

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2021 Issue: 07 Volume: 99

Published: 19.07.2021 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



M. M. Shalamberidze

Akaki Tsereteli State University

Doctor of Technical Sciences, Professor,

Department of Design and Technology, Kutaisi, Georgia

Z. P. Sokhadze

Akaki Tsereteli State University

Doctor of Mathematic,

Professor, Department of Mathematics, Kutaisi, Georgia

DEVELOPMENT OF POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS FOR THE BOTTOM OF FOOTWEAR

Abstract: The article presents the results of the influence of the quantitative content of the latent hardener and vulcanizing sulfur groups on the physical and mechanical properties of polymer composite materials based on styrene-butadiene rubbers for shoe soles. It is experimentally proved that the quantitative ratio of the latent hardener and sulfur vulcanizing groups significantly affects the physical and mechanical properties of polymer compositions, the optimal values of which are achieved at 2.5-4 wt. h. of the hardener per 100 wt. h. of the polymer.

Key words: latent hardener, polymer composite materials, physical and mechanical properties of polymers.

Language: Russian

Citation: Shalamberidze, M. M., & Sokhadze, Z. P. (2021). Development of polymeric composite materials for the bottom of footwear. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 07 (99), 87-91.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-07-99-20> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2021.07.99.20>

Scopus ASCC: 1508.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

Аннотация: В статье представлены результаты исследований влияния количественного содержания латентного отвердителя и серных вулканизирующих групп на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков для низа обуви. Экспериментальным путем доказано, что количественное соотношение латентного отвердителя и серных вулканизирующих групп существенно влияет на физико-механические свойства полимерных композиции на основе БС каучуков, оптимальные значения которых достигается при 2,5-4 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч. полимера.

Ключевые слова: латентный отвердитель, полимерные композиционные материалы, физико-механические свойства полимеров.

Введение

Полимерные композиционные материалы – это гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов. В композиции основной компонент является полимер (матрица), в которой определенным образом диспергированы другие компоненты. Каждый компонент в композиционном материале сохраняет индивидуальность в отличие от компонентов истинного раствора. В упрощенном

представлении можно считать, что каждый компонент композита занимает свой объем и находится в виде отдельной фазы [1-5].

В обувной промышленности полимерные композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных (БС) каучуков в основном применяются в виде серных вулканизатов.

Полимерные композиционные материалы для низа обуви на основе бутадиен-стирольных (БС) каучуков представляют собой, как правило,

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 0.126
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

многокомпонентную систему, содержащие структурирующие агенты, наполнители, пластификаторы, порообразователи, модификаторы и другие компоненты [6-12].

Принципиальные недостатки полимерных композиционных материалов на основе серных вулканизатов заключаются в следующем:

1. Всякое включение с модулем, иным, чем модуль матрицы, приводит к возникновению перенапряжений на границе частицы – матрица. Это справедливо в случае как твердых, так и газообразных частиц. Если частица твердая, т.е. модуль частицы (фазы) больше модуля матрицы ($E_m < E_\phi$), то она деформируется меньше, чем матрица, и наибольшие напряжения возникают на полюсах частицы. Для газообразной частицы наибольшие напряжения σ_x возникают в экваториальных точках, при этом $\sigma_x = 3\sigma_0$. Наличие перенапряжений на границе между частицей и матрицей может привести к макроразрушению образца;

2. Композиции, из которых состоят матрица и частица, имеют разные коэффициенты теплового расширения α_m и α_ϕ . При формировании изделия любым методом переработки нагрев сопровождается охлаждением. Разница в тепловом расширении приводит к возникновению значительных усадочных напряжений;

3. Введение твердых наполнителей в композицию приводит к заметному снижению деформируемости ПКМ с ростом содержания наполнителя.

Повышенная деформация матричного полимера наряду с возникновением перенапряжений на границе матрица – частица может привести к отслоению полимера от частицы, появлению пористости, т. е. к возникновению новых микродефектов в композите;

4. Введение менее прочного наполнителя (эластомера) в твердую пластмассу ослабляет сечение, в котором действуют напряжения и снижает сопротивление разрушению. Указанные причины приводят к снижению прочности композитов по сравнению с прочностью матричного полимера.

5. Основным недостатком серных вулканизатов ПКМ на основе БС каучуков при эксплуатации является низкая когезионная прочность материалов, что немаловажно для полимерных композиционных материалов, применяемых в обувной промышленности.

При создании новых видов полимерных композиционных материалов надо учесть все вышеуказанные недостатки.

Использование новых видов структурирующих агентов (латентных

отвердители) в полимерных композициях на основе БС каучуков и исследование их физико-механических свойств, является актуальной проблемой для производства синтетических материалов, предназначенных для низа обуви.

Объекты исследования.

В качестве структурирующего агента полимерных композиционных материалов для низа обуви использовали 1,4 – фенилен-бис-бигуанидин – продукт взаимодействия дициандиамида с фенилендиамином соотношением 2:1, который представляет собой структурирующий агент амфотерного характера, соединение, проявляющее свою активность при температуре 120-160⁰С.

В эксперименте использовали также БС каучуки марок СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15. Они представляют собой нерегулярно чередующиеся звенья бутадиена и стирола. Молекулы полимера содержат мономерные звенья бутадиена и стирола, которые беспорядочно расположены в цепи. Химическая активность БС каучуков определяется содержанием и типом двойных связей в бутадиеновых звеньях. Кроме основных агентов в композицию добавляли наполнители, пластификаторы и другие композиты.

В ходе эксперимента, для сравнительного анализа в полимерных композициях на основе БС каучуков марки СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15 использовали серу, как структурирующего агента.

Рецептура полимерных композиций приводится в таблице 1.

Экспериментальная часть.

В таблице 2 приведены результаты физико-механических исследований полимерных композиционных материалов с латентным отвердителем, а также серных вулканизатов соответствующих полимеров.

Латентный отвердитель и вулканизирующий агент сера оказывают существенное влияние на физико-механические свойства полимерных композиций. Зависимость предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, остаточного удлинения и циклические нагрузки полимерных композиций непосредственно связаны с количественным соотношением полимера и структурирующего агента.

Как видно из таб. 2, прочность БС каучуков без отвердителя не превышает 2,0-2,2 МПа (в г). После введения латентного отвердителя в полимерную систему прочность материалов резко возрастает. Для БС каучуков СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15 с латентным отвердителем прочность возрастает от 2,0-2,2 МПа до 29,7 – 33,2 МПа (а, б). Для серных вулканизатов прочность возрастает

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
 ISI (Dubai, UAE) = 1.582
 GIF (Australia) = 0.564
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
 ПИНЦ (Russia) = 0.126
 ESJI (KZ) = 9.035
 SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
 PIF (India) = 1.940
 IBI (India) = 4.260
 OAJI (USA) = 0.350

от 2,0-2,2 МПа до 38,3 – 41,2 МПа (д, е). Это связано с образованием поперечных химических сшивок гибких бутадиеновых групп. Оптимальное количественное соотношение БС каучуков и латентного отвердителя достигается при содержании 3-4 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч. и для серных вулканизатов 2,5-3,5 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч.

Относительное удлинение БС каучуков СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15 с латентным отвердителем составляет 700-750%, для серных вулканизатов соответствующих полимеров - 580-610% (таб. 1 и 2). С последующим увеличением количества структурирующего агента в композиции прочность материалов увеличивается, но при этом резко ухудшаются деформационные свойства. Наблюдается также резкое повышение твёрдости материалов, что оказывает отрицательное влияние на эксплуатационные свойства готовой продукции.

Остаточное удлинение БС каучуков СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15 с латентным отвердителем составляет 18-20%, для серных вулканизатов соответствующих полимеров - 22-24%, как видно из таб. 1 и 2.

Таким образом, содержание латентного отвердителя в количестве 3-4 мас. ч. (таб. 1, рецептура 1 и 2) и структурирующего агента сера 2,5-3,5 мас. ч. (таб. 1, рецептура 3 и 4) на 100 мас. ч., БС полимеров марки СКС-30 АРК и СКС-30

АРКМ-15 оказывает существенное влияние на деформационную устойчивость всей системы. Структурированные полимерные композиции становятся более устойчивой к различным деформациям.

Выводы.

Исследования показали, что количественное соотношение структурирующих агентов и БС каучуков существенно влияет на физико-механические свойства полимерных материалов для низа обуви, оптимальные значения которых достигается при 2,5- 4,0 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч. полимера. При этом прочностные свойства материалов существенно улучшаются. В вышеуказанном интервале достигается также минимальные значения остаточной деформаций, что немаловажно для полимерной композиций для низа обуви. С последующим увеличением количества отвердителя в полимерной системе незначительно увеличивается прочность материалов, но при этом резко падает их деформационные и эксплуатационные свойства.

Использование латентных отвердителей в БС каучуках в качестве структурирующего агента по сравнению с серными вулканизатами является весьма важным и перспективным направлением в области применения полимерных композиционных материалов для низа обуви.

Таблица 1. Рецептуры материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков

№ п/п	Наименование компонентов	Рецептуры в масс. ч.			
		СКС-30 АРК	СКС-30 АРКМ-15	СКС-30 АРК	СКС-30 АРКМ-15
		1	2	3	4
1	Бутадиен-стирольный каучук	100	100	100	100
2	Латентный отвердитель	3,0-4,0	3,0-4,0	-	-
3	Сера	-	-	2,5-3,5	2,5-3,5
4	Без отвердителя	-	-	-	-
5	Модификатор МБФ (олигоэфиракрилат)	4-8	4-8	-	-
6	Вазелин технический	8-10	-	8-10	-
7	Парафин	10-15	10-15	12-18	12-18
8	Канифоль	5-7	5-7	5-7	5-7
7	Каолин	20-25	20-25	20-25	20-25
9	Аэросил А-300	30-35	30-35	30-35	30-35
10	Порообразователь, азодикарбонамид ЧХЗ-21	1,5	1,5	1,5	1,5
11	Антиоксидант 2,2'-метилен-бис-6-третбутил-4-метилфенол	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0	0,5-1,0

Impact Factor:	ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

12	Светостабилизатор 4-алкокси-2-гидроксибензофенон	1,0-1,5	1,0-1,5	1,0-1,5	1,0-1,5
----	--	---------	---------	---------	---------

Таблица 2. Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе различных отвердителей

№ п/п	Полимерные композиции	Предел прочности МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Циклические нагрузки, килоцикл
1	2	4	5	6	7
1	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК с латентным отвердителем ЛО-3 (а)	41,2	700	18	1500
2	Композиция на основе полимера СКС-30 АРКМ-15 с латентным отвердителем ЛО-3 (б)	38,3	750	20	1550
3	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК без отвердителя (в)	2,2	1500	120	3500
4	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК М-15 без отвердителя (г)	2,0	1600	135	3600
5	Композиция на основе полимера СКС-30 АРК, серный вулканизат (д)	33,2	580	22	1200
6	Композиция на основе полимера СКС-30 АРКМ-15, серный вулканизат (е)	29,7	610	24	1250

References:

- Shalamberidze, M.M., & Polukhina, L.M. (2002). *Patent № 2189768. Polimernaya kompozitsiya dlya niza obuvi.* A 43 V 13/04, S 08 L 9/06. Byul. № 27 ot 27. 09. 2002.
- Mahlis, F.A., & Fedyukin, D.A. (1985). *Tekhnicheskie i tekhnologicheskie svoystva rezin.* (p.235). Moscow: Himiya.
- Dogadkin, B.A., Doncov, A.A., & Shershnev, V.A. (1981). *Himiya elastomerov.* (p.373). Moscow: Himiya.
- Gajdadin, A.N., Petryuk, I.P., Malysheva, Zh.N., & Kablov, V.F. (2002). Osobennosti povedeniya elastomerov pri vysokotemperaturnom vozdejstvii. *Kauchuk i rezina*, № 4, pp. 2-3.
- Lepaev, A.F., & Muhina, T.P. (1993). Vliyanie stabilizatorov na termostabil'nost' i svetostojkost' polimernyh materialov. *Plasticheskie massy*, № 6, pp. 36-37.
- Ljusova, L. R., & Dorohova, T. N. (2011). Osobennosti kleev na osnove butadien-stirol'nyh termoelastoplastov. *Tonkie himicheskie tekhnologii*, 6(6), 109-112.
- Shalamberidze, M.M., & Poluhina, L.M. (n.d.). *Patent № 2203912. Polimernaya kompozitsiya dlya niza obuvi.* S 08 L 9/00, S 08 K 13/02.
- Panfilova, O. A., Vol'fson, S. I., Ohotina, N. A., Minnegaliev, R. R., Vahitov, I. I., Karimova, A. R., & Hidiyatullina, A. R. (2016). Vliyanie sostava vulkanizuyushchej gruppy na svoystva dinamicheski vulkanizovannykh termoelastoplastov na osnove butadien-stirol'nyh kauchukov i polietilena. *Vestnik*

Impact Factor:	ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 1.582	PIHII (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

- Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 19(17).
- Shalamberidze, M.M. (2018). Development of New Composite Materials Based on the Synthetic Rubbers. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 06 (62): 166-170. SoI: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-06-62-30> Doi: <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.06.62.30>
 - Shalamberidze, M.M., & Polukhina, L.M. (n.d.). *Patent № 2227801. Kleevaya kompoziciya*. S 09 J 111/00.
 - Shalamberidze, M., & Tatvidze, M. (2015). *The Rheological Properties of the Polymer Composition for the Bottom of Children's Orthopedic Shoes*. Pressing issues and priorities in development of the scientific and technological complex.
 - Shalamberidze, M.M., Kopadze, Z.V., & Lomtadze, N.Z. (n.d.). Issledovanie reologicheskikh svojstv butadien-stirol'nyh termoelastoplastov s latentnym otverditelem. *Izvestiya nacional'noj akademii nauk gruzii. Seriya Himicheskaya*, 33 (1), pp. 27-28.

Impact Factor:	ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
	ISI (Dubai, UAE) = 1.582	ПИИИ (Russia) = 0.126	PIF (India) = 1.940
	GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
	JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350
