments/000/000/002/original/Footwear_recycling_position_paper.pdf. – Date of access: 20.10.2024.
2. Staikos, T., Heath, R., Haworth B. and Rahimifard, S. "End-of-Life Management of Shoes and the Role of Biodegradable Materials", in Life Cycle Engineering-2006, Proceedings of 13th CIRP International Conference (Katholieke Universiteit Leuven, Belgium. – 2006, – pp. 497–502.
3. Jadhav, N. C., Jadhav, A. C. Waste and 3R's in footwear and leather sectors // Leather and Footwear Sustainability. Textile Science and Clothing Technology (Muthu, S. S., ed.). Springer, Singapore, 2020, – p. 261–293.
4. Staikos, T. and Rahimifard, S. End-of-Life management considerations in the footwear industry (Centre for Sustainable Manufacturing & Recycling Technologies, Loughborough University, Leicestershire, – 2007), – 16 p.
5. Van Rensburg, M. L., Nkomo, S.P.L., & Mkhize, N. M. Life cycle and End-of-Life management options in the footwear industry: A review. Waste Management & Research, – 2020 – 38(6), p. 599 – 613.
6. Staikos, T., Rahimifard, S. An end-of-life decision support tool for product recovery considerations in the footwear industry. Int. J. Comput. Integr. Manuf. 20, – 2007 – p. 602–615.
7. Perez, N.Y.H. Evaluation of Sustainability & Materials among Major Footwear Brands. 2022. Available at: <https://scholarworks.calstate.edu/downloads/9z9035249>. – Date of access: 20.10.2024.
8. Обувь. Термины и определения : ГОСТ 23251-83. – Взамен ГОСТ 23251-78; введ. 01.01.85. – Москва : Изд-во стандартов, 1985. – 16 с.
9. Товароведение непродовольственных товаров : учебник / В.Е. Сыцко [и др.]; под общ. ред. В.Е. Сыцко. – 3е изд., испр. – Минск: Выш. шк., 2009. – 671 с.
10. Полимерные материалы для деталей низа обуви : учебник / П.С. Карабанов [и др.]. –

Москва: КолосС, 2008. – 167 с.

11. Павлинов А.В. Подошвенные материалы на основе синтетических полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/podoshvennye-materialy-na-osnove-sinteticheskikh-polimerov>. – Дата доступа: 30.09.2024.

12. Козлова, М. А. Анализ ассортимента подошвенных материалов обуви, производимой на ООО «Управляющая компания холдинга «Белорусская кожевенно-обувная компания «Марко» / М. А. Козлова // Материалы докладов 56-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов : в 2 т. / УО «ВГТУ». – Витебск, 2023. – Т. 2. – С. 301–303.

13. Козлова, М. А. Анализ ассортимента полимерных подошвенных материалов на обувных предприятиях г. Витебска / М. А. Козлова, К. О. Ермалович, А. Н. Радюк // Материалы и технологии. – 2022. – № 2 (10). – С. 21–25.

14. Никитина, Л. Л., Гарипова, Г. И., Гаврилова, О. Е. Полиуретаны в производстве обуви // Вестник Казанского технологического университета. 2011. – № 22. – С. 59–61.

15. Никитина, Л. Л., Гаврилова, О. Е. Полиуретановые подошвы // Вестник Казанского технологического университета. 2011. – № 22. – С. 56–58.

16. 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.

17. Никитина, Л. Л. Современные полимерные материалы, применяемые для низа обуви / Л. Л. Никитина, Г. И. Гарипова, О. Е. Гаврилова // Вестник технологического университета. – 2011. – Т. 14, №6 – С. 150–155.

18. Газизянов, Р. И., Гарипова, Г. И., Нигметзянова, А. М. Современные полимерные материалы для низа обуви // Новые технологии и материалы легкой промышленности. – 2019. – С. 189–193.

19. Радюк, А. Н., Ковальчук, Е. А., Буркин, А. Н. «Показатели физико-механических свойств полиуретановых систем», под общ. ред. Буркина А. Н., Материалы для подошв обуви на основе отходов производства, Витебск. – 2022 – С. 23–24.

20. Материалы синтетические для низа обуви. Номенклатура показателей: ГОСТ 4.387-85. – Введ. 01.01.87. – М. : Издательство стандартов, 1986. – 7 с.