

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НИЗА ОРТОПЕДИЧЕСКОЙ ОБУВИ

М.М. Шаламберидзе

Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

Проанализированы принципиальные недостатки полимерных композиционных материалов. В частности, всякое включение с модулем, иным, чем модуль матрицы, приводит к возникновению перенапряжений на границе частица-матрица, что вызывает разрушение материалов; материалы, из которых состоят матрица и частица, имеют разные коэффициенты линейного теплового расширения, что приводит к возникновению термоусадочных напряжений и, соответственно, ослаблению материалов; введение твердых наполнителей вызывает снижение деформации полимерных композиционных материалов, которое приводит к отслоению частицы от матрицы и возникновению новых микродефектов в композиции; введение менее прочных эластомеров композиции ослабляет материал и снижает сопротивление к разрушению; основными недостатками серных вулканизатов полимерных композиционных материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков при эксплуатации являются низкая когезионная прочность и деформационная устойчивость материалов.

Приведены результаты исследований влияния количественного содержания латентного отвердителя на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков марки БС - АК и БС - АКН для низа ортопедической обуви. Экспериментальным путем доказано, что количественное соотношение латентного отвердителя и бутадиен-стирольных каучуков существенно влияет на физико-механические свойства материалов для низа ортопедической обуви, оптимальные значения которых достигаются при 5...6 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. полимера.

Ключевые слова: латентный отвердитель, полимерные композиционные материалы, ортопедическая обувь.

Введение. Полимерные композиционные материалы (ПКМ) для низа ортопедической обуви – это гетерофазные системы, полученные из двух или более компонентов. В композиции основной компонент (полимер) является матрицей, в которой определенным образом распределены (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, т.е. находится в виде отдельной фазы [1-7].

В обувной промышленности ПКМ на основе бутадиен-стирольных (БС) каучуков применяются в виде серных вулканизатов. ПКМ для низа ортопедической обуви на основе БС каучуков представляют собой, как правило, многокомпонентную систему на основе смеси полимеров, содержащих структурирующие агенты, наполнители, пластификаторы, порообразователи, модификаторы и другие компоненты.

Принципиальные недостатки ПКМ заключаются в следующем:

1. Всякое включение с модулем, иным, чем модуль матрицы, приводит к возникновению перенапряжений на границе частица – 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. Если твердая частица недеформируемая и к тому же анизотричная, то это значит, что перенапряжение (избыточное напряжение) даже для сферической частицы в 1,5 раза больше среднего σ_0 , действующего в образце. 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 и последующему разрастанию трещины, разрушающей образец.

2. Материалы, из которых состоят матрица и частица, имеют разные коэффициенты линейного 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. Если E_m и E_ϕ – модули упругости, а ν_m и ν_ϕ – соответственно коэффициенты Пуассона матрицы и фазы, то при перепаде температур ΔT давление P полимерной матрицы на частицу в результате охлаждения равно

$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_\phi) \Delta T E_\phi}{(1 + \nu_m) + (1 + \nu_\phi)(E_m / E_\phi)} \quad (1)$$

Давление P максимально в приграничном слое матрицы и уменьшается по мере удаления от него. При $P < 0$ и $P > 0$ напряжения соответственно сжимающие и растягивающие. Различие между α_m и α_ϕ приводит к возникновению термоусадочных напряжений, ослабляющих материал.

3. Введение твердых, заметно не деформирующихся под нагрузкой частиц наполнителей приводит к снижению деформируемости ПКМ с ростом содержания наполнителя. Отсюда следует, что если растянуть на одинаковую

длину полимер и композит на его основе, то матрица сама по себе, без участия твердого наполнителя, должна обеспечить заданную деформацию, и поэтому она деформируется тем больше по сравнению с индивидуальным полимером, чем выше степень наполнения α_ϕ :

$$E_m = E_{ПКМ} / (1 - \alpha_\phi^{1/3}). \quad (2)$$

Если полимер не наполнен, т.е. $\alpha_\phi = 0$, то $E_m = E_{ПКМ}$. Если композит содержит 50% частиц наполнителя, т.е. $\alpha_\phi = 0,5$, то $E_m = 2E_{ПКМ}$, но при этом уменьшается прочность ПКМ. 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.

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

Использование новых видов структурирующих агентов (латентных отвердителей) в полимерных композициях на основе БС каучуков и исследование их физико-механических свойств является актуальной проблемой для производства синтетических материалов, предназначенных для низа ортопедической обуви.

Объекты исследования. В ходе эксперимента использовали латентный отвердитель, который представляет собой структурирующий агент - соединение, проявляющее свою активность при температуре 120...160⁰С. В эксперименте использовали также БС каучуки следующих марок: БС - АК и БС - АКН. 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. Рецепт новой полимерной смеси приводится в таблице.

Таблица

Рецептуры материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков

№ п/п	Наименование компонентов	Рецептуры в масс.ч.			
		БС - АК	БС - АКН	БС - АК	БС - АКН
		1	2	3	4
1	Бутадиен-стирольный каучук	100	100	100	100
2	Латентный отвердитель	2,5...6,0	2,5...6,0	-	-
3	Модификатор МБФ (олигоэфиракрилат)	5...7	5...7	-	-
4	Вазелин технический	8...10	8...10	8...10	8...10
5	Парафин	10...15	10...15	12...15	12...15
6	Канифоль	5...7	5...7	5...7	5...7
7	Каолин	20...25	20...25	20...25	20...25
8	Аэросил А-300	30...35	30...35	30...35	30...35
9	Порообразователь, азодикарбонамид ЧХЗ-21	1,5	1,5	1,5	1,5
10	Антиоксидант 2,2'-метилтен-бис-6-третбутил-4-метилфенол	0,5...1,0	0,5...1,0	0,5...1,0	0,5...1,0
11	Светостабилизатор 4-алкокси-2-гидроксibenзофенон	1,0...1,5	1,0...1,5	1,0...1,5	1,0...1,5

Экспериментальная часть. На рис. 1-3 приведены результаты физико-механических исследований ПКМ с латентным отвердителем. Как видно из приведенных данных, латентный отвердитель оказывает существенное влияние на физико-механические свойства полимерных композиций. Зависимости предела прочности при растяжении (рис. 1), относительного удлинения при разрыве (рис. 2) и остаточного удлинения (рис. 3) непосредственно связаны с количественным соотношением полимера и отвердителя.

Как видно из рис. 1, прочность БС каучуков без отвердителя не превышает 2,0...2,2 МПа. После введения латентного отвердителя в полимерную систему прочность материалов резко возрастает. Для каучуков БС - АК и БС - АКН прочность возрастает от 2,0...2,2 МПа до 8,1...10,5 МПа (кривые 1 и 2, прочность в среднем увеличивается на 6,1...8,3 МПа). Это связано с образованием поперечных химических сшивок гибких бутадиеновых групп.

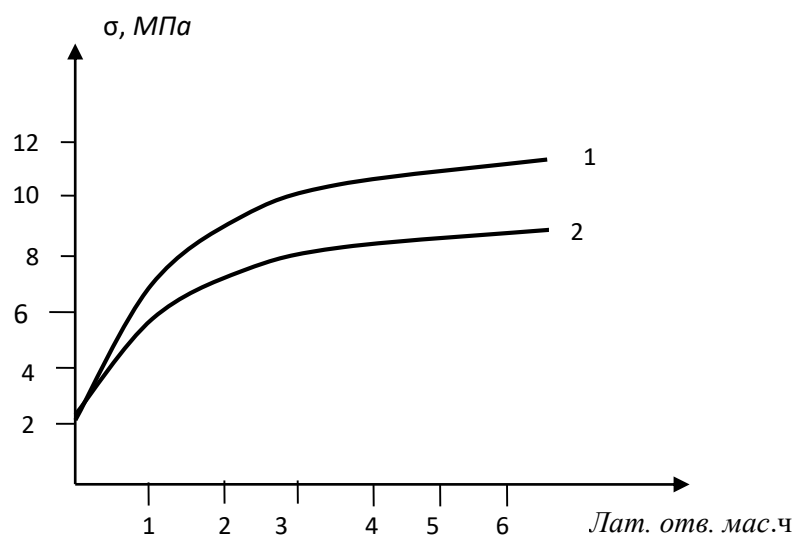


Рис.1. Зависимость прочности ПКМ от количественного содержания латентного отвердителя:
1- БС- АК; 2- БС- АКН

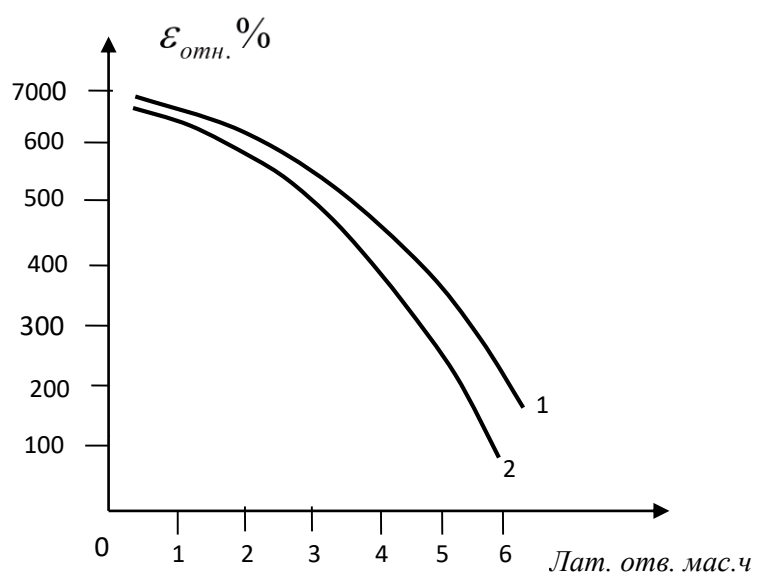


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения ПКМ от количественного содержания латентного отвердителя:
1- БС- АК; 2- БС- АКН

Оптимальное количественное соотношение БС каучуков и латентного отвердителя, как видно из рис. 1, достигается при содержании 5...6 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. полимера (относительное удлинение полимерных композиций разных марок составляет 150...220%). С последующим увеличением количества отвердителя 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 полимерных композиций на основе БС каучуков, как видно из рис. 3, колеблется в пределах 10...15%. Таким образом, содержание латентного отвердителя в количестве 5...6 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера оказывает существенное влияние на деформационную устойчивость всей системы, полимерная композиция становится более устойчивой к различным деформациям.

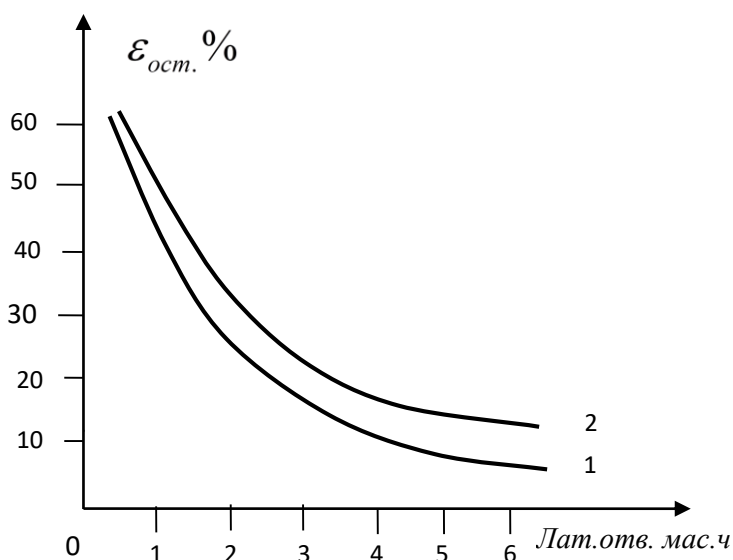


Рис. 3. Зависимость остаточного удлинения ПКМ от количественного содержания латентного отвердителя: 1- БС-АК; 2- БС-АКН

Заключение. Исследования показали, что количественное соотношение латентного отвердителя и БС каучуков существенно влияет на физико-механические свойства материалов для низа ортопедической обуви, оптимальные значения которых достигаются при 5...6 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. полимера. При этом прочностные свойства материалов существенно улучшаются. В вышеуказанном интервале достигаются также минимальные значения остаточной деформации, что немаловажно в случае полимерной композиции для

низа ортопедической обуви. С последующим увеличением количества отвердителя в полимерной системе незначительно увеличивается прочность материалов, но при этом резко снижаются их деформационные и эксплуатационные свойства.

Использование латентных отвердителей в БС каучуках в качестве структурирующего агента является весьма важным и перспективным направлением в области применения полимерных материалов для низа ортопедической обуви.

Литература

1. Патент Грузии, №2189768. А 43 В 13/04, С 08 L 9/06. Полимерная композиция для низа обуви /М.М. Шаламберидзе, Л.М. Полухина. Бюл. № 27.- 27. 09. 2002.
2. Махлис Ф.А., Федюкин Д.А. Технические и технологические свойства резин. - М.: Химия, 1985.- 235с.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. - М.: Химия, 1981.- 373с.
4. Шаламберидзе М.М., Копадзе З.В., Ломтадзе Н.З. Оптимизация полимерной композиции для низа ортопедической обуви больных сахарным диабетом // Georgian Engineering News.- Тбилиси, 2008. - №3. -С. 188-190.
5. Шаламберидзе М.М., Копадзе З.В., Ломтадзе Н.З. Влияние латентного отвердителя на реологические свойства бутадиен-стирольных каучуков // Известия Национальной академии наук Грузии. Серия Химическая. – Тбилиси, 2008. - Том 34, №3. - С. 365-367.
6. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Малышева Ж.Н., Каблов В.Ф. Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии // Каучук и резина. – 2002. - № 4.- С. 2-3.
7. Шаламберидзе М.М., Полухина Л.М. Реологические свойства бутадиен-стирольных сополимеров с латентным отвердителем // Кожевенно-обувная промышленность. – М., 2003. - № 3. - С. 32-33.

Поступила в редакцию 15.03.2018.

Принята к опубликованию 29.05.2018.

ՕՐԹՈՊԵԴԻԿ ԿՈՇԻԿԻ ՏԱԿԱՅՈՒԻ ՀԱՄԱՐ ՆՈՐ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Մ.Մ. Շալամբերիձե

Վերլուծվել են պոլիմերային կոմպոզիտային նյութերի սկզբունքային թերությունները: Մասնավորապես, մատրիցի մայրակի մոդուլից տարբեր այլ մոդուլի հետ միացումը մասնիկ-մայրակ եզրագծի վրա առաջացնում է գերլարումներ, ինչը հանգեցնում է նյութերի քայքայման. այն նյութերը, որոնցից պատրաստված են մասնիկը և մայրակը, ունեն գծային ջերմային ընդարձակման տարբեր գործակիցներ, ինչը հանգեցնում է ջերմանստեցման լարումների առաջացմանը և համապատասխանաբար՝ նյութերի թուլացմանը: Պինդ

լցուկների ներմուծումն առաջ է բերում պոլիմերային կոմպոզիտային նյութերի դեֆորմացման կրճատում, որն էլ հանգեցնում է մայրակից մասնիկի շերտատմանը և կոմպոզիցիայի մեջ նոր միկրոարատների առաջացմանը: Կոմպոզիցիայի մեջ ավելի քիչ ամրությամբ օժտված էլաստոմերների ներմուծումը թուլացնում է նյութը և փոքրացնում քայքայման դիմադրությունը: Շահագործման ընթացքում կաուչուկների հիմքով պոլիմերային կոմպոզիցիոն նյութերի ծծմբական ռետինարարների հիմնական թերություններն են ցածր կոհեզիոն ամրությունը և նյութի դեֆորմացիոն կայունությունը:

Ներկայացված են օրթոպեդիկ կոշիկի տակացուի համար ԵՇ կաուչուկների հիմքով պոլիմերային կոմպոզիտային նյութերի ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների վրա անգործոն պնդարարի քանակական պարունակության ազդեցության հետազոտման արդյունքները: Փորձնական եղանակով ապացուցված է, որ անգործոն պնդարարի և ԵՇ կաուչուկների քանակական պարունակությունը էապես ազդում է օրթոպեդիկ կոշիկի տակացուի համար նախատեսված նյութերի ֆիզիկամեխանիկական հատկությունների վրա, որոնց օպտիմալ արժեքները ձեռք են բերվում պնդարարի 5...6 զանգվածային մասի և պոլիմերի 100 զանգվածային մասի դեպքում:

Առանցքային բաներ. անգործոն պնդարար, պոլիմերային կոմպոզիտային նյութեր, օրթոպեդիկ կոշիկ:

DEVELOPING NEW POLYMERIC COMPOSITE MATERIALS FOR THE BOTTOM OF ORTHOPEDIC FOOTWEAR

M.M. Shalamberidze

The fundamental shortcomings of polymer composite materials are analyzed. In particular, any inclusion with a module other than the module of the matrix leads to the occurrence of overvoltages on the boundary of the particle-the matrix which leads to the destruction of materials, the materials that make up the matrix and the particle have different coefficients of linear thermal expansion leading to the emergence of shrinkage stresses and, accordingly, the weakening of materials; the introduction of solid fillers causes a reduction in the deformation of polymeric materials, resulting in the detachment of the particle from the matrix and the occurrence of new microdefects in the composition; the introduction of a less stable elastomer in the composition weakens the materials and reduces the resistance to failure; the main disadvantage of sulphur vulcanizates of polymeric materials based on butadiene-styrene rubbers during operation is low cohesive strength and deformation resistance of materials.

The article presents the results of studies of the effect of the quantitative content of a latent hardener on the physico-mechanical properties of polymer composite materials based on styrene-butadiene rubber grade “BC-AK” and “BC-AKH” for the bottom of orthopedic footwear. It has been experimentally proved that the quantitative ratio of latent hardener and BS rubber significantly influences the physicomachanical properties of materials for the bottom of orthopedic footwear, the optimum values of which are achieved at 5...6 parts by weight of curing agent per 100 parts by weight of polymer.

Keywords: latent hardener, polymeric composite materials, orthopedic footwear.