

Введение В настоящее время в Российской Федерации назрела ситуация, когда необходимо принимать радикальные меры по качественному улучшению состояния здоровья населения, формированию новых ценностных ориентиров молодежи, высокого уровня гражданственности и патриотизма. Мировой опыт показывает, что средства физической культуры и спорта обладают универсальной способностью в комплексе решать проблемы повышения уровня здоровья населения и формирования здорового морально-психологического климата в коллективах и в обществе в целом. В данном полуобъеме продаж на российском рынке спортивных товаров занимает одежда и обувь, при этом спортивная обувь занимает соответствии с общемировой тенденцией и в нашей стране вопросы развития физической культуры и спорта становятся ключевым направлением социальной политики. Красивая и удобная спортивная одежда и обувь добавляет привлекательность спортивному образу жизни. По статистическим 20-25% от общего объема продаж. Повышению объемов продаж способствует постоянное обновление ассортимента, а также высокий спрос, ведь в России 80% спортивной обуви приобретается не только для занятий спортом, но и для ежедневной носки. В дорогом и среднем ценовом сегменте спортивной обуви на рынке доминируют известные западные производители - Nike, Adidas, Puma, Reebok, Columbia, Colmar, Helly Hansen, Luchta, MDS. Доля аналогичных качественных товаров, изготовленных в России, пока совсем невелика. При этой главной проблемой рынка остается теневой импорт, который составляет 60-85% от совокупного объема импорта обуви. Неконтролируемый ввоз дешевой и некачественной спортивной обуви, которой изобилуют вещевые рынки России, выступает одним из наиболее значимых барьеров для развития отечественного производства. Кроме того, та спортивная обувь, которая производится в России - это, в основном, обувь из импортных комплектующих и материалов или если это отечественные комплектующие, то они не выдерживают конкуренции с импортными. Обеспечение спортивной обуви отечественного производства устойчивого спроса и повышение уровня ее конкурентоспособности невозможно без совершенствования технологии ее производства. С одной стороны, это связано с улучшением качества обуви. Известно, что основной причиной возврата обуви является отклейка подошв, так как существующие технологии крепления низа обуви не всегда могут гарантировать получение надежного соединения. С другой стороны, совершенствование технологии производства обуви связано с улучшением уровня ее экологической безопасности, улучшение условий труда производственного персонала, состояния окружающей среды в целом. Известно, что существующая технология производства спортивной обуви реализуется с использованием литевых композиций для низа обуви, основой которых являются полиуретаны, термоэластопласты и поливинилхлорид импортного производства. Помимо дороговизны литевых смесей, они являются

экологически не безопасными, вследствие наличия в их составе токсичных компонентов, таких как изоционат, относящийся к четвертому классу опасности. Кроме того, спортивная обувь с подошвой из вышеперечисленных материалов не обладает необходимым комплексом свойств, предъявляемым к обуви, подвергаемой многократным динамическим нагрузкам, что обусловлено недостаточной гибкостью материалов. Проведенный обзор существующих полимеров для литья позволил выявить полимеры, обладающие оптимальными свойствами и позволяющие разработать универсальные композиции для низа обуви. Наибольший интерес представляют сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА), так как обладают следующими преимуществами: - гибкость и эластичность изделия; - безвредность для рабочих при выполнении технологических операций; - простота технологии применения; экономичность; - экологическая безопасность - наличие отечественной сырьевой базы. - обеспечение крепление низа фактически без образования отходов; - возможность уменьшения теплопроводности и массы обуви; - обеспечение высокой прочности без предварительного нанесения клея на след затянутой обуви (в случае использования полиуретанов и их комбинаций) - сокращение технологического процесса обработки подошв, отделки низа. Для использования данного сополимера в обувной отрасли в качестве основы литьевых композиций необходима его адаптация посредством подбора необходимого комплекса модифицирующих добавок, что возможно только при синтезе знаний о сополимере и специфики производства спортивной обуви. Внедрение новых материалов будет способствовать увеличению объемов выпуска отечественной спортивной обуви и улучшению спроса на нее, как на российском, так и зарубежном рынке, так как будет удовлетворять требованиям покупателей, предъявляемым к ее цене, качеству и безопасности.

1. Анализ перспективности литьевых методов крепления низа обуви

Литьевые методы крепления низа обуви - одно из самых прогрессивных направлений в технологии производства обуви. К литьевым методам относятся методы, при которых полимерные материалы, находящиеся в жидком маловязком состоянии или нагретые до вязкотекучего состояния, заливают в специальные формы под давлением или даже без него, где они твердеют и принимают заданную форму. Литьевые методы крепления достаточно разнообразны и специфичны как по виду применяемых материалов, так и по технологии и используемому оборудованию. Считается, что процесс литья можно считать удовлетворительным, если изделия легко формуются, имеют хороший внешний вид и обеспечивают достаточную прочность клеевого (или литьевого) крепления. Некоторые исследователи и, особенно, практики считают, что для пластифицированных подошвенных композиций определяющим фактором свойств изделий является рецептурный, а условия литья оказывают на них несущественное влияние. Однако более глубокий анализ процесса литьевого формования свидетельствует о том, что

эффективность метода можно существенно повысить не только за счет рецептурных приемов. Параллельным направлением совершенствования процесса является всесторонний анализ и оптимизация условий литьевого формования, принимая в качестве критерия не только формуемость композиций, внешний вид изделий, но и их механические и функциональные характеристики. Для формованных подошв важнейшей проблемой является повышение адгезионной способности поверхности их клеевого крепления. Исследования условий литья пластмассовых изделий, а также механизма формирования поверхности полимерных материалов указывают на возможности повышения адгезионной способности формованных подошв путем регулирования параметров литьевого формования. Таким образом, всесторонний анализ условий литьевого формования - важный и пока не реализованный резерв оптимизации свойств деталей обуви и повышения адгезионной способности поверхности изделий. До сих пор неопределенной остается возможность вторичного использования подошвенных композиций. Между тем в других отраслях промышленности, использующих полимерные материалы, этой проблеме, имеющей не только экономическое, но и важное экологическое значение, посвящены многочисленные работы. Применение литьевых методов крепления низа внесло в технологию обуви разнообразные новации и оригинальные решения. Однако внедрение многих технологических новинок тормозится из-за отсутствия научной базы обеспечения прочности литьевых соединений обувных материалов. Если проблеме прочности клеевого крепления посвящено большое количество фундаментальных исследований, то литьевым соединениям уделено значительно меньшее внимание. Отчасти это обусловлено сходством процессов клеевого и литьевого креплений. Поэтому в практике прямого литья руководствуются теоретическими положениями и рекомендациями, разработанными для клеевого крепления. Однако процессы формирования адгезионной связи при клеевом и литьевом креплениях различаются, и многие рекомендации обеспечения прочности склеивания неприемлемы для литьевых соединений. В обуви литьевых методов крепления применяют разнообразные системы материалов верха и низа. При этом расширение ассортимента материалов верха сдерживается отсутствием систематизированных данных об их способности образовывать прочные адгезионные соединения при прямом литье. Имеющиеся данные о специфической адгезии при склеивании материалов не могут однозначно ее характеризовать в литьевых соединениях. Исходя из сущности процесса прямого литья, очевидно, что прочность литьевого крепления существенно зависит от механической составляющей адгезии. Для выявления механизма этой составляющей необходимы теоретические представления о процессе диффундирования полимерных расплавов в волокнистую структуру материалов верха. Применительно к прямому литью отсутствуют теоретические положения

об этом процессе, а представления о механической адгезионной связи основаны на визуальных наблюдениях и эмпирических данных. Надежное прогнозирование прочности литьевых соединений немыслимо без математических моделей, характеризующих адгезионную связь в функции основных параметров процесса прямого литья и свойств соединяемых материалов. Построение теоретической модели на сегодняшнем этапе развития теорий адгезии, естественно, невозможно; эта проблема остается пока нерешенной и для клеевых соединений. Однако подобные задачи успешно решаются с применением экспериментально-статистических методов, которые целесообразно использовать и для разработки моделей прочности литьевых соединений [9].

Препятствиями для более широкого применения прямого литья являются: невысокая формоустойчивость обуви параллельных способов формования заготовок верха на литьевых колодках; трудности взъерошивания контура заготовок верха, одетых на литьевую колодку; образование выирессовок вследствие колебания толщины пакета материалов верха; невысокая прочность литьевого крепления к некоторым рыхлым материалам верха. Хотя и очевидна целесообразность производства обуви шнуровой затяжки литьевого метода крепления низа, до сих пор отсутствуют эффективные способы шнуровой затяжки на литьевых колодках. Эти обстоятельства требуют разработки либо новых технологий и способов литьевого крепления низа, либо новых рецептурных новинок, устраняющих отмеченные недостатки метода и повышающих его эффективность. На основании изложенного вытекает необходимость и актуальность разработки литьевых композиций для производства обуви литьевого метода крепления. Технология производства обуви связана с применением различных химических материалов и технологий, использование которых сопровождается выделением вредных веществ. Номенклатура веществ и материалов, используемых при производстве обуви, насчитывает большое количество вредных отходов, которые условно разделяют на четыре группы: 1) газообразные отходы (пары бензина, этилацетата, ацетона, этилового, бутилового спирта); 2) туманообразные воздушные массы, содержащие мелкодисперсные частицы высококипящих растворителей и жидких пластификаторов (сложные эфиры фосфорной, фталевой кислот); 3) жидкости (конденсат перечисленных выше растворителей и пластификаторов, насыщенных минеральными солями, дисперсиями полимеров и другими взвесями); 4) твердые частицы - пыль различного состава (ПАВ, ускоряющие полимеризацию мономеров, наполнители, частицы кожи, полимеров и продуктов их распада). При использовании литьевого метода крепления низа обуви образуется большое количество газообразных отходов, связанных с применением различных полимерных материалов. В настоящее время при производстве обуви литьевым методом крепления используют следующие виды материалов: термопласты, резиновые смеси, ПВХ-пасты. Все

вышеперечисленные материалы в процессе нагревания выделяют токсичные компоненты. 2. Разработка литевой композиции на основе сополимеров этилена с винилацетатом В качестве полимерной основы для разработки литевых композиций были, может быть, использован сополимер этилена и винилацетата (СЭВА). СЭВА - это вещество, относящиеся полиолефинам и получаемое в результате сополимеризации этилена и мономера винилацетата. Его свойства зависят от содержания винилацетата, от образования боковых цепочек и молекулярной массы, предпочтительна приведенная ниже молекулярная структура сополимера В обувной промышленности используется пористый сополимер этилена с винилацетатом, а также композиции сополимера с антиоксидантами, пластификаторами и другими наполнителями. Сополимер этилена и винилацетата применяется для производства спортивной и ортопедической обуви (подошва), стелек. Всего с 2005 по 2008 г. объем потребления обувных композиций вырос 4,6 раза с 775 тонн до 3550 тонн. На сегодняшний день это самый динамично развивающийся сегмент потребления сополимера этилена с винилацетатом. Спрос на обувь из этиленвинилацетата увеличивается, так как данная продукция имеет хорошие потребительские свойства: · высокие физико-механические показатели - вследствие чего гарантируется срок эксплуатации более 2 лет; · низкая стоимость; · эстетичный внешний вид и небольшой вес изделия (215 г - 42 размер); · хорошая гигиеничность (изделия легко моются и не требуют сушки, т.е. нет почвы для грибковых инфекций); · экологичность материала; · широкая цветовая гамма. Для производства литевых композиций используются СЭВА с 10-15 мас.ч. винилацетата, так как они отличаются высокими показателями твердости и теплостойкости, а также хорошо совместимы с другими веществами. Помимо этого данный сополимер обладает хорошей эластичностью. СЭВА экологически безопасны, а их производство в РФ за последние несколько лет имеет положительную динамику. В качестве полимерной основы для разработки рецептур литевых композиций для низа обуви, на основе анализа отечественных СЭВА, могут быть использованы СЭВА следующих марок: 11104-030, 11306-075, выпускаемый ОАО «НефтеХимСевилен», г. Казань, физико-химические свойства которых приведены в таблице 1. Основными производителями литевых композиций на основе СЭВА в РФ являются компании: ОАО «Хенкель-Эра», ЗАО «Кристалл», ЛХПХ «ОргХим», ООО «Эрготек», ООО ПКП «Апекс», ООО «ПРОК». Таблица 1 - Физико-химические свойства сополимера на основе этилена с винилацетатом ТУ 6-05-1636-97

Показатель	Содержание винилацетата в сополимере, % по массе	5-7	9-14	17-22	24-30
Плотность при 20°С, г/см ³		0,930	0,934	0,944	0,950
Индекс расплава, J		1-5	2-10	25-70	100-300
Температура хрупкости, С°		-100	-100	-50	-
Прочность при растяжении, кгс/см ²		150-120	140-100	120-800	50-40
Относительное удлинение, %		800-700	800-600	800-700	600-500
Теплостойкость по Вика (1 кг), С°		96,5	85	50	30
Твердость по					

Шору 98 90 80 76 Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц $1,5 \cdot 10^{-2}$
 $2,5 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$ Диэлектрическая проницаемость при 1 МГц 2,4 2,6 2,8 3,0
Электрическая прочность, кВ/мм 35 34 34 33 Динамичный рост производства
отечественных марок СЭВА, отмеченный в последние годы, позволяет
возобновить исследования по разработке литевых композиций для обувного
производства. 3. Требования, предъявляемые к литевым композициям для низа
обуви Композиции, предназначенные для использования их при изготовлении
подошв обуви методом литья под давлением, должны удовлетворять
следующим требованиям: обладать необходимыми литевыми свойствами,
оцениваемыми показателем «индекс расплава», высокой твердостью,
стойкостью к истиранию и раздиру, а готовые изделия - минимальной
остаточной деформацией изгиба при эксплуатации. Известно, что литевые
композиции для низа обуви состоят из нескольких компонентов. На рисунке 1
представлена общая схема получения литевых композиций. На представленной
схеме указаны практически все компоненты литевой композиции, применяемой
в настоящее время при их производстве. Рассматривая роль каждого
компонента литевой композиции, понятно, что основной полимер является
связующим и обуславливает адгезионные и когезионные свойства композиции,
остальные его компоненты служат для модификации различных свойств.
Важными составляющими компонентами для литевых композиций является
стабилизаторы, которые применяются для ингибирования процессов
термоокислительной деструкции (антиоксиданты), и стабилизаторы,
понижающие горючесть (антипирены). Рис. 1 - Схема получения литевых
композиций Введение стабилизаторов необходимо в тех случаях, когда
литевую смесь расплава нужно длительное время использовать при высокой
температуре. Окисление вследствие расщепления цепей почти всегда вызывает
определенные изменения физических свойств композиции. Пластификаторы
обеспечивают получение изделий с высокой эластичностью, а также высокую
текучесть пластика при переработке. Важной особенностью пластификатора
является его совместимость с основным полимером, их полной
термодинамической совместимости и оптимальном количестве пластификатора.
Чем выше содержание пластификатора, тем выше эластичность и
морозостойкость материала, но ниже его прочность. Применение литевых
композиций на основе СЭВА снимает вопрос о необходимости введения
пластификатора, так как они сами по себе упруги и обладают хорошей
эластичностью. Однако, одним из наиболее распространенных способов
физического модифицирования полимеров с целью создания новых материалов с
заданным комплексом свойств является наполнение. Сочетание полимеров с
наполнителями позволяет получать материалы с совершенно новыми
технологическими или эксплуатационными свойствами. Помимо этого,
наполнители могут применяться для уменьшения расхода основного полимера.

Таким образом, наполнители могут быть активные, улучшающие свойства литьевой композиции, и неактивные (инертные), не влияющие на свойства полимера. Использование активных наполнителей позволяет существенно сократить количество компонентов в клее, не требуя в отдельных случаях дополнительного введения стабилизаторов и пластификаторов. Однако, введение наполнителя нарушает регулярность расположения макромолекул, и, как правило, приводит к понижению механических свойств и ухудшению текучести и перерабатываемости пластиков. Обычно содержание наполнителей не должно превышать 20 мас.ч на 100 мас.ч полимера. В качестве наполнителей для полимеров используется целый ряд веществ, в том числе и сами полимерные материалы, после придания им определенной формы или размеров - в виде сфер, порошков с капиллярной формой частиц, чешуек, лент, волокон, жгутов, нитей и так далее, распределенных различным образом и в различных соотношениях с полимерной матрицей. В настоящее время неуклонно растет объем применения в качестве наполнителей наночастиц, нанотрубок и наноглин соединений различных веществ, размер которых находится в диапазоне 1-100 нм. На сегодняшний день нанотехнологии используются практически во всех отраслях промышленности. Известно, что адгезия полимера к частицам наполнителя растет по мере увеличения его степени дисперсности. Поэтому эффективность наполнителя тем выше, чем меньше радиус его частиц в смеси «полимер- наполнитель», т. е. чем меньше образуется агломератов. Явление агломерации наполнителя объясняется тем, что адгезия наполнителя к полимеру ниже аутогезии. Обработка поверхности наполнителя веществами, уменьшающими разность между полярностью наполнителя и полимера, усиливает эффективность наполнителя, так как приводит не только к уменьшению эффективного радиуса частиц наполнителя, но и к увеличению энергии прилипания. Порообразователи используют в литевых композициях для получения пористого низа обуви. Получение пористых подошв очень важно, так как непористые подошвы очень тяжелые. Однако, как известно, у всех изделий из литевых композиций имеется недостаток - значительная остаточная деформация изгиба, которая отрицательно влияет на качество и эксплуатационные свойства готового изделия. Таким образом, задачей исследовательской работы является поиск таких рецептур литевых композиций, которые бы не имели вышеуказанного недостатка, обладали всех необходимым комплексом свойств и при этом являлись экологически безопасными.

4. Разработка экологически безопасных литевых композиций на основе сополимера этилена и винилацетата

Анализ существующих литевых композиций для низа обуви, выявил, что наиболее эффективным наполнителем является аэросил (диоксид кремния), асбест и другие. Широко используется в качестве наполнителя диоксид кремния (размер частиц 15-30 мкм) в различных массовых частях, за счет чего в широком диапазоне варьируются

свойства литевых композиций. Стоит отметить, что использование мелкодисперсного диоксида кремния в качестве наполнителя позволяет сократить количество компонентов композиции, так как он обладает стабилизирующими и модифицирующими свойствами. Диоксид кремния содержит в своем составе полярные группы, которые повышают прочностные свойства, с одной стороны, и содержат довольно большое количество свободных радикалов, с другой. Важную роль при получении наполненных материалов имеет активность поверхности наполнителя, определяющая адсорбционное взаимодействие на границе раздела фаз и оказывающая влияние на физико-механические свойства композиционных материалов. Одной из важных характеристик наполнителя, характеризующих его активность, является концентрация и свойства активных центров на поверхности (центров адсорбции). С развитием нанотехнологий все больший интерес представляет исследование возможностей использования в качестве наполнителей нанопорошков, в том числе и наноразмерного диоксида кремния. Эффективность действия наполнителей оценивали по изменению физико-механических свойств полученных композиций. Использование нами наноматериалов в качестве модифицирующих добавок для получения экологически безопасных литевых композиций с комплексом заданных свойств позволили нам решить следующие задачи: · предложить предприятиям клеевые композиции, удовлетворяющие требованиям экологической безопасности; · сформулировать технологический процесс с учетом свойств разработанных клеевых композиций; · расширить область использования клеевых композиций с учетом требуемых характеристик за счет модифицирующих добавок (для затяжки, загибки, приклеивания подошв, дублирования и т.д.); · сформулировать наиболее эффективные методы оценки свойств новых клеевых композиций. Такая необходимость была обусловлена тем, что существующие методы оценки литевых композиций на основе СЭВА были нацелены на изучение свойств и процессов, происходящих между полимером и вводимыми в него добавками, представляющими собой макроскопические дисперсии. Заключение Разработка нетоксичных литевых композиций для изделий из кожи с набором заданных свойств, за счет правильного подбора нанодобавок, гарантирующего обеспечение этих свойств, а также использование предложенной методики оценки, позволяющей спрогнозировать их правильный выбор будет способствовать организации экологически безопасных производств, не оказывающих вредного воздействия на состояние окружающей среды и здоровья человека. Коммерциализация данной работы, направленная на выпуск литевых композиций, будет способствовать улучшению спроса на отечественную обувь, как на российском, так и зарубежном рынке, так как выпускаемая продукция с использованием этих композиций не будет наносить вреда здоровью будущим покупателям и будет удовлетворять требованиям ЮНЕСКО, предъявляемым к качеству готовой

продукции. Помимо этого, универсальность композиций, позволяющая варьировать ее свойства с учетом требуемых характеристик, позволяет использовать ее с различными комбинаций материалов верха и низа обуви.