

С давних времен обувь защищает ноги человека от плохой погоды и различных неблагоприятных воздействий и является предметом первой необходимости. Значительно позже при выборе типа обуви существенным стали эстетические свойства и ощущение комфорта при ее носке. Обувь занимает важный сегмент потребительского рынка. В зависимости от назначения и условий эксплуатации для изготовления верха и низа обуви применяются различные натуральные, искусственные и синтетические материалы, которые должны соответствовать предъявляемым требованиям. В частности, такие детали низа обуви, как подошвы, должны быть легкими, влагонепроницаемыми, стойкими к истиранию и многократному изгибу, устойчивыми к действию повышенных и пониженных температур, а также другим воздействиям. В настоящее время для получения подошв используются натуральная кожа, резина, термопластичная резина (ТПУ), термопластичные эластомеры (термоэластопласты ТЭП), полиуретаны (ПУ), поливинилхлорид (ПВХ), этиленвинилацетат (ЭВА). Примерно 90% обуви изготавливается с подошвами из различных синтетических материалов. Это связано с недорогими и перспективными методами их крепления (клеевой, литевой), которые позволяют автоматизировать процесс производства и снизить его трудоемкость. Полиуретаны (ПУ) представляют собой звенья макромолекул полиуретановых смол, связанные между собой уретановой группой. По своему строению они близки к полиэфирам и полиамидам. Основными исходными продуктами для получения полиуретана служат поли- и диизоцианаты и высокомолекулярные вещества с гидроксильными и эфирными группами. В зависимости от исходного сырья полиуретаны бывают термопластичные и термореактивные, причем как твердые, так и мягкие, эластичные. Многообразие применения полиуретанов обусловлено возможностью производства различных исходных смесей. Подбор состава полиуретановых композиций зависит от области их применения и требований, предъявляемым к изделиям из них. В производстве обуви полиуретан находит применение для деталей обуви (подошв, набоек), а также используется в качестве покрытия искусственных, синтетических и лаковых кож, в качестве крепителя при клеевом методе крепления и т.д. Пористый полиэфируретан (ПЭУ) (торговое название «Поролон») применяется для утепляющих прокладок. Из монолитного ПЭУ материала изготавливают износостойкие набойки для обуви. Полиуретановые лаки УР-5112, НЦУ-573 изготавливаются на основе раствора ПЭУ в смеси органических растворителей, содержащих отвердители. Полиуретановые клеи – универсальные, используемые для основного крепления, способны склеивать материалы различной природы. Полиуретановые обувные клеи состоят из раствора уретанового эластомера и отвердителя – полиизоционата (как правило, марки Б). Уретановые эластомеры синтезируют из сложных полиэфиров СКУ-6, СКУ-8, УК-1, Десмоколл 400, Эластик 2006Т и т.д. Известны следующие марки полиуретановых клеев ВИТУР-РК-021ОМ, УК-Б-2,

Десмоколл, И-900 и др. На детали верха обуви используются уретанискожи – искусственные кожи на тканевой или трикотажной основе с полиуретановым покрытием, которые имеют ряд преимуществ перед материалами с поливинилхлоридным и каучуковым покрытиями: не содержит пластификаторов, их можно мыть и даже подвергать химической чистке, обладают высокой прочностью и сопротивлением истиранию, имеют морозостойкое до температуры -40 оС и теплостойкое до температуры 160 оС покрытие, высокую адгезию к ткани основы и паропроницаемость до 3 мг/(см²•ч), небольшую толщину, придающую им большую мягкость и эластичность. Синтетические кожи имеют покрытие со связанными порами, полученное из полиуретанов, обладающих небольшой гидрофильностью и обеспечивающих сравнительно высокую паропроницаемость до 5 мг/(см²•ч). В качестве покрытия лицевой поверхности лаковой кожи используется полиуретановый лак. Исходным материалом для получения служит полиизоцианат (Десмодур, Десмофен) и многофункциональный спирт. Наиболее подробно остановимся на формованных полиуретановых подошвах. При изготовлении формованных полиуретановых подошв используют гидроксилсодержащие компоненты или жидкие каучуки. В качестве гидроксилсодержащего компонента наиболее часто применяют простые и сложные полиэфиры. Из простых полиэфиров наиболее часто применяют полиэтиленгликоль, полиоксипропиленгликоль и полифурит, представляющие собой жидкости с молекулярной массой 400 – 1500, из сложных полиэфиров – полиэтиленгликольадипинат, поликапролактон – воскообразные и кристаллические вещества с молекулярной массой до 3000. При получении полиуретана гидроксилсодержащие компоненты реагируют с изоцианатами. В смесь также вводят поверхностно-активные вещества и прорегуляторы. Композиции на основе сложных полиэфиров перерабатывают при температуре 40 – 60оС, из простых полиэфиров – при температуре 20 – 22оС. Композиции на основе сложных полиэфиров обеспечивают высокую прочность и сопротивление истиранию. В основном их применяют для литья низа на верх затянутой обуви. Композиции на основе простых полиэфиров обеспечивают высокую гидролитическую устойчивость при меньшей прочности и сопротивлении истиранию и используются для литья подошв. Основными производителями полиуретановых композиций и систем (под «системой» подразумевается полный комплект полиуретановых компонентов и технология по их изготовлению смеси и конечного продукта) для изготовления подошв являются Bayer Material Science AG (Германия), Elasiogran Polyurethan GmbH-EPU дочернее предприятие BASF AG (Германия) и ICI (Великобритания), Dow Chemical Co (США), Huntsman-NMG (США). Российские производители в основном работают с первыми двумя. Чаще всего используются системные литьевые полиуретаны Bayflex 900, ТТ, Т, S. Для прямого литья применяют композиции Bayflex Т и Bayflex S. Система Bayflex Т позволяет изготавливать очень легкие подошвы, легче резиновых на 40%. Для

переработки могут быть использованы обычные литьевые машины или установки для прямого формования. Модификация – Bayflex TT – обладает рядом дополнительных достоинств: она позволяет изготавливать полиуретан, имитирующий натуральный каучук, и «прозрачные» с видимыми элементами конструкций подошвы самых неожиданных конфигураций. Высокими показателями свойств обладают полиуретаны на основе Bayflex S. Bayflex 50 SP обеспечивает морозостойкость до -25 °С, а Bayflex 50TR – до -50 °С. Кроме микропористых Bayer Material Science AG выпускает также и термопластичные полиуретаны (ТПУ) – Desmopan, которые позволяют получить подошвы повышенной прочности. Основной торговой маркой Elastogran Polyurethan GmbH-EPU является Elastopan S. Компания также выпускает ТПУ под маркой Elastollan. Некоторые ПУ из ряда Elastopan S используются для литья морозостойких ходовых слоев подошв. Литьевые композиции пригодны как для литья подошв, так и для прямого литья. Материалы на основе Elastollan отличаются высокой прочностью, в том числе при действии ударных нагрузок, износостойкостью, устойчивостью к нефтепродуктам. Системы Elastopan S и ТПУ Elastollan применяются для изготовления подошв различных типов обуви: специальной и для силовых структур, летней и домашней, спортивной и повседневной, эксплуатирующейся в широком диапазоне температур от -30 до +50°С. Системы Voralast компании Dow Chemical предлагаются двух типов, технология производства которых основана на применении простых или сложных полиэфиров, которые представлены на российском рынке: Voralast GF – системы низкой плотности для производства сандалий и домашней обуви; Voralast GT – для защитной обуви; Voralast GS – для спортивной обуви; Voralast GL – для обуви для активного отдыха; Voralast GB – для офисной обуви. Компанией «Huntsman-NMG» для изготовления подошв предлагаются ПУ системы Extra и Norma, ТПУ Avalon. ПУ системы Extra -трехкомпонентные системы на основе сложных полиэфиров, выпускаемые под различными марками. Марки E 55605, E 55400 и E 56102 применяются для производства однослойных подошв повседневной, специальной и спортивной обуви, марки E 44339, E 16305 – для производства двухслойных подошв специальной, спортивной, детской и модельной обуви. ПУ системы Norma являются также трехкомпонентными системами на основе сложных полиэфиров, применяются для производства низа обуви и отдельных подошв литьевым методом. Производятся двух марок: N 46412 – для изготовления подошв повышенной эластичности в модельной, детской и некоторых видах специальной обуви, N 47413 – стандартная система для производства подошв домашней и модельной обуви. ТПУ Avalon производится нескольких типов: Avalon 65AE применяется для изготовления наружного слоя подошв спортивной, повседневной, модельной и специальной обуви; Avalon 75AE – для изготовления подошв и деталей для спортивной, повседневной, модельной и детской обуви; Avalon 90AE – для получения монолитных подошв спортивной,

повседневной и специальной обуви с улучшенными показателями физико-механических свойств, 95 АЕ – для изготовления подошв спортивной обуви и набоек. Широкое распространение полиуретанов в производстве обуви обусловлено его способностью обеспечивать хорошие физико-механические свойства изделиям из него. Свойства полиуретановых материалов зависят от исходного сырья и технологии производства. Полиуретановые композиции вырабатывают двумя методами: жидкого формования и литья под давлением. Подбор полиуретановой композиции осуществляется в зависимости от требований, предъявляемых к готовым изделиям. Состав и соотношение составляющих композиции определяют характеристики готовых полиуретановых изделий и материалов. Основными компонентами являются уретановый каучук, отвердитель (изоционат) и катализаторы (триэтилендиамин, соли оловоорганических кислот). 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. Полиуретан является перспективным материалом для его использования в производстве обуви, дальнейшие разработки полиуретановых композиций и изготовление изделий из него в конечном итоге скажутся на качестве обуви и сокращению сроков его изготовления.