

Введение Одной из актуальных задач, возникающих при организации новых производств изделий из кожи, является реализация требований по обеспечению экологической безопасности окружающей среды и здоровья человека. С этой целью традиционно используются специальные очистительные и вентиляционные системы для воздуха рабочей среды, системы очистки сточных вод и другие. Но лучше исключить саму возможность выделения токсичных веществ в окружающую среду, чем потом ликвидировать последствия, неблагоприятно сказывающиеся не только на состоянии окружающей среды, но и на здоровье человека. Рассматривая традиционные технологические процессы производства изделий из кожи, которые сегодня являются источниками отрицательного воздействия на состояние окружающей среды и здоровье человека, можно с большой уверенностью констатировать, что практически каждая из технологических операций в той или иной степени является экологически опасной. Наибольшее по значимости вредное воздействие на человека оказывают операции технологического процесса, связанные с использованием деталей верха и низа обуви, изготавливаемых из вспомогательных материалов, содержащих в своем составе токсичные вещества. В первую очередь - это, конечно же, растворные клеи, содержащие в своем составе 78 - 80 % растворителей (ацетон, этилацетат, бензин). А если учесть, что в настоящее время более 80 % обуви изготавливается с использованием вспомогательных материалов, содержащих такое большое количество токсичных веществ, то проблема обеспечения безопасности производств и сегодня остается актуальной. Новейшие разработки науки, такие как наноматериалы и технологии, позволяют создавать новые, или существенно изменять свойства используемых материалов, в том числе и клеевых композиций, варьировать их свойствами для достижения требуемых характеристик за счет использования широкого спектра модифицирующих нанодобавок. Уже имеются разработки новых материалов для верха и низа обуви, используемые при производстве детской и ортопедической обуви, обладающих повышенными комфортными свойствами, что достигается за счет использования специальных бактерицидных покрытий на основе ионов серебра и других химических элементов. В настоящее время нанотехнологии проникли практически во все области науки, и ныне по отношению к нанотехнологиям периодически употребляют выражение «новая промышленная революция». Нанотехнологии находят своё применение и в производстве изделий из кожи, в том числе при производстве материалов с особыми нанопокрывами для детской и ортопедической обуви. Нами были предприняты попытки использовать возможности нанотехнологий для создания новых видов клеев и клеевых композиций для изделий из кожи, которые бы отвечали всем технологическим и эксплуатационным требованиям в сочетании с высокой степенью экологичности. Такая цель мотивирована тем, что до сих пор открытым остаётся вопрос

использования в производстве изделий из кожи токсичных клеев и клеевых композиций на основе органических растворителей. Задача состояла в определении альтернативной полимерной основы для разработки клея, для чего был произведён анализ современных клеевых композиций, применяемых, а также возможных для использования при производстве изделий из кожи. Так, наиболее перспективными являются полимеры, так как относительно безвредны для здоровья рабочего и состояния окружающей среды вследствие отсутствия в своём составе органических растворителей, а также отвечают требованиям механизации и автоматизации производства. Накопленный многолетний опыт по применению полимеров свидетельствует о том, что для их применения на основе сополимеров этилена с винилацетатом обусловлена рядом технологических недостатков, таких как невысокая термостабильность, недостаточные когезионная прочность и их эластичность. Устранение имеющихся недостатков возможно путём химического модифицирования сополимеров на основе сополимера ЭВА с подбором модифицирующих добавок для композиций на основе сополимеров ЭВА с целью удовлетворения всем требованиям, предъявляемым к ним для изделий из кожи, а именно, для изготовления изделий из кожи. На сегодняшний день это самый динамично развивающийся сегмент потребления сополимера этилена с винилацетатом. Спрос на сополимера с этиленвинилацетатом 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 литьевых 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. Модификация литьевой композиции на основе этилена с винилацетатом Из всех видов модификации полимерных композиций наиболее перспективным является наполнение, так как оно, с одной стороны, снижает себестоимость композиций, а с другой, сопровождается формированием нового комплекса её свойств. Такие наполнители называют активными. Сочетание полимерной основы с наполнителями позволяет получать клеевые композиции с совершенно новыми технологическими и эксплуатационными свойствами. Так, уже имелись попытки разработки клеев-расплавов на основе сополимера ЭВА путем введения в его состав активных наполнителей. За счет сил межмолекулярного взаимодействия, а также под воздействием капиллярных сил наполнителя достигался положительный

эффект, что позволяет минимизировать количество компонентов и упростить технологию изготовления клеев-расплавов, расширить области функционального применения за счет увеличения ассортимента склеиваемых субстратов и упрощения технологии. Но устранить технологические недостатки, связанные процессом склеивания (невысокая термостабильность клея, ползучесть клеевого шва), так и не удавалось. Сегодня нанотехнологии позволяют решить эти проблемы за счет введения в состав сополимера ЭВА нанонаполнителей, отличающиеся от своих предшественников размером частиц. В данном случае, использование наночастиц наполнителя приводит к уменьшению размера надмолекулярных структур в сополимере ЭВА (сферолитов), происходит повышение плотности полимерной матрицы вследствие сближения её макромолекул (т.е. уменьшение межмолекулярного пространства), что приводит к увеличению физических сил межмолекулярного взаимодействия (сил Ван-дер-Ваальса) и повышению когезионной прочности полимерной пленки. Эти данные были получены путем исследования структуры полимерных пленок методами оптической и электронной (растровой) микроскопии. Благодаря наноразмерам, частицы наполнителя не снижают прочностные характеристики сополимера ЭВА в отличие от макрочастиц наполнителя с размером не более 100 мкм. Таким образом, размерный фактор обуславливает изменение механизма модифицирующего действия частиц диоксида кремния. Использование нами наноматериалов в качестве модифицирующих добавок для получения экологически безопасных полимерных композиций с комплексом заданных свойств позволили нам решить следующие задачи: · предложить предприятиям полимерные композиции, удовлетворяющие требованиям экологической безопасности; · сформулировать технологический процесс с учетом свойств предложенных полимерных композиций; · расширить сферу использования полимерных композиций с учетом требуемых характеристик за счет модифицирующих добавок (для затяжки, загибки, приклеивания подошв, литья деталей низа, дублирования и т.д.); · сформулировать наиболее эффективные методы оценки свойств новых полимерных композиций. Такая необходимость была обусловлена тем, что существующие методы оценки используемых клеевых композиций и клеевых соединений на их основе, были нацелены на изучение свойств и процессов, происходящих между полимером и вводимыми в него добавками, представляющими собой макроскопические дисперсии. Учитывая, что наноматериалы обладают совершенно иными физико-химическими свойствами, чем вещества в обычном физико-химическом состоянии, мы использовали высокочувствительные методы для оценки свойств наноматериалов и полимерных композиций, имеющих в своем составе наноразмерные компоненты. К этой группе методов относятся: · сканирующая электронная микроскопия для изучения морфологии полимеров, исследования микроструктуры клеевых

соединений и поверхностей, образующихся при разрушении клеевого шва; · ИК-спектроскопия для изучения состава полимерных композиции и определения форм связи между полимером и вводимыми добавками; · термические методы анализа (ДТА и ТГ) для оценки температурных областей работоспособности полимерного материала и термостабильность композиции. Методы для оценки свойств литевых композиций на основе этилена с винилацетатом

Термостабильность модифицированных клеевых композиций и структурные изменения, происходящие в композициях при повышенных температурах при использовании метода дифференциально-термического анализа (ДТА). Данный метод позволяет следить за фазовыми переходами и химическими реакциями на основании измерения количества поглощенного или выделенного тепла.

Использование вышеперечисленных методов оценки позволило нам подтвердить зависимость технологических, эксплуатационных свойств полимерных композиций от размера частиц вводимых добавок, а также от их количества. В полимерную матрицу, выбранную за основу полимерных композиции, вводились три группы добавок одинакового химического состава, но с разным размером частиц, две из которых имели макродисперсные, а третья наноразмерные частицы. Так как основным показателем качества клеевого соединения является показатель прочности, то именно он и был взят как основной критерий при оценки данной зависимости. Графики, представленные на рисунке 1, подтвердили наши предположения о влиянии размера частиц на изменение технологических и эксплуатационных свойств, так как наилучшие показатели при испытании клеевых соединений на прочность склеивания при расслаивании показал сополимер, модифицированный добавками с размером частиц 300 нм. Объясняется это тем, что при уменьшении размера частиц увеличивается межмолекулярное взаимодействие между полимером и вводимой добавкой. При этом оптимальным количеством введения добавки является 1 % от массы сополимера. Учитывая, что наноматериалы обладают совершенно иными физико-химическими свойствами, чем вещества в обычном физико-химическом состоянии, мы использовали высокочувствительные методы для оценки свойств наноматериалов и литевых композиций, имеющих в своем составе наноразмерные компоненты. К этой группе методов относятся: · сканирующая электронная микроскопия для изучения морфологии полимеров, исследования их микроструктуры · ИК-спектроскопия для исследования структуры литевой композиции до и после модифицирования, а также характера взаимодействия СЭВА с нанодобавками на ИК-Фурье-спектрометре; · термические методы анализа (ДТА и ТГ) для оценки температурных областей работоспособности полимерного материала и термостабильности композиции и структурных изменений, происходящих в композициях при повышенных температурах при использовании метода дифференциально-термического анализа (ДТА). Данный метод позволяет следить за фазовыми переходами и химическими реакциями на

основании измерения количества поглощенного или выделенного тепла. Термогравиметрический анализатор (дериватограф) TGA/DSC1, фирмы МЕТТЛЕР ТОЛЕДО, помимо информации об изменении массы образца (ТГА), в автоматическом режиме предоставляет информацию о тепловых процессах, идущих в образце, - сигнал дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Одновременная регистрация двух сигналов ТГА и ДСК - мощнейший инструмент для определения химического состава испытуемых образцов, а также для изучения физических, физико-химических и химических процессов (реакций), происходящих в системе. Также возможно совмещать термогравиметрический анализатор TGA/DSC1 с масс-спектрометром или ИК-Фурье-спектрометром, что позволяет получать дополнительную информацию о продуктах реакций, протекающих в литьевой композиции при ее модифицировании. Анализ свойств литьевой композиции на основе этилена с винилацетатом Исследования проводились по следующему пути. В полимерную матрицу, выбранную за основу литьевой композиции, вводились три группы добавок одинакового химического состава, но с разным размером частиц: макродисперсным и наноразмерным. Их основные характеристики представлены в таблице 1. Результаты исследований, полученные при использовании вышеперечисленных методов, позволили спрогнозировать изменение технологических, эксплуатационных свойств литьевой композиции в зависимости от состава вводимых добавок и их количества. Это подтверждают результаты, представленные в виде кривых на рисунке 1. Таблица 1 - Характеристика наполнителей для литьевых композиций

| Показатель                             | Единицы измерения | Вид добавки   |               |
|----------------------------------------|-------------------|---------------|---------------|
| Пирогенный диоксид кремния             | Аэросил           | Новокулит     |               |
| Внешний вид                            | Серый порошок     | Белый порошок | Белый порошок |
| Размер частиц                          | 50-300 нм         | 16 мкм        | 10 мкм        |
| Форма частиц                           | сферическая       | сферическая   | дискообразная |
| Чистота %                              | 97                | 98,3          | 99,12         |
| Кристаллическая структура              | аморфная          | аморфная      | аморфная      |
| Плотность г/см <sup>3</sup>            | 0,5-0,7           | 0,6           | 0,84          |
| Насыпная плотность г/л                 | 500-700           | 600           | 848           |
| Температура плавления °С               | 1700              |               |               |
| Теплопроводность Вт/м·К                | 1                 |               |               |
| Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г | 25-100            | 380           | 450           |
| Микротвердость ГПа                     | 9                 |               |               |

Наилучшие показатели при испытании литьевых соединений на прочность показала полимерная матрица, модифицированная добавками с размером частиц 300 нм. Объясняется это тем, что при уменьшении размера частиц увеличивается межмолекулярное взаимодействие между полимером и вводимой добавкой. При этом, уже введение всего 1 % добавки от массы полимерной матрицы оказалось наиболее эффективным. Эффект улучшения технологических и эксплуатационных свойств полимерной матрицы при введении нанодобавок является адсорбция молекул полимерной матрицы и их ориентация на поверхности частиц вводимых добавок. При адсорбции на поверхность вводимых добавок молекулы полимерной матрицы располагаются вокруг частиц этих самых добавок, в результате чего образуется так называемый «пленочный» полимер, приобретающий большую

прочность, чем остальной объемный полимер. Такой эффект возможен лишь при определенной дозировке добавок (оптимальной), при увеличении же количества вводимых добавок более 2% наблюдается ухудшение основных свойств литевой композиции.

1. polymer matrix with additives having a particle size of 15-20 microns
2. polymer matrix with additives having a particle size of 100 microns
3. polymer matrix with additives having a particle size of 300 nm

Рис. 1 - Влияние размерности частиц наполнителя в литевой композиции на основе СЭВА на прочность крепления низа обуви

Апробация свойств литевых композиций

Для отработки технологии литья низа обуви с использованием полученных литевых композиций на основе СЭВА были исследованы различные материалы верха, отличающиеся структурой, способом отделки, и материалы низа с различной степенью полярности. Технологические свойства литевых композиций оценивались определением прочности крепления низа обуви, тепло- и водостойкости. При разработке технологических процессов производства обуви с использованием новых литевых композиций для низа обуви возникает необходимость в проведении многофакторного анализа для обеспечения необходимой надежности крепления низа. Но строгий подход к решению таких задач невозможен без математических моделей соответствующих объектов исследования. Разработка нетоксичных клеевых композиций и полимерных композиций для литья деталей низа обуви 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 и существенно расширяющие возможность производства конкурентоспособные и востребованные продукции. Для исследования влияния технологических факторов на прочность крепления низа обуви с использованием новых рецептур литевых композиций на основе СЭВА необходимо, во-первых, определить наиболее значимые факторы, во-вторых, оценить роль каждого из них в исследуемом процессе, а также роль эффектов взаимодействия этих факторов. Исходя из особенностей поставленной перед нами задачи, решение ее возможно путем опроса специалистов отрасли и ведущих преподавателей профилирующих кафедр. Был составлен перечень, в которой были сведены факторы, оказывающие наибольшее влияние на прочность крепления низа обуви. Анкета предлагалась опрашиваемым для определения степени влияния каждого из факторов на параметр оптимизации. Вклад каждого фактора оценивался по величине ранга, отведенного экспертом данному фактору при ранжировании всех факторов с учетом их предполагаемого влияния на параметры оптимизации. Обработка результатов опроса проводилась с помощью программного обеспечения, разработанного на кафедре «Технология изделий из

кожи, стандартизация и сертификация» ФГБОУ ВПО «ЮРГУЭС». Данная программа позволяет обработать данные, полученные в результате опроса, и распределить факторы по уровню их влияния на исследуемый процесс. Программа учитывает степень компетентности опрашиваемых экспертов, используя коэффициент конкордации, характеризующий степень согласованности экспертов между собой. Характер распределения результатов ранжирования по априорной диаграмме указывает на то, что при изучении технологического процесса литья деталей низа обуви и формировании технологических режимов использования литевых композиций особое внимание должно быть уделено следующим факторам:  $x_1$  - температура литевой композиции,  $x_2$  - продолжительность термоактивации,  $x_{12}$  - количество вводимого наполнителя,  $x_5$  - продолжительность охлаждения и формования.

**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 данного исследования, 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.