

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОДОШВ СПЕЦОБУВИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.15594762>

Мусаев С.С., Самиева Г.О., Аслонов А.М.

Musayev S.S., Samiyeva G.O., Aslonov A.M.

Бухарский государственный технический университет, Бухара,

Узбекистан

(e-mail: ssmusaev@rambler.ru)

Аннотация

В работе исследовано температурный диапазон превращений исходных полимеров и подошвенных композиций полученных на основе отечественного суспензионного поливинилхлорида и сшитого порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука с использованием теплофизических методов такие как дифференциальная сканирующая калориметрии и синхронного термического анализа.

По результатам дифференциально сканирующей калориметрии и синхронного термического анализа доказано что, базовый и наполненные композиции вплоть до 250⁰ С термостабильны.

Определено что, температурный диапазон эксплуатации полимерных композиций ограничен началом деструктивных процессов, определяемых потерей массы образцом, и исходя из значений термогравиметрических кривых исходной и наполненных композиций ПВХ-С-68:ПБНК-3355ПС, следует отметить, что процесс наполнения приводит к расширению диапазона эксплуатации с 200⁰С до 250⁰ С.

По результатам ДСК, ТГА, ДТА определено, что разработанный полимерный композит на основе отечественного суспензионного поливинилхлорида и сшитого порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука является полно приемлемым материалом для изготовления подошв обуви специального назначения для работников АПК в условиях эксплуатации сухого жаркого климата.

Ключевые слова

сшитый порошкообразный бутадиен-нитрильный каучук,
суспензионный поливинилхлорид, дифференциальная сканирующая

калориметрия, термогравиметрический анализ, синхронно термический анализ, полимерный композит.

ВВЕДЕНИЕ

При разработке рецептурно-технологических параметров изготовления низа обуви из композиций на основе отечественного суспензионного поливинилхлорида и сшитого порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука методом литья под давлением на многопозиционных литьевых агрегатах необходимо учитывать влияние технологических факторов на качества готовых изделий.

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

Для большинства синтетических аморфных или кристаллических полимеров характерно с повышением температуры переходить с одного физического состояния в другое. Значение температурных интервалов перехода полимера из одного физического состояния в другое является весьма важным фактором, позволяющим целенаправленно разрабатывать научно обоснованные рекомендации по переработке и эксплуатации изделий из данного полимерного материала.

Поэтому в работе является целесообразным выявление зависимости состава и технологических параметров получения на термические свойства термопластичной полимерной композиции отыскания оптимальных технологических параметров его переработки и эксплуатации.

МЕТОДЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе основными объектами исследования выбраны полимеры с близкими энергиями когезии: отечественный суспензионный поливинилхлорид марки ПВХС-68М с торговым названием "Поливинилхлорид суспензионный" производства АО "Навоийазот" г.Навоий (Республика Узбекистан) и поперечно сшитый порошкообразный бутадиен-нитрильный каучук с торговым названием "ПБНК-3355ПС" производства ОАО "Красноярский завод синтетического каучука" г. Красноярск (Россия) и смеси на их основе.

Выбор отечественного суспензионного поливинилхлорида и сшитого порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука в качестве основного объекта исследования обусловлен комплексом ценных свойств, возможностью получения на их основе термопластичной эластомерной композиции и

переработки в изделие на высокопроизводительных литевых агрегатах, стабильной сырьевой базой и относительно низкой стоимостью данных полимеров[1,2].

Термопластичные эластомерные композиции на основе смесей полимеров получали методом термодинамического смешения при определенных режимах в смесительной камере пластикордера “Брабендер” (Германия) модели PLV-651. Пластикордер снабжен устройством для регистрации и записи крутящего момента на валу.

Исследование температурного диапазона превращений термопластичной эластомерной композиции проведено с использованием методов дифференциальная сканирующая калориметрии и синхронного термического анализа [1-7].

Анализ и обсуждения результатов ДСК исходных полимеров, их смесей и наполненных композитов проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer (Германия), с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 25-400 °С, скорость нагрева равнялась 5К/мин. Количество образца на одно измерение 5-10 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn[7].

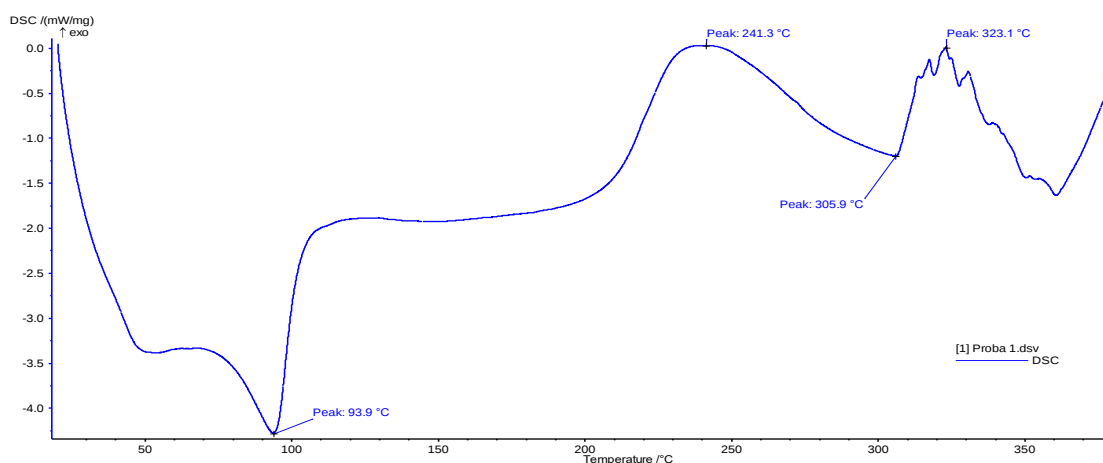
Термический анализ представляет собой раздел материаловедения, изучающий изменение свойств материалов при изменении их температуры. Большинство физических и химических процессов, химических реакций сопровождается тепловыми эффектами, т. е. поглощением или выделением тепла, поэтому методы термического 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 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.

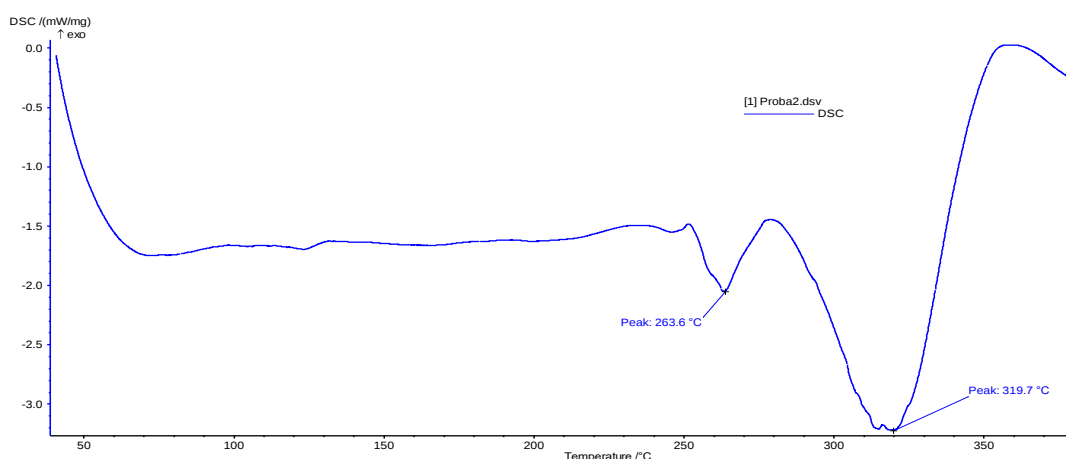
При анализе и обсуждении результатов ДСК исходных полимеров, их смесей и наполненных композитов использованы термины и определения по ГОСТ 55134-2012 [4].

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.

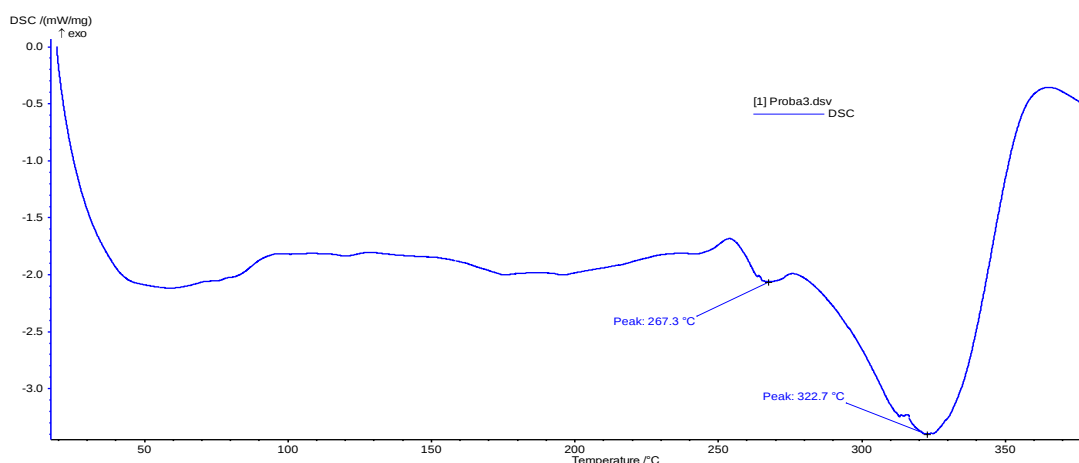
С целью определения физических явлений в смесях суспензионного поливинилхлорида и сшитого порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука проведены термические исследования исходных полимеров и полимерной смеси методом ДСК. Экспериментально полученные кривые ДСК представлены на рисунке 1.



a



б



В

Рис. 1. Кривые ДСК для исходных полимеров ПБНК-3355 (а), поливинилхлорид суспензионный ПВХ-С-68М (б) и смеси ПВХ-С:ПБНК (в)

Примечание: характеристические температуры со знаком «+» указывают на экзотермический, со знаком «-» - на эндотермический характер пика.

Анализ кривой ДСК для ПБНК-3355 (рис.1а) показывает что, эндотермический пик при температуре 55,0°C можно объяснить с позиций процесса расстеклования фазы нитрильных групп в составе ПБНК. Эндотермический пик при температуре 93,9°C перекрывает первый пик. Наличие этого пика и его глубина и характер объясняется процессом испарения влаги, сорбированной полярной группой нитрила в ПБНК. В температурном интервале 130-190°C полимер термостабилен. При температуре выше 200 °C, согласно справочным данным, начинается термоокислительная реакция, что объясняет появление экзотермического пика при 241,3°C на кривой ДСК. Отрицательный наклон кривой ДТА после прохождения пика характеризует снижение скорости реакции окисления нитрильных групп полимера. С повышением температуры начинаются деструктивные процессы в бутадиеновой части макромолекулы полимера. Максимум скорости реакции окисления бутадиеновой фракции ПБНК наблюдается при температуре 323,1°C.

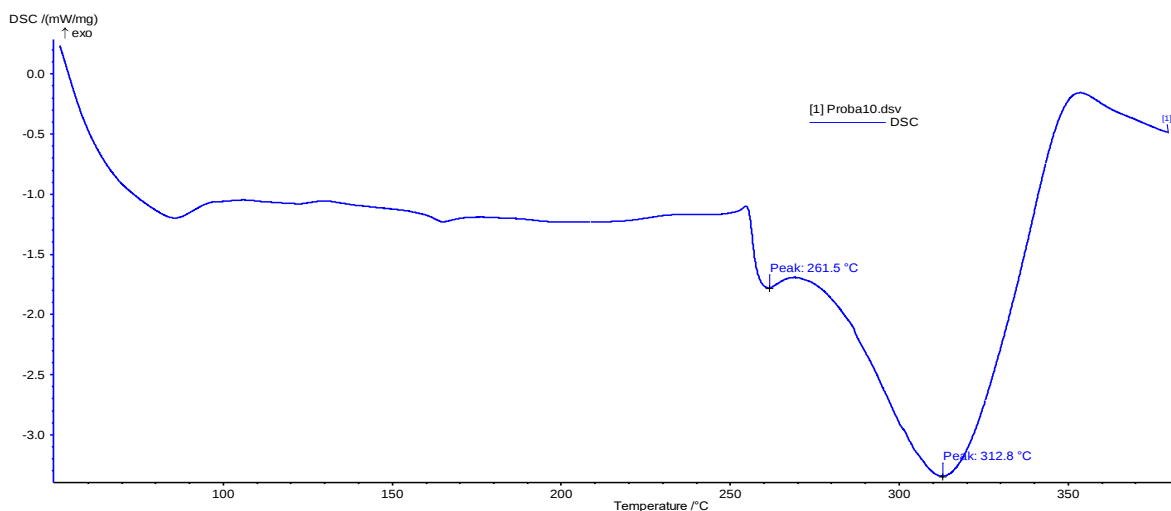
Анализ кривой ДСК для ПВХ-С - 68М(рис.1 б) показывает что, базовая линия, проведённая в температурном диапазоне 70- 252°C, представляет собой прямую линию, имеющую незначительный положительный наклон (разность высот между нижней и верхней точками составляет 0,2 mW/ mg). Следовательно, в этой температурной области существенных изменений в исследуемом образце не происходит. Небольшие отклонения кривой ДТА от

базовой линии можно отнести на счёт 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 твёрдого в вязкое состояние. В области температур 252 - 263,6°C скорость плавления растёт, 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.

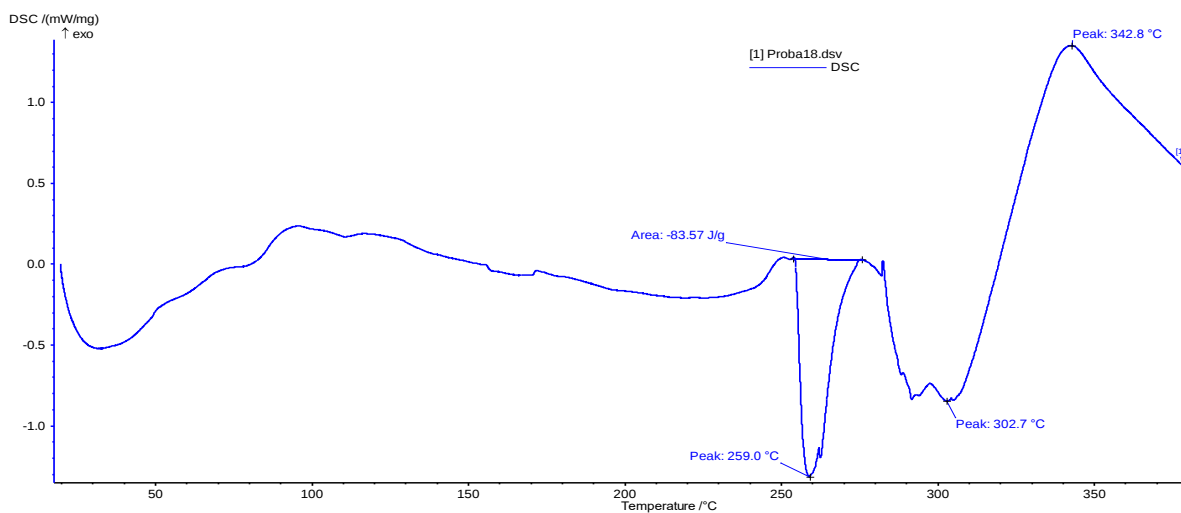
Анализ кривой ДСК для смеси ПВХ-С: ПБНК (рис.1в) говорит что, при анализе результатов термического поведения чистых и наполненных смесей следует учитывать, что объёмное соотношение компонентов в смеси ПВХ-С и ПБНК составляет 4 к 1 соответственно. Кривая ДСК смеси полимеров является суммой кривых компонентов смеси. За эндотермический пик в диапазоне 50-100°C отвечает ПБНК происходит расстеклование фазы нитрильных групп и испарение сорбированной влаги. Наложение одного процесса на другой приводит к сглаживанию вершин пиков. В температурном интервале 100-250°C смесь термостабильна. Небольшие по значению эндотермические пики при температурах 250 и 260°C на кривых ДТА для ПБНК и ПВХ-С отсутствуют. Появление их на кривой смеси полимеров можно объяснить с позиции совместимости ПВХ-С и ПБНК. Можно предположить, что в этом температурном диапазоне происходит разрушение межфазного слоя, образованного сегментами ПВХ-С и сегментами полибутадиена. 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 ПБНК при 241,3°C.

Эндотермический пик, характерный для ПВХ-С (T=319,7°C), и эндотермический пик ПБНК (T=241,3°C) в совокупности показали глубокий пик на кривой ДСК смеси при T=322,7°C. Экзотермический пик для смеси ПВХ-С:ПБНК, обусловленный горением композиции, имеет сглаженную вершину при температуре 362°C.

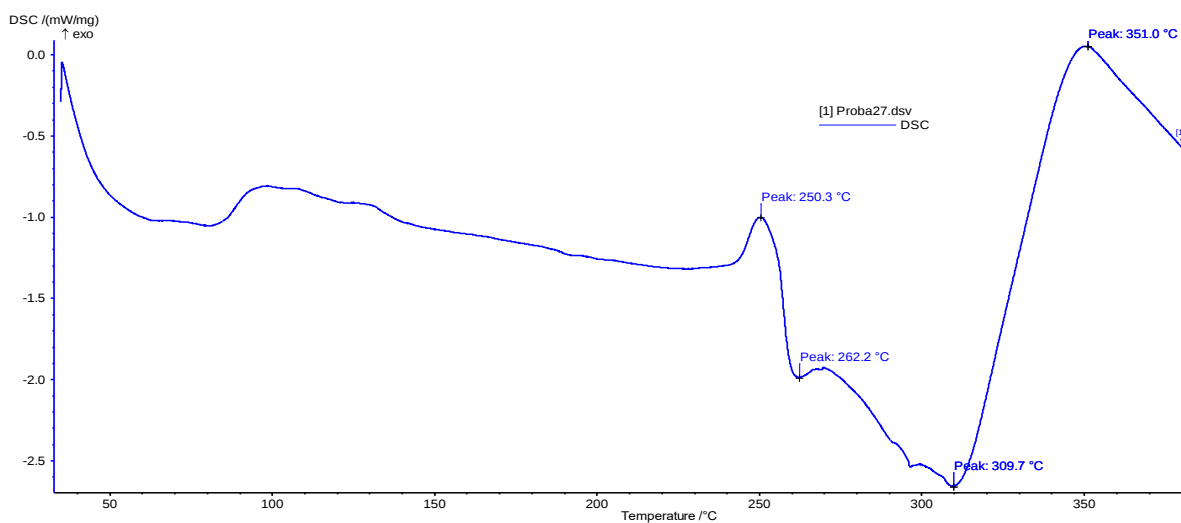
Экспериментальные кривые ДСК наполненных композиций на основе ПВХ-С:ПБНК приведены на рисунке 2.



a)



б)



в)

Рис. 2. ДСК анализ полимерных смесей: наполненная композиция

№ 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в).

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

Таким образом, по результатам дифференциально сканирующей калориметрии можно сказать что, базовый и наполненные композиции вплоть до 250° Стермостабильны.

Для определения граничных значений параметров процесса формования изделий, методом литья под давлением проведен термогравиметрический (ТГМ) и дифференциально-термический анализ (ДТА).

Первый определяет зависимость деформации полимера от температуры, позволяет установить области перехода из одного физического состояния в другое и оценить релаксационные процессы, что особенно важно для уточнения интервала температур переработки полимерной композиции, а также перехода полимера в вязко текучее состояние, отражающее эксплуатационные возможности полимера .

Анализ термогравиметрической кривой смесей полимеров позволяет выявить технологические режимы литьевого агрегата - значения температур, зон нагрева и экструзионной головки.

Эксперимент состоит в измерении деформаций, развивающихся в течение 10 секунд под действием статической нагрузки при различных температурах; измерение деформации производили через каждые 10°C.

Второй показывает наличие или отсутствие в области температур течения процессов деструкции.

Форма кривой ДТА и площадь эндотермического пика плавления дают информацию о переходе полимера в вязко текучее состояние и о характере деструктивных процессов, протекающих в полимере с ростом температуры.

В настоящей работе методом синхронного термического анализа исследовали физико-химических свойств исходных полимеров, их смесей и наполненных композитов.

Синхронно термические анализы были проведены на ТГ-ДСК-анализаторе STA-409 PG фирмы NETZSCH, (Германия) оснащенном термопарой типа K (Low RG Silver) и с использованием алюминиевых тиглей. Количество образца бралось в пределах 5-6 мг. Все измерения проводились в инертной атмосфере азота со скоростью продувки 50 мл/мин.

Температурный диапазон измерений составлял 25-1000°C при скорости нагрева 10 К/мин. Измерительная система была откалибрована с использованием стандартных веществ – индия, висмута, олова, цинка и хлорида цезия. Прибор синхронного термического анализа позволяет одновременно выполнять измерения изменения массы и тепловых эффектов при температурах от комнатной до 1500°C. Позволяет анализировать изменение массы, изучать поведение разложения, термическую стабильность, поведение при кристаллизации, определять переходы энтальпий, температуры фазовых переходов, переходов стеклования.

На рисунке 3 представлены результаты ТГА и ДТА смеси полимеров полученного на основе суспензионного поливинилхлорида и сшитого порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука в соотношении 85:15.

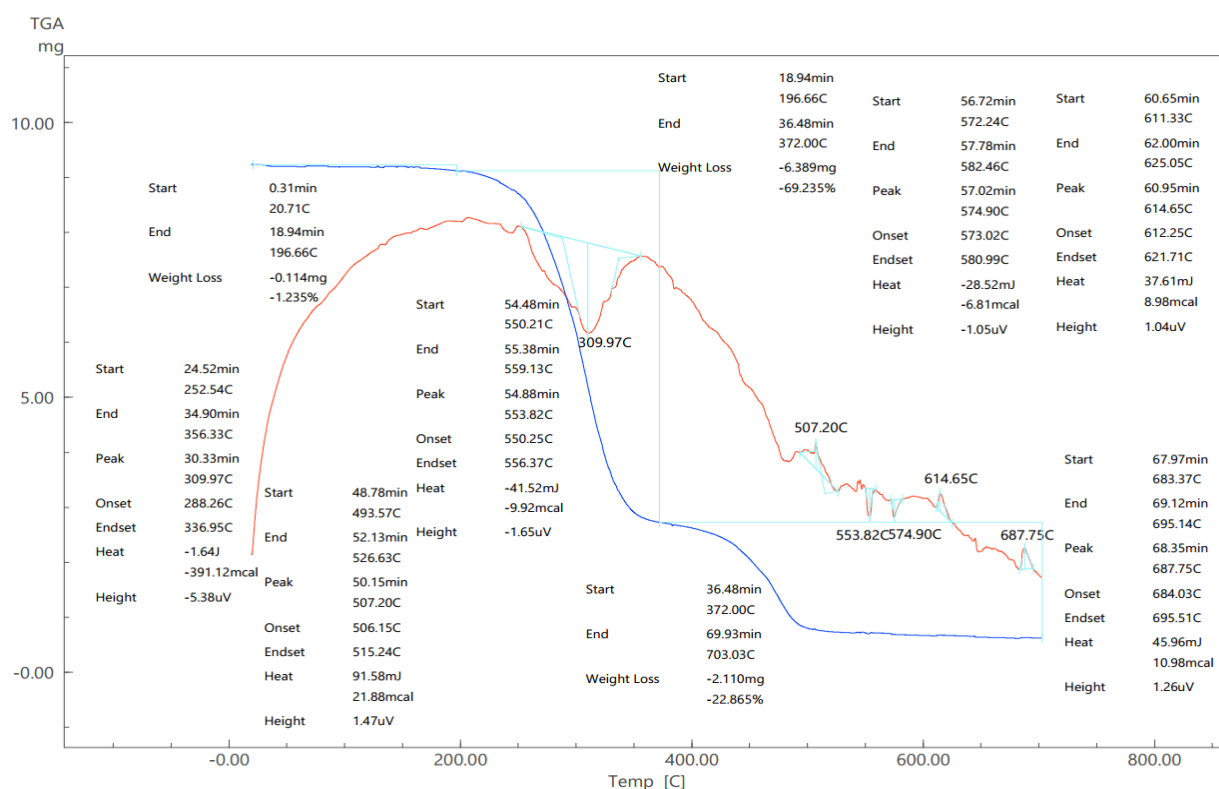


Рис.3.Кривые ТГА и ДТА для смеси полимеров на основе ПВХ-С:ПБНК

Полученные результаты ТГА и ДТА представлены в таблице 1.

Таблица 1

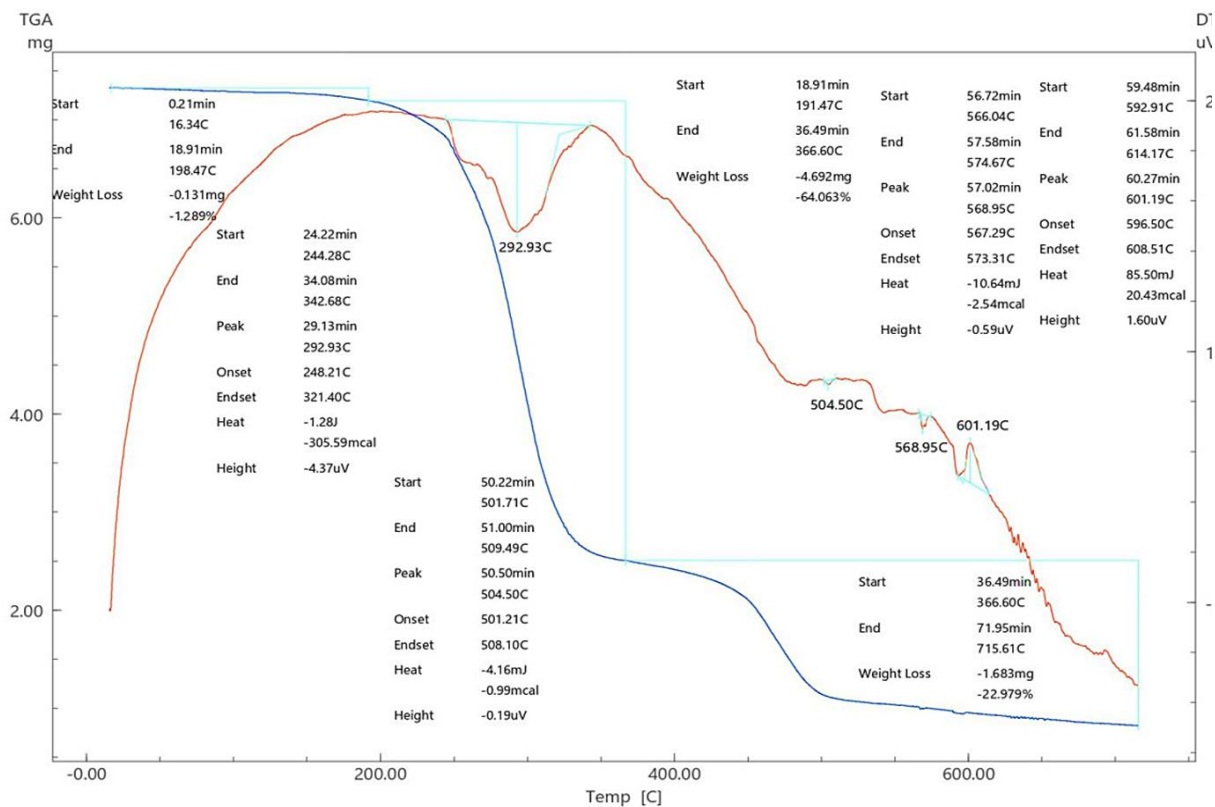
Результаты ТГА и ДТА анализов полимерной смеси на основе ПВХ-С:ПБНК

Темп	Отклик на кривой ТГА	Отклик на кривой ДТА
------	----------------------	----------------------

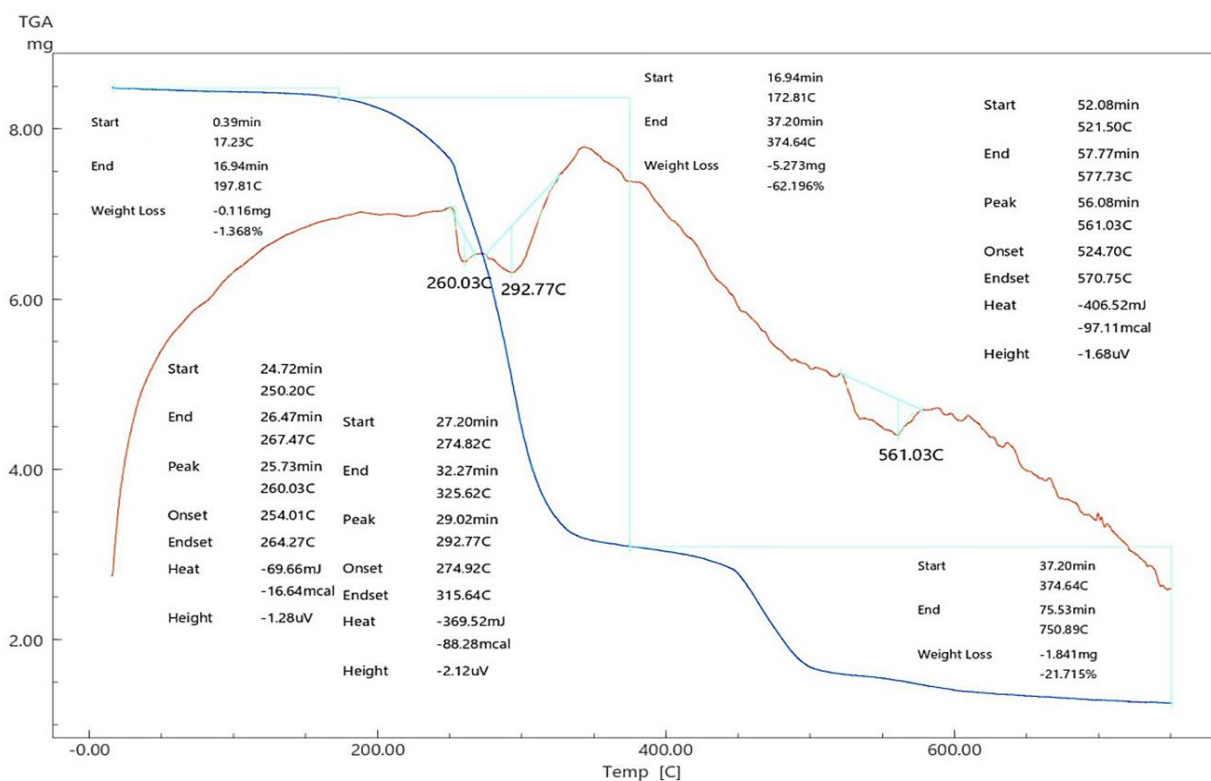
Температурный диапазон, °C	(потеря массы, %)	Температура пика: °C			Тепловой эффект, мкал
		Начало	Конец	Максимальное значение	
20 - 197	Горизонтальный участок, уменьшение массы незначительно, 1,2				
200 - 400	Кривая монотонно убывает, скорость процесса постоянна, на температурном участке в области 310°C наблюдается перегиб кривой: до этой области скорость процесса увеличивается, после - уменьшается, 69,2	28 8	3 37	3 10	39 1 (-)
400 - 520	Кривая монотонно убывает, кривая выпукла кверху, с увеличением температуры скорость процесса уменьшается, 22,9	50 6	5 15	5 07	21 ,9(+)
520 - 700	Кривая монотонно убывает, уменьшение массы незначительно	55 0 57 3 61 2 68 4	5 56 5 80 6 22 6 96	5 54 5 75 6 15 6 88	9, 9(-) 6, 8(-) 9, 0(+) 11 ,0(+)

Примечание: тепловой эффект пика на кривой ДТА со знаком «+» обозначает экзотермический, со знаком «-» - эндотермический процесс.

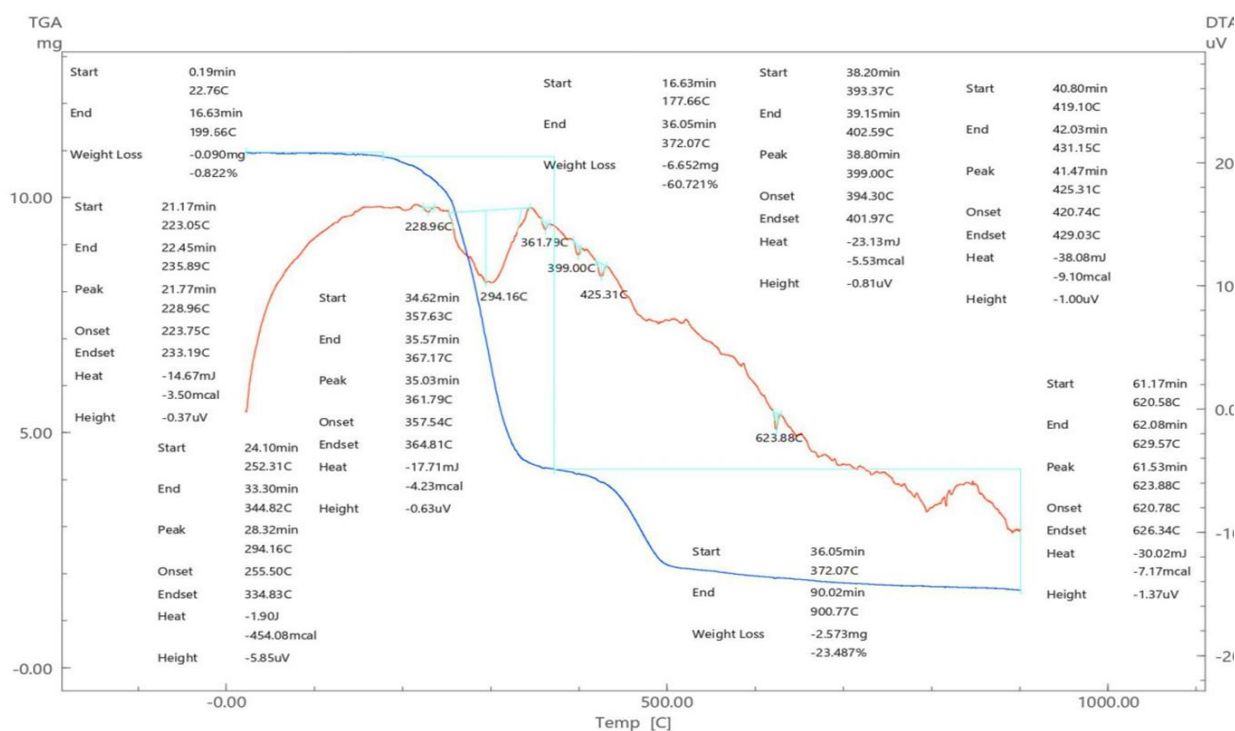
На рисунке 4 представлены результаты ТГА и ДТА анализов наполненных смесей полимеров на основе суспензионного поливинилхлорида и порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука.



Наполненная композиция №1



Наполненная композиция №2



Наполненная композиция №3

Рис 4. Кривые ТГА и ДТА наполненных полимерных композиций на основа ПВХ-С:ПБНК:наполнитель:пластификатор

Наполненная композиция № 1 на основе ПВХ-С:ПБНК:М:К:Т:ПЭВ:ПМ:ЭД
Наполненная композиция № 2 на основе ПВХ-С:ПБНК:ДМ:ПЭВ:ДБФ:ЭД
Наполненная композиция № 3 на основе ПВХ-С:ПБНК:М:К:ДМ:ПЭВ:ДБФ

Количественные характеристики термических явлений, происходящих в исследуемых образцах, представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

**Описание термогравиметрических кривых смеси
ПВХ-С:ПБНК и наполненных композиций**

Базовая композиция		Наполненные композиции					
		Образец № 1		Образец № 2		Образец № 3	
Диапазон температур, °С	Потеря массы, %	Диапазон температур, °С	Потеря массы, %	Диапазон температур, °С	Потеря массы, %	Диапазон температур, °С	Потеря массы, %
20-197	1,2	20-198	1,2	20-199	1,3	20-200	0,8
197-310	41,3	198-293	41,2	199-293	41,3	200-294	40,2
310-372	27,9	293-367	22,8	293-375	20,3	294-372	20,5
372-520	21,7	367-520	20,8	375-520	20,5	372-500	20,0
520-700	1,1	520-700	2,0	520-700	3,2	500-700	3,5

Сухой остаток после термообработки образцов до температуры 700°С составляет: базовая композиция на основе ПВХ-С:ПБНК- 6,8%; наполненная композиция №1-12,0%; наполненная композиция №2-13,4%; наполненная композиция №3-8,2%. Введение в композиции наполнителей привело к увеличению сухого остатка для наполненной композиции №1 на 5,2%, для наполненной композиции №2 на 6,6%, для наполненной композиции №3 на

8,2% к исходной смеси. Полученные данные подтверждают природное неорганическое происхождение наполнителей.

Сравнение тепловых эффектов исходной смеси ПВХ-С:ПБНК и наполненных композиций представлено в таблице 3.

Наполнитель в композиции №3 имеет явно неорганическую природу, т.к. выдерживает температуру нагрева выше 900⁰С.

Предполагая, что температурный диапазон эксплуатации полимерных композиций ограничен началом деструктивных процессов, определяемых потерей массы образцом, и исходя из значений термогравиметрических кривых исходной и наполненных композиций ПВХ-С:ПБНК, следует отметить, что процесс наполнения приводит к расширению диапазона эксплуатации с 200⁰С до 250⁰ С.

Таблица 3.

Температура вершины пика (°С) на кривой ДТА смеси ПВХ-С:ПБНК и наполненных композиций

Базовая композиция на основе ПВХ-С:ПБНК	Наполненные композиции		
	Образец № 1	Образец № 2	Образец № 3
310	293	260	229
507	504	293	294
554	569	347	362
575	601	561	399
615	661	651	425
688	715	750	624
			800
			850

ВЫВОД

Таким образом, исходя из результатов ДСК, ТГА, ДТА можно сказать, что разработанный полимерный материал на основе отечественного суспензионного поливинилхлорида и сшитого порошкообразного бутадиен-нитрильного каучука является полно приемлемым материалом для изготовления подошв обуви специального назначения в условиях эксплуатации сухого жаркого климата. Диапазон эксплуатации которого составляет до +250⁰ С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем./ Под ред. Ю.С. Липатова. – 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. Термомеханический анализ полимеров./ Тейтельбаум Б.Я. – М.: Наука, 1989. -236 с.
4. ГОСТ Р 55134-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).
5. [ГОСТ 32794-2014](#) Композиты полимерные. Термины и определения
6. [ГОСТ 24888-81](#) Пластмассы, полимеры и синтетические смолы. Химические наименования, термины и определения.
7. [ГОСТ 29127-91](#) (ИСО 7111-87) Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре.
8. 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. ISSN: 1583-4433 Volume 21, No. 4, 2021. P 247-256.
9. 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. Volume 6. Issue 9, September 2019. P.10865-10869.
10. 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, pages 411-420.
11. 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. Volume 8. No.10, October 2020. P.7105-7110. ISSN 2347 – 3983