

ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ОБУВНЫХ ПОДОШВЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

THERMAL STUDIES OF PROPERTIES OF SHOE SOLE COMPOSITIONS

C.C. МУСАЕВ, Г.О. САМИЕВА

S.S. MUSAEV, G.O. SAMIEVA

(Бухарский инженерно-технологический институт, Узбекистан)

(Bukhara Engineering – Technological Institute, Uzbekistan)

E-mail: ssmusaev@rambler.ru; samiyeva78@inbox.ru

В работе исследован температурный диапазон превращений исходных полимеров и подошвенных композиций, полученных на основе отечественного суспензионного поливинилхлорида и сополимера этилена винилацетата с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии доказано, что базовая и наполненные композиции вплоть до 250⁰С термостабильны.

Определено, что температурный диапазон эксплуатации полимерных композиций ограничен началом деструктивных процессов, сопровождаемых потерей массы образцом, и исходя из значений термогравиметрических кривых исходной и наполненных композиций следует отметить, что процесс наполнения приводит к расширению диапазона переработки с 197⁰С до 250⁰С, что является приемлемым для изготовления подошв обуви специального назначения.

In this work, the temperature range of transformations of the initial polymers and sole compositions obtained on the basis of domestic suspension polyvinyl chloride and ethylene-vinyl acetate copolymer was studied using the method of differential scanning calorimetry. According to the results of differential scanning calorimetry, it was proved that the base and filled compositions up to 250⁰ C are thermally stable.

It has been determined that the temperature range of operation of polymer compositions is limited by the onset of destructive processes determined by the mass loss of the sample, and based on the values of the thermogravimetric curves of the original and filled compositions. It should be noted that the filling process leads to an expansion of the operating range from 197⁰ C to 250⁰ C, which is a fully acceptable material for production of footwear soles for special purposes in dry hot climates.

Ключевые слова: сополимер этилена с винилацетатом, суспензионный поливинилхлорид, дифференциальная сканирующая калориметрия, полимерный композит.

Keywords: ethylene-vinyl acetate copolymer, suspension polyvinyl chloride, differential scanning calorimetric, polymer composite.

Введение

При разработке рецептурно-технологических параметров изготовления низа обуви из композиций на основе суспензионного поливинилхлорида и сополимера этилена с винилацетатом методом литья под давлением на многопозиционных литьевых агрегатах необходимо учитывать влияние технологических факторов на качество готовых изделий.

Следует отметить, что разрабатываемые подошвенные материалы в максимальной степени должны удовлетворять требованиям высокопроизводительной технологии при обеспечении высокого качества выпускаемой продукции.

Большинство синтетических аморфных или кристаллических полимеров с повышением температуры переходит из одного физического состояния в другое. Значение температурных интервалов перехода является весьма важным фактором, позволяющим целенаправленно разрабатывать научно обоснованные рекомендации по

переработке и эксплуатации изделий из данного полимерного материала. Поэтому на данном этапе исследования является целесообразным выявление влияния состава и технологических параметров получения на термические свойства термопластичной полимерной композиции с целью установления оптимальных технологических параметров ее переработки и эксплуатации.

Методы исследования

В работе основными объектами исследования выбраны полимеры с близкими энергиями когезии: суспензионный поливинилхлорид марки 6346 М с торговым названием “поливинилхлорид суспензионный” производства АО “Навоийазот” г. Навоий (Республика Узбекистан), сополимер этилена с винилацетатом (содержание винилацетата 18%) с торговым названием “Сэвилен” производства АО “Оргсинтез” г. Казань (Россия), основные характеристики которых приведены в табл. 1, и смеси на их основе.

Т а б л и ц а 1

№ пп	Наименование показателей	СЭВА (ВА-18%)	ПВХ-С-6346-М
1	Внешний вид	гранулы	порошок
2	ГОСТ или ТУ	11507-70	14332-78
3	Молекулярная масса	30...500 тыс.	10...150
4	Параметры растворимости, (кал/см ³) ^{1/2}	8,4	9,4
5	Плотность, кг/м ³	0,944	1,34
6	Прочность при растяжении, МПа (не менее)	8,0	25
7	Относительное удлинение при разрыве, %	800...700	50
8	Остаточное удлинение при разрыве, %	Более 100	10
9	Теплостойкость по Вика, °С	100	150
10	Температура плавления, °С	125	150...220
11	Температура стеклования, °С		105
12	Степень кристалличности, %		10
13	Термостабильность по Конго при 180 °С, мин		190

Выбор суспензионного поливинилхлорида и сополимера этилена с винилацетатом в качестве основного объекта исследования обусловлен комплексом ценных свойств, возможностью получения на их основе термопластичной полимерной композиции и переработки в изделие на высокопроизводительных литьевых агрегатах, стабильной сырьевой базой и относительно низкой стоимостью данных полимеров [1, 2].

Полимерные композиции на основе смесей полимеров получали методом термомеханического смешения при определенных режимах в смесительной камере пластикордера фирмы “Брабендер” (Германия) модели PLV-651. Технические характеристики пластикордера:

- объем загрузки 60-600 см³;
- скорость вращения переднего ротора 2-150 об/мин;
- температура смесительной камеры 18-300 °С.

Пластикордер снабжен устройством для регистрации и записи крутящего момента на валу.

Технология изготовления полимерных смесей состоит из следующих операций:

1. Подготовка сырья и ингредиентов:

- сушка полимеров;
- размол скомковавшихся ингредиентов.

2. Смещение компонентов. Смешивание и расплавление термопласта с сополимером проводили в смесительной камере пластикордера при постоянном интенсивном перемешивании при температуре на 10-40°C выше температуры плавления термопласта в течение 2-6 мин.

3. Охлаждение и гранулирование:

- полученную гомогенную термопластичную смесь охлаждали на холодных вальцах;

- грануляцию осуществляли на грануляторе фирмы "Маррис" (Италия). В результате грануляции получили гранулы величиной 2-4 мм.

4. Повторная переработка. Для повышения гомогенности смеси проводили повторное расплавление композиции, охлаждение и гранулирование.

5. Образцы для испытаний получили методом прессования на вулканизационных прессах и методом литья на пластавтомате фирмы "Маррис" (Италия). Размер образцов для испытания 250x130x8 мм.

Исследование температурного диапазона превращений полимерной смеси проведено с использованием методов термического анализа дифференциальной сканирующей калориметрии и методов синхронного термического анализа [1-7].

Результаты и обсуждения

Анализ и обсуждения результатов ДСК исходных полимеров, их смесей и наполненных композитов проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия) с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 25-400°C, скорость нагрева равнялась 5 К/мин. Количество образца на одно измерение 5-10 мг. Изме-

рительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn [7].

Термический анализ представляет собой раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов при изменении их температуры. Большинство физических и химических процессов, химических реакций сопровождается тепловыми эффектами, т. е. поглощением или выделением тепла, поэтому методы термического анализа применимы к очень большому числу систем. В основе всех методов термического анализа лежит наблюдение за материалом и измерение его характеристик в условиях программированного изменения температуры.

Практическое применение методов термического анализа почти не ограничено. Каждое соединение (за некоторыми исключениями) под влиянием нагревания подвергается физическим и химическим превращениям, характерным для данного соединения. Набор количественных характеристик этих превращений можно считать своеобразным "паспортом" соединения и, следовательно, использовать его для качественного и количественного анализа.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) применяли для исследования разных явлений и определения различных свойств полимеров и композитов, например:

- физических превращений [стеклование, фазовые переходы (например, плавление и кристаллизация), полиморфные превращения и т.д.];
- химических реакций [полимеризация, вулканизация и отверждение термореактивных материалов и т.д.];
- термоокислительной стабильности.

При анализе и обсуждении результатов ДСК исходных полимеров, их смесей и наполненных композитов использованы термины и определения по ГОСТ 55134-2012.

Интерпретация кривой ДСК с несколькими пиками не вызывает затруднений, если эти пики не перекрываются. Гораздо чаще кривые ДСК имеют перекрывающиеся ступени и/или пики. Кривые такого типа

являются следствием переходов или реакций, происходящих одновременно. В таких случаях можно использовать процедуру разделения кривых. Метод трудоёмок, поэтому идентифицировать каждый отдельный физический переход удаётся не всегда.

С целью определения физических явлений в смесях суспензионного поливинилхлорида и сополимера этилена с винилацетатом проведены термические исследования

исходных полимеров и полимерной смеси методом ДСК. Экспериментально полученные кривые ДСК представлены на рис. 1 (кривые ДСК для исходных полимеров СЭВА-18 (а), поливинилхлорид суспензионный ПВХ-С-6346М (б) и смеси ПВХ-С:СЭВА в соотношении 85:15 (в)).

В табл. 2 представлены характеристические температуры исследованных полимеров и их смесей.

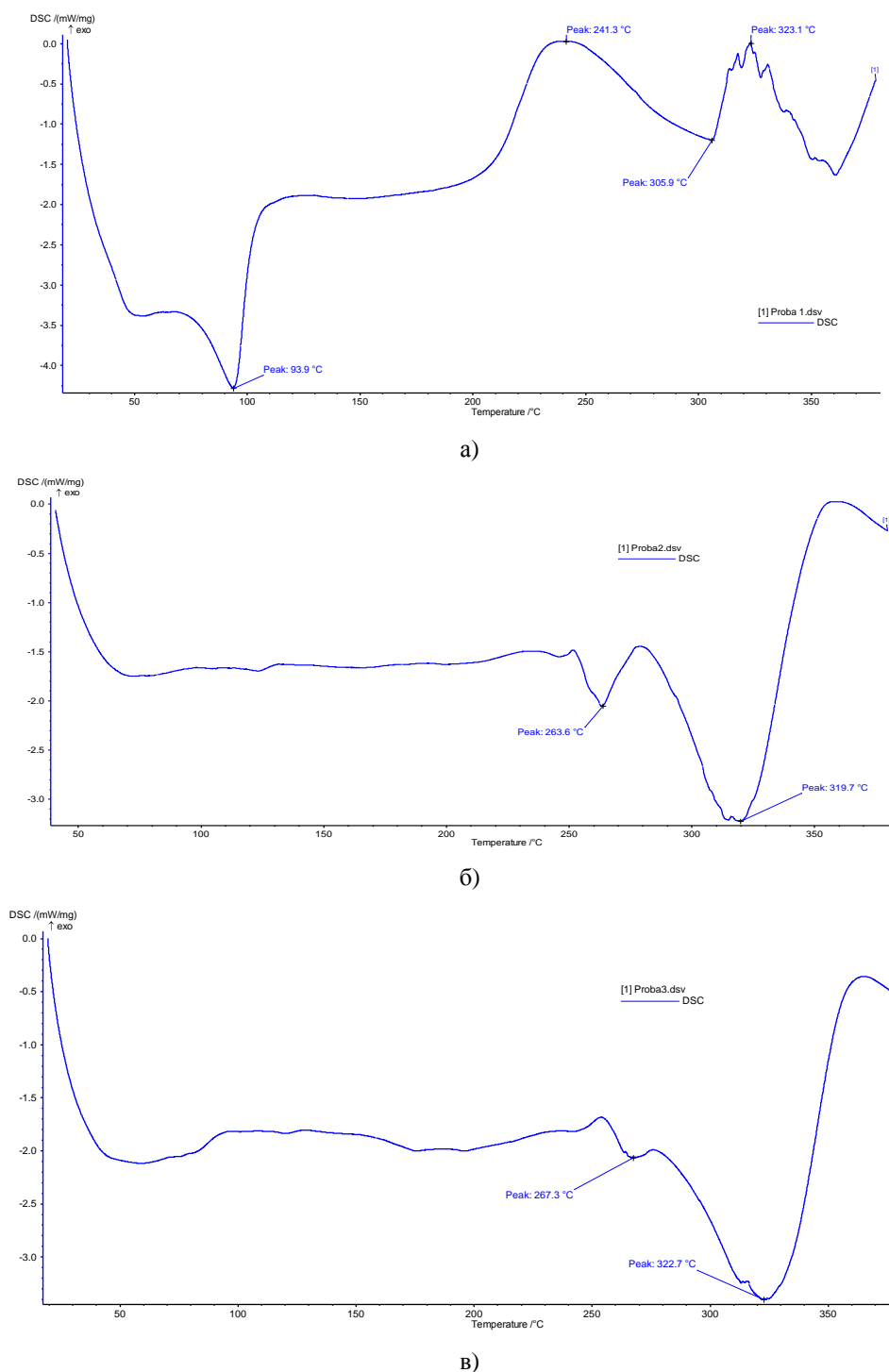


Рис. 1

СЭВА-18	ПВХ-С	Смесь ПВХ-С:СЭВА-18
93,9 (-)		97 (-)
		174 (-)
		198 (-)
		253 (+)
241,3 (+)	263,6 (-)	267,3 (-)
	273 (+)	279 (+)
305,9 (-)	319,7 (-)	322,7 (-)
323,1 (+)	357 (+)	362 (+)

Примечание. Характеристические температуры со знаком "+" указывают на экзотермический, со знаком "-" – на эндотермический характер пика.

Анализ кривой ДСК для СЭВА-18 (рис. 1, а) показывает, что эндотермический пик при температуре 55°C можно объяснить с позиций процесса расстеклования кристаллической фазы поливинилацетатных групп в составе СЭВА. Эндотермический пик при температуре 93,9°C перекрывает первый пик. Наличие этого пика и его глубина и характер объясняются процессом испарения влаги, сорбированной полярной группой винилацетата в сополимере ЭВА. В температурном интервале 130-190°C полимер термостабилен. При температуре выше 170°C согласно справочным данным начинается термоокислительная реакция поливинилацетата (при этом выделяется уксусная кислота), что объясняет появление экзотермического пика при 241,3°C на кривой ДСК. Отрицательный наклон кривой ДСК после прохождения пика характеризует снижение скорости реакции окисления винилацетатных групп сополимера. С повышением температуры начинаются деструктивные процессы в полиэтиленовой части макромолекулы сополимера. Максимум скорости реакции окисления полиэтиленовой фракции СЭВА наблюдается при температуре 323,1°C.

Анализ кривой ДСК для ПВХ-С-6346М (рис. 1, б) показывает, что базовая линия, проведенная в температурном диапазоне 70-252°C, представляет собой прямую линию, имеющую незначительный положительный наклон (разность высот между нижней и верхней точками составляет 0,2 mW/mg). Следовательно, в этой температурной области существенных изменений в исследуемом образце не происходит.

Небольшие отклонения кривой ДСК от базовой линии можно отнести на счет чистоты полимера. В температурной области от 252-273°C наблюдается экстремум, ограниченный во времени и температурой. Согласно справочным данным эта температурная область соответствует фазовому переходу от твердого состояния в вязкое. В области температур 252-263,6°C скорость плавления растет, в интервале 263,6-273°C – падает. Поливинилхлорид при нагревании склонен к разложению. В ходе разложения происходит выделение хлористого водорода HCl. Эндотермический пик с экстремумом при 319,7°C является подтверждением этого факта.

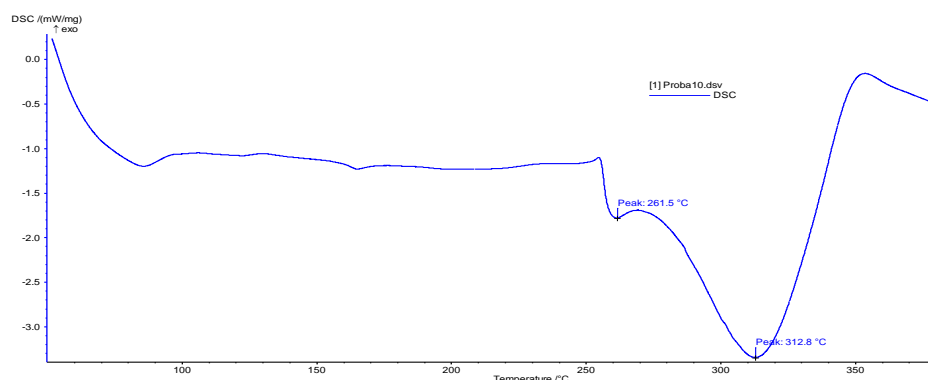
Анализ кривой ДСК для смеси ПВХ-С:СЭВА-18 (рис. 1, в) говорит, что при анализе результатов термического поведения чистых и наполненных смесей следует учитывать, что объемное соотношение компонентов в смеси ПВХ-С и СЭВА составляет 4 к 1 соответственно. Кривая ДСК смеси полимеров является суммой кривых компонентов смеси. За эндотермический пик в диапазоне 50-100°C отвечает СЭВА, происходит расстеклование кристаллической фазы поливинилацетатных групп и испарение сорбированной влаги. Наложение одного процесса на другой приводит к сглаживанию вершин пиков. В температурном интервале 100-200°C смесь термостабильна. Небольшие по значению эндотермические пики при температурах 174 и 198°C на кривых ДСК для СЭВА и ПВХ-С отсутствуют. Появление их на кривой смеси полимеров можно объяснить с позиции совместимости ПВХ-С и СЭВА. Можно предположить, что в этом температурном

диапазоне происходит разрушение межфазного слоя, образованного сегментами ПВХ-С и сегментами винилацетата СЭВА. Эндотермический пик смеси с вершиной при 267,3°C является результирующим эффектом между эндотермическим пиком для ПВХ-С при 263,6°C и экзотермическим пиком для СЭВА при 241,3°C.

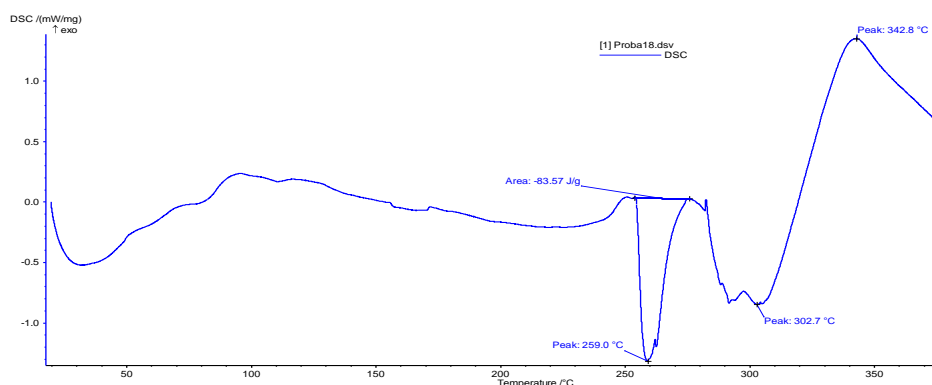
Эндотермический пик, характерный для ПВХ-С ($T=319,7^{\circ}\text{C}$), и эндотермический пик СЭВА ($T=305,9^{\circ}\text{C}$) в совокупности показали глубокий пик на кривой ДСК смеси при $T=322,7^{\circ}\text{C}$. Экзотермический пик для смеси ПВХ-С:СЭВА, обусловлен-

ный горением композиции, имеет сглаженную вершину при температуре 362°C.

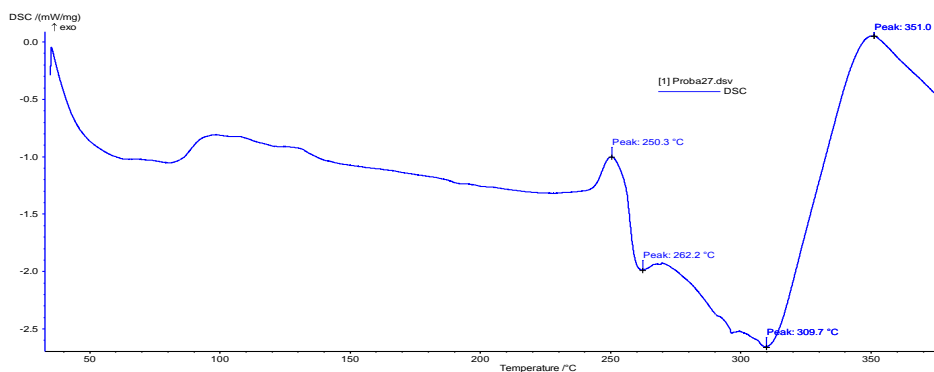
Экспериментальные кривые ДСК наполненных композиций на основе ПВХ-С:СЭВА приведены на рис. 2 (ДСК анализ наполненных полимерных смесей: № 1 – на основе ПВХ-С:СЭВА-18:М:К:Т:ПЭВ:ПМ:ЭД (а); № 2 – на основе ПВХ-С:СЭВА-18:Т:ПЭВ:ДБФ:ЭД (б); № 3 – на основе ПВХ-С:СЭВА-18:М:К:Т:ПЭВ:ДБФ (в), где М – мел, К – каолин, Т – тальк, ПЭВ – полиэтиленовый воск, ПМ – парафиновое масло, ЭД – эпоксидная смола, ДБФ – дибутилфталат).



а)



б)



в)

Рис. 2

В табл. 3 представлены характеристические температуры исследованных поли-

меров и смеси.

Т а б л и ц а 3

Смесь ПВХ-С:СЭВА	Наполненные полимерные композиции		
	№ 1	№ 2	№ 3
97 (-)			
174 (-)			
198 (-)			
253 (+)	255 (+)	255 (+)	250,3 (+)
267,3 (-)	261,5 (-)	259,0 (-)	262,2 (-)
279(+)		275 (+)	
		292 (-)	
322,7 (-)	312,8 (-)	302,7 (-)	309,7 (-)
362 (+)	350 (+)	342,8 (+)	351,0 (+)

Введение наполнителей в состав полимерной смеси сглаживает кривую ДСК на начальном участке вплоть до 250°C. На ДСК кривой наполненного образца №2 выделяется ступень (T=259,0°C) эндотермического процесса, связанного, по-видимому, с плавлением, сублимацией или испарением наполнителя.

ВЫВОДЫ

Таким образом, исходя из результатов дифференциальной сканирующей колориметрии можно сказать, что разработанный полимерный материал на основе отечественного суспензионного поливинилхлорида и сополимера этилена с винилацетатом является приемлемым для изготовления подошв обуви специального назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатова Ю.С. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наукова думка. 1986. 376 с.
2. Андрианова Г.П. и др. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха. М.: Легпромбытиздат, 1987. 464 с.
3. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1989. 236 с.
4. Темникова Н.Е., Русанова С.Н. Термохимические исследования этиленовых сополимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2020. С. 109...113.
5. Самуйлова Е.О., Ситникова В.Е., Белухичев Е.В. Термические свойства полимерных композиций на основе поливинилхлорида и полигидросибутирата // Известия СПбГТИ(ТУ). 2019. №48(74). С. 120...125.

6. Golubeva O., Pogorelova A. Analysis of the quality of modern polymer materials of sole // XIV International Scientific and Practical Conference "State and Prospects for the Development of Agribusiness – INTERAGROMASH 2021". 2021. Vol. 273.

7. Борисова В.А., Егоров А.А. Исследование стабильности полимерных композитов на основе эпоксидной матрицы и астраленов при воздействии повышенных температур // Безопасность техногенных и природных систем. 2020. №4. С. 30...38.

8. Харанудько Ю.В., Тимошина Ю. Анализ структурных изменений модифицированных полиэтиленовых пленок методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Технологии и качество. 2022. № 1(55). С. 5–11.

9. Musaev S.S., Samieva G.O. Optimization of values of technological parameters for obtaining thermoplastic polymer composition for bottom shoes // REVISTA, Leather and Footwear Journal. Bucharest, Romania, Europe. Vol. 21, No. 4, 2021. P. 247...256.

10. Musaev S.S., Samieva G.O. Determination of one indicators of the quality of shoe sources of the understanding materials // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6. Issue 9, September 2019. P.10865...10869.

11. Musaev S.S., Samieva G.O. The study of thermodynamic compatibility of polymers // EPRA International Journal of Research & Development (IJRD). Impact Factor: 7.001. Vol. 5. Issue 5, May 2020. P. 411...420.

12. Musaev S.S., Samieva G.O., Majidov Z.Z. Investigation of the Possibility of using Suspended Polyvinyl Chloride and Ethylene – vinyl Acetate Copolymer to Produce a Thermoplastic Polymer Composition // International Journal of Emerging Trends in Engineering Research. Vol. 8. No.10, October 2020. P. 7105...7110.

REFERENCES

1. Lipatov Yu.S. Physical chemistry of multicomponent polymer systems. Kyiv: Science thought, 1986. 376 p.

2. *Andrianova G.P.* Chemistry and physics of macromolecular compounds in the production of artificial skin, leather and fur. M.: Legprombytizdat, 1987. 464 p.
3. *Teitelbaum B.Ya.* Thermomechanical analysis of polymers. M.: Nauka, 1989. 236 p.
4. *Temnikova N.E., Rusanova S.N.* Thermochemical studies of ethylene copolymers // Vestnik Kazan Technological University. 2020. P. 109...113.
5. *Samuylova E.O., Sitnikova V.E., Belukhichev E.V.* Thermal properties of polymer composites and polyvinyl chloride and polyhydroxybutyrate // Izvestia SPbGTU(TU). 2019. №48(74). P. 120...125.
6. *Golubeva O., Pogorelova A.* Analysis of the quality of modern polymer materials of sole // XIV International Scientific and Practical Conference "State and Prospects for the Development of Agribusiness – INTERAGROMASH 2021". 2021. Vol. 273.
7. *Borisova V.A., Egorov A.A.* Investigation of the stability of polymer composites based on epoxy matrix and astralenes under the influence of elevated temperatures // Safety of technogenic and natural systems. 2020. No. 4. P. 30...38.
8. *Kharapudko Yu.V., Timoshina Yu.* Analysis of structural changes in modified polyethylene films by differential scanning calorimetry // Technology and quality. 2022. No. 1(55). 5...11 p.
9. *Musaev S.S., Samieva G.O.* Optimization of values of technological parameters for obtaining thermoplastic polymer composition for bottom shoes // REVISTA, Leather and Footwear Journal. Bucharest, Romania, Europe. Vol. 21, No. 4, 2021. P. 247...256.
10. *Musaev S.S., Samieva G.O.* Determination of one indicators of the quality of shoe sources of the understanding materials // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6. Issue 9, September 2019. P.10865...10869.
11. *Musaev S.S., Samieva G.O.* The study of thermodynamic compatibility of polymers // EPRA International Journal of Research & Development (IJRD). Impact Factor: 7.001. Volume 5. Issue 5, May 2020. P. 411...420.
12. *Musaev S.S., Samieva G.O., Majidov Z.Z.* Investigation of the Possibility of using Suspended Polyvinyl Chloride and Ethylene – vinyl Acetate Copolymer to Produce a Thermoplastic Polymer Composition // International Journal of Emerging Trends in Engineering Research. Vol. 8. No.10, October 2020. P. 7105...7110.

Рекомендована кафедрой технологии и дизайна изделий из кожи Бухарского инженерно-технологического института. Поступила 18.05.23.