

Римар Т. Е., Войтюк С.О.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ, СПІНЕНИХ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МІКРОСФЕР, ТЕРМОПЛАСТИЧНИХ ЕЛАСТОМЕРІВ НА ОСНОВІ СТИРОЛ-БУТАДІЄН-СТИРОЛЬНИХ КАУЧУКІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПІДОШВИ ВЗУТТЯ

Одним з найважливіших критеріїв вибору взуття є якість його підошви. Вона може бути виготовлена з різних матеріалів, таких як поліуретан, полівінілхлорид, етиленвінілацетат, термопластична гума. До загальних недоліків цих матеріалів можна віднести: невеликий термін служби, велику вагу, слабкі амортизаційні якості, погану еластичність, вони стають крихкими при сильних морозах та мають не найкращі теплоізоляційні властивості. Підошви, виготовлені з термоеластоластів дозволяють уникнути більшості з цих недоліків. Підошва для взуття з спіненіх термоеластоластів має гарну теплоізоляцію, підвищену м'якість і гнучкість у поєднанні з високою амортизаційною здатністю та не великою вагою, у порівнянні з монолітною підошвою. Спінювання термоеластоластів відбувається переважно хімічним шляхом, завдяки введенню в полімерну матрицю хімічних речовин, здатних до розкладання за підвищених температур. Але така підошва схильна до розм'якшення, що в кінцевому підсумку може призвести до «розтоптування» взуття та появи на зовнішній поверхні підошви опуклостей та нерівностей. Позбавитися цих недоліків можна замінивши хімічні спінювачі на полімерні мікросфери. Переваги застосування мікросфер, що розширюються, включають підвищення фізико-механічних характеристик, при зниженні ваги та поліпшену формуваність, при збереженні теплоізоляційних властивостей. В даній роботі були досліджені властивості та структура спіненіх термопластичних еластомерів на основі стирол-бутадієн-стирольних каучуків, призначених для виготовлення підошви взуття. Проведені дослідження показали, що навіть за низького рівня добавок мікросфер забезпечується відмінне спінювання композиту, значно знижуючи щільність продукту. З аналізу структури спіненіх матеріалів видно, що піни мають ізольовані осередки та контрольований розмір при спінюванні. Але слід зауважити, що зі зниженням вмістом мікросфер збільшується кількість не спіненіх проміжків і виходить піна з великою щільністю, а підвищений вміст мікросфер, понад 2 %, призводить до утворення надлегких структур, міцнісні властивості яких не задовольняють вимогам до готового виробу.

Ключові слова: термоеластоласт, підошва для взуття, спінювання, полімерні мікросфери, властивості, структура.

Актуальність дослідження. Одним з найважливіших критеріїв вибору взуття є якість його підошви. Вона може бути виготовлена з різних матеріалів, таких як поліуретан (ПУ), полівінілхлорид (ПВХ), етиленвінілацетат (ЕВА), термопластична гума (ТПГ) і, нарешті, термоеластоласт (ТЕП). Кожен з цих матеріалів має свої переваги та недоліки. Так, підошва з поліуретану має пористу структуру та яскраво виражену шорсткість, вона підходить для виготовлення взуття для різних сезонів. З етиленвінілацетату також виготовляють підошву взуття для різних сезонів, цей матеріал має м'яку пористу структуру та злегка шорстку поверхню. Підошва з полівінілхлориду гладка на дотик, вона підходить для виготовлення літнього, а також деякого демісезонного взуття. З термопластичної гуми роблять переважно літнє взуття, цей матеріал зроблений із синтетичного каучуку, що має злегка шорстку поверхню. До загальних недоліків цих матеріалів можна віднести: невеликий термін служби, велику вагу, слабкі амортизаційні якості, погану еластичність, вони стають крихкими при сильних морозах та мають не найкращі теплоізоляційні властивості.

Підошви, виготовлені з термоеластоластів дозволяють уникнути більшості з цих недоліків. Цей матеріал має унікальну двошарову структуру. Внутрішня його частина шорстка і складається з безлічі дрібних пор. При цьому поверхня термоеластоласту є гладкою. Такий матеріал ідеально підходить для виготовлення підошв зимового взуття. Перевагами матеріалу є низька собівартість, довгий термін служби, невелика вага. Така підошва забезпечує надійний захист від холоду, добре пружинить та знижує навантаження на стопи [1]. До того ж, підошва з термоеластоласту може бути перероблена, що сприяє значній економії ресурсів, і що важливо - не забруднює навколишнє середовище.

Теоретичний аналіз дослідження. Термопластичні еластомери демонструють пружну поведінку гумових матеріалів та перероблюваність термопластичних полімерів [2]. Серед усіх доступних термоеластоластів широко використовуються триблочні кополімери, такі як: сополімери полі(метилметакрилату)-полі(бутилакрилату)-полі(метилметакрилату), також відомі як МАМ, стирол-бутадієн-стирол (СБС) та стирол-етилен-бутилен-стирол (СЕБС). Останній матеріал має високу стійкість до деградації, що робить його цікавим для змішування зі звичайними термопластичними матеріалами, такими як поліпропілен (ПП) або полістирол (ПС) [3]. Включення такої органічної фази у звичайні термопластичні полімери було відзначено кількома дослідниками з успішними результатами при зміні ударних властивостей полімерної твердої матриці. Наприклад, Санг та ін. повідомили, що, додавши 13 мас.%

СЕБС в матрицю ПС, можна було покращити ударну в'язкість до 4,4 разів у порівнянні з чистим ПС [4]. Крім того, Ліндсі та ін. показали, що включення 20% СЕБС в суміші поліетилену високої щільності (ПЕВЩ) з ПС збільшує ударні властивості сумішей на 100%, з невеликим у вигляді зниження міцності на розрив і модуля пружності [5]. Банерджи та ін. зазначили, що можна було посилити механічні властивості матриці СЕБС, ввівши певну кількість ПС, однак збільшення вмісту ПС призвело до зниження зсувної в'язкості, що вказує на більш легку плинність та більш стійку обробку [2].

В останні роки увагу наукового співтовариства привернули спінені ТЕП, які можуть бути використані, в тому числі, і для виробництва підошви для взуття. Спінювання ТЕП відбувається переважно хімічним шляхом, завдяки введенню в полімерну матрицю хімічних речовин, здатних до розкладання за підвищених температур.

Найбільш ранні дослідження із спінювання ТЕП проводились із застосуванням, як спінювача, води. Так в роботі [6] розкривається процес виготовлення спіненого термопластичного еластомеру, що є сумішшю 90-10 частин каучуку і 10-90 частин кристалічного поліолефінового пластику. Таку суміш розплавляють, змішують з водою під тиском і випускають під атмосферним тиском. Отримана піна має гарну пористу структуру та низьку щільність, а також високий відсоток закритих осередків. Останнім часом найбільш широко, в якості спінюючих агентів, застосовують CO_2 та N_2 . Так протизсідні, високоеластичні і міцні термопластичні поліефірні еластомерні піни, виготовлені у роботі [7] методом мікроячеїстого спінювання з використанням CO_2 та N_2 як спінюючих агентів. В роботі [8] був розроблений, екологічно чистий і гнучкий термопластичний еластомерний пінопласт на основі СЕБС для застосування у виробництві взуття. У даному випадку спінені шарики були отримані з попередньо зшитих шариків СЕБС з використанням надкритичного азоту в якості спінюючого агента, з подальшим ефективним формуванням в паровій камері для отримання деталей взуття. Зшивання виконано за допомогою електронного пучка. Реологічні властивості та поведінка піноутворення показали, що в'язкість і модуль матриці збільшуються зі збільшенням зшивання в результаті збільшення дози опромінення (ID). Зі збільшенням ID було досягнуто успішне спінювання з великим розширенням і покращеною морфологією осередків. Отримання мікрокоміркових термопластичних еластомерних піп з полістирол-*b*-етилен-бутилен-*b*-полістиролу та їх сумішей з полістиролом було досліджено у роботі [9]. Мікроячеїста піна була отримана з термопластичного еластомеру шляхом періодичного фізичного спінювання з CO_2 .

Постановка проблеми. Як вже було відзначено вище, підошва взуття з спінених термоеластоластів має гарну теплоізоляцію, підвищену м'якість і гнучкість у поєднанні з високою амортизаційною здатністю та не великою вагою, у порівнянні з монолітною підошвою. У той же час така підошва схильна до розм'якшення, що в кінцевому підсумку може призвести до «розтоптування» взуття та появи на зовнішній поверхні підошви опуклостей та нерівностей. Позбавитися цих недоліків можна замінивши хімічні спінювачі на полімерні мікросфери. Переваги застосування мікросфер, що розширюються, включають підвищення фізико-механічних характеристик, при зниженні ваги та поліпшену формуваність, при збереженні теплоізоляційних властивостей.

Мікросфера - це піноутворювач із закритими осередками, який іноді називають мікрокапсулами, що розширюються. Вуглеводневий агент, що спінює, знаходиться всередині акрилової оболонки. Під впливом тепла оболонка розм'якшується, а тиск усередині збільшується, що забезпечує швидке розширення. При нагріванні обсяг мікросфери збільшується в 50-170 разів. Розширення починається поступово при T_{start} (активація) і досягає свого пікового діаметра розширення при T_{max} (максимальна температура розширення). Після охолодження мікросфера зберігає свою форму, вміщуючи в собі агент, що спінює [10].

Метою даної роботи є дослідження властивостей та структури, спінених із застосуванням мікросфер, термопластичних еластомерів на основі стирол-бутадієн-стирольних каучуків, призначених для виготовлення підошви взуття.

Викладення основного матеріалу дослідження. Як полімерна основа для виготовлення підошви взуття був обраний блок-сополімер стирол-бутадієн-стиролу (СБС), який складається з трьох сегментів. Перший і третій сегменти з двох боків є довгими ланцюгами полістиролу (жорсткий твердий пластик), а середній - довгий ланцюг полібутадієну гумоподібний). СБС має широкий діапазон робочих температур, зберігаючи при цьому чудову еластичність. Вибір саме стирол-бутадієн-стирольного термоеластомласту був зроблений на підставі його характеристик, а саме: він демонструє чудову стійкість при кімнатній температурі, відсутність водопоглинання, гнучкість та міцність за низьких температур. З точки зору модифікації пластику, СБС забезпечує відмінну сумісність із полістиролом, отже його можна використовувати для підвищення жорсткості та міцності цього полімеру. Він також забезпечує модифікацію удароміцності, його можна легко формувати та обробляти, що робить СБС ідеальним кандидатом для продуктів, що вимагають середньої хімічної стійкості та стійкості до старіння, таких як підошва взуття [11].

На підставі попередньо проведених досліджень для виготовлення взуттєвої підошви, була складена рецептура, що містить: СБС каучук – як полімерну основу, полістирол, який регулює зовнішній вид, усадку, твердість та міцність готового виробу, олію парафінову - як пластифікатор, мінеральний наповнювач – кальцит – для посилення полімерної композиції та суперконцентрат пігменту.

Для спінювання даної композиції на початку дослідження передбачалося використання хімічних спінювачів на основі азодикарбонаміду, але як з'ясувалося, в результаті випробувань, товстостінні вироби з низькою щільністю

з використанням хімічних спінювачів виробляти не можна через розрив мікропорами зв'язків полімеру, внаслідок чого весь газ, що утворився в результаті термічного розкладання азодикарбонаміду, не рівномірно розподілявся за об'ємом виробу, а збирався в центрі з утворенням великих пор та наскрізних порожнеч, зразки демонстрували нерегулярну структуру з відкритими осередками. В даному випадку процес спінювання суміші значно випереджає процес формування виробу, що призводить до втрати газоподібних продуктів і підвищенню щільності виробу, і як наслідок до некерованості процесу виготовлення спінених виробів.

Використання як газоутворювача азодикарбонаміду можливо або в тонкостінних виробках, таких наприклад як автомобільні килимки, або спортивні килимки та устілки для взуття з етиленвінілацетату, оскільки процес вальцювання забезпечує рівномірний розподіл газоутворювача у листових виробках, або у вулканізованих каучуках де одночасно з процесом спінювання протікає процес зшивання матромолекул [12-13].

Були вивчені інші методи спінювання полімерів. Вибір зроблено на користь полімерних мікросфер від компанії AkzoNobel. Мікросфери серії Expancel DU призначені для застосування у полімерах та відрізняються розміром після розширення, який коливається від 20 до 120 мікрон. Для проведення експериментів були відібрані мікросфери, що різняться за початковим діаметром і температурами початку терморозширення (T_{start}) та максимальною температурою терморозширення (T_{max}): **a** - діаметр 18 мкм, $T_{start} = 118-128$ С, $T_{max} = 172-187$ С, **b** - діаметр 28 мкм, $T_{start} = 119-129$ С, $T_{max} = 186-201$ С, **c** - діаметр 28 мкм, $T_{start} = 118-128$ С, $T_{max} = 191-203$ С.

Була визначена щільність та досліджена мікроструктура спінених зразків з різною кількістю мікросфер. Результати випробувань представлені на рис. 1-2.

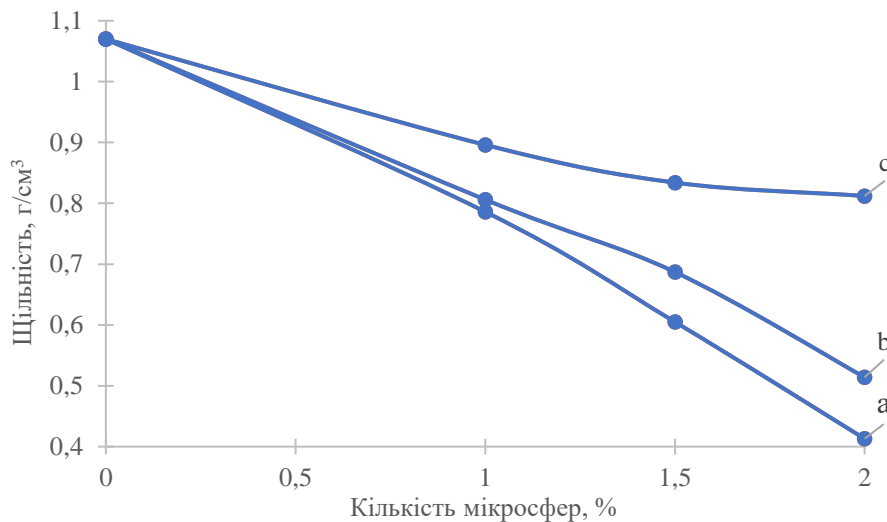


Рисунок 1 - Залежність щільності термоеластопласту на основі СБС каучуку від виду і кількості мікросфер

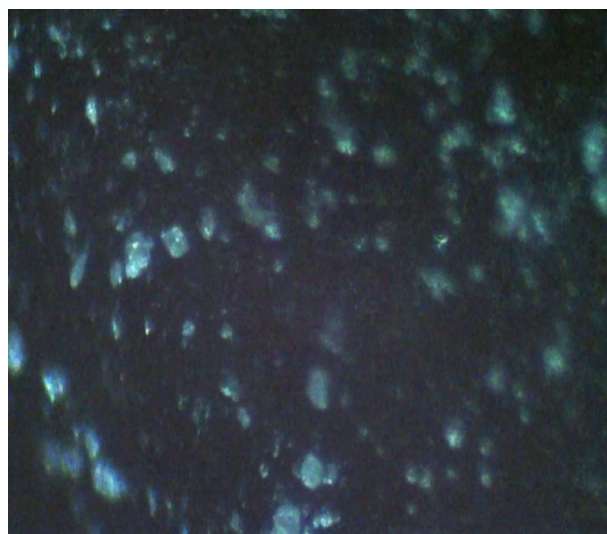
Як видно з наведеної залежності при збільшенні кількості мікросфер спостерігається зниження щільності матеріалу, особливо це виявляється у випадку застосування мікросфер діаметром 18 мкм, тут густина знижується з 0,786 до 0,413 г/см³ при введенні від 1 до 2 % мікросфер. Такі мікросфери мають найбільший коефіцієнт термічного розширення у поєднанні з достатньою стабілізацією зростаючих полімерних осередків, розмір спінених мікросфер збільшується до 100 мкм. У випадку ж мікросфер типу **c** щільність зразків зменшується незначно, всього від 0,896 до 0,812 г/см³, хоча розмір спінених мікросфер сягає 120 мкм, що пов'язано із властивостями мікросфер, а саме з високими температурами їх розширення. Так, за більш високих температур терморозширення, спінені мікросфери руйнуються, через розкладання їх полімерної оболонки, через що відбувається виток газу в полімерну матрицю. Тобто, оптимальним є застосування мікросфер типу **a** у кількості 2%, через поєднання низької щільності з достатньо високою міцністю.

З наведених даних видно, що навіть за низького рівня добавок забезпечується чудове спінювання композиту, значно знижуючи щільність продукту. Але слід зауважити, що підвищений вміст мікросфер, понад 2 %, призводить до утворення надлегких структур, міцнісні властивості яких не задовольняють вимогам до готового виробу.

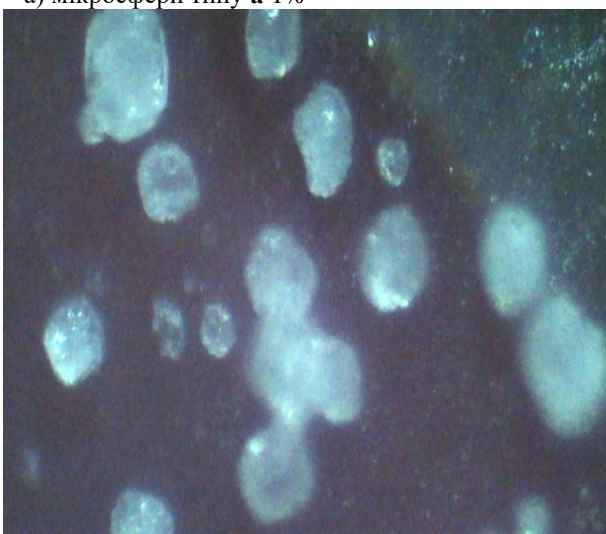
Мікроструктуру зразків можна спостерігати на фотографіях, наведених на рис. 2.



а) мікросфери типу **a** 1%



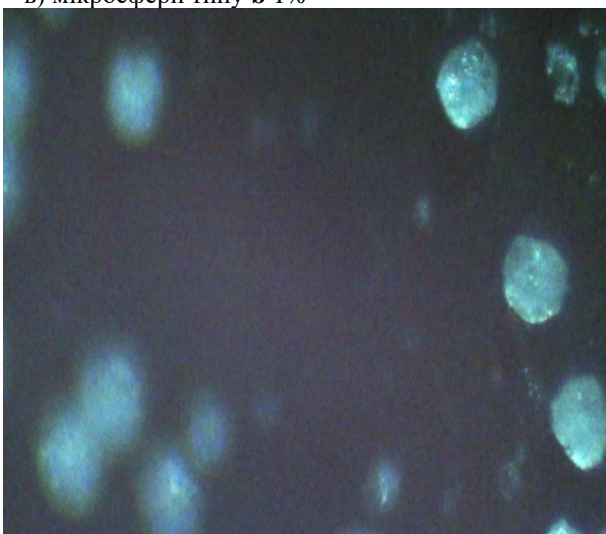
б) мікросфери типу **a** 2%



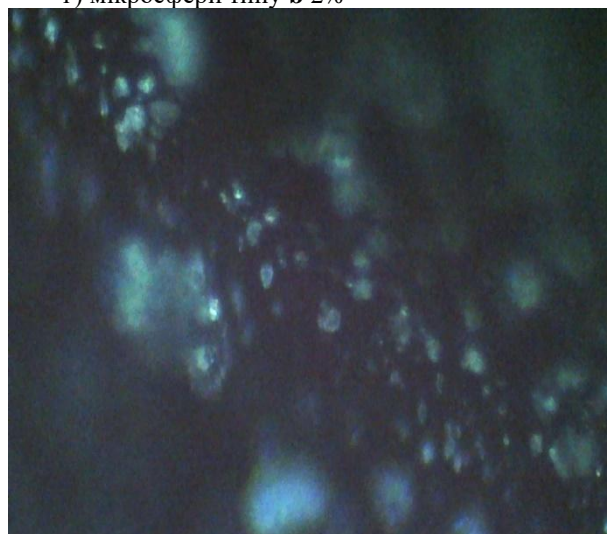
в) мікросфери типу **b** 1%



г) мікросфери типу **b** 2%



д) мікросфери типу **c** 1%



е) мікросфери типу **c** 2%

Рисунок 2 - Фотографії мікроструктури зразків спінених СБС каучуків (мікроскоп ВІО-МІСRO, збільшення $\times 60$)

З мікрофотографій видно, що піни мають ізольовані осередки та контрольований розмір при спінуванні. Оскільки полімерна оболонка мікросфер має низьку газопроникність, вона не допускає витоку газу з мікросфер у матрицю. Тобто летюча вуглеводнева рідина утримується в порожній частині відразу після розширення. Після того, як мікросфери стануть жорсткими в результаті охолодження, вони стануть непроникними для газообміну та зберігають свої характеристики непроникності під час експлуатації.

Зі зниженим вмістом мікросфер збільшується кількість не спінених проміжків і виходить піна з більшою щільністю. При збільшенні кількості добавки розмір осередків зменшується, а пориста структура стає більш регулярною та розвиненою. Слід зазначити, що існує прямий зв'язок між реологією та щільністю зразка, адже реологія є ключовим параметром контролю якості піни, тобто при підвищеному вмісті мікросфер, після їх розширення текучість композиції різко падає, що ускладнює процес переробки.

Висновки. Таким чином можна відзначити, що застосування мікросфер для виготовлення спіненої взуттєвої підшви на основі СБС каучук забезпечує збереження стабільної ефективності піноутворення, що дозволяє отримати рівномірний розподіл пор у виробі, покращуючи його теплоізоляційні властивості, міцність та удароміцність.

Мікросфери є прецизійним піноутворювачем, що характеризується простим контролем питомої ваги, збереженням закритих осередків, малим діаметром сфер і їх рівномірним розподілом у виробі та забезпечує високу якість продукції.

Література

1. Який матеріал краще для підшви взуття <https://www.04597.com.ua/list/248919>
2. Banerjee R., Ray S.S., Ghosh A.K. Microstructure developments and its influence on the properties of styrene-ethylene-butylene-styrene/polystyrene blends. *Polymer*, 2018. V. 10. P. 400. doi: 10.3390/polym10040400.
3. Qazviniha M.R., Abdouss M., Musavi M., Mazinani M., Kalae M. Physical and mechanical properties of SEBS/polypropylene nanocomposites reinforced by nano CaCO₃. *Mater. Sci. Eng. Technol*, 2016. V. 47. P.47–52. doi: 10.1002/mawe.201500396.
4. Sang X., Zhang L., Wang R., Chen X., An M., Shen Y. Study on preparation and properties of Polystyrene/Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene composites. *Adv. Mater. Res.*, 2012. V. 396–398. P. 1422–1425. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.284-286.1886.
5. Lindsey C.R., Paul D.R., Barlow J.W. Mechanical properties of HDPE-PS-SEBS blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981. V. 26. P. 1–8. doi: 10.1002/app.1981.070260101.
6. Garry L. United States Foaming thermoplastic elastomers. Pat. US5070111A. Date of Patent: Dec. 3, 1991.
7. Xu Z., Wang G., Zhao J., Zhang A., Dong G., Zhao G. Anti-shrinkage, high-elastic, and strong thermoplastic polyester elastomer foams fabricated by microcellular foaming with CO₂ & N₂ as blowing agents. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022. V. 62. P. 102076. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102076>.
8. Ballesteros A., Laguna-Gutiérrez E., Rodríguez-Pérez M.-Á.. SEBS as an Effective Nucleating Agent for Polystyrene Foams. *Polymers (Basel)*, 2021. V. 6. N. 13(21). P. 3836. doi: 10.3390/polym13213836.
9. Wati R., Sharudin B., Ohshima M. Preparation of microcellular thermoplastic elastomer foams from polystyrene-ethylene-butylene-b-polystyrene (SEBS) and their blends with polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. V. 128(4). doi:10.1002/app.38104.
10. KUREHA Microsphere. URL: <https://www.kureha.co.jp/en/business/material/microspheres.html>.
11. The Differences Between TPE Elastomers SBS and SEBS. URL: <https://www.lcycic.com/en/product/elastomers/article/the-differences-between-tpe-elastomers-sbs-and-sebs>.
12. Хімічне спінування термопластів. https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2787.
13. Jin F.-L., Zhao M., Park M., Park S.-J. Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers*, 2019. V. 11(6). P. 953. <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.

References

1. Yakyi material krashche dlia pidoshvy vzuttia <https://www.04597.com.ua/list/248919>
2. Banerjee R., Ray S.S., Ghosh A.K. Microstructure developments and its influence on the properties of styrene-ethylene-butylene-styrene/polystyrene blends. *Polymer*, 2018. V. 10. P. 400. doi: 10.3390/polym10040400.
3. Qazviniha M.R., Abdouss M., Musavi M., Mazinani M., Kalae M. Physical and mechanical properties of SEBS/polypropylene nanocomposites reinforced by nano CaCO₃. *Mater. Sci. Eng. Technol*, 2016. V. 47. P.47–52. doi: 10.1002/mawe.201500396.
4. Sang X., Zhang L., Wang R., Chen X., An M., Shen Y. Study on preparation and properties of Polystyrene/Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene composites. *Adv. Mater. Res.*, 2012. V. 396–398. P. 1422–1425. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.284-286.1886.
5. Lindsey C.R., Paul D.R., Barlow J.W. Mechanical properties of HDPE-PS-SEBS blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981. V. 26. P. 1–8. doi: 10.1002/app.1981.070260101.
6. Garry L. United States Foaming thermoplastic elastomers. Pat. US5070111A. Date of Patent: Dec. 3, 1991.

7. Xu Z., Wang G., Zhao J., Zhang A., Dong G., Zhao G. Anti-shrinkage, high-elastic, and strong thermoplastic polyester elastomer foams fabricated by microcellular foaming with CO₂ & N₂ as blowing agents. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022. V. 62. P. 102076. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102076>.
8. Ballesteros A., Laguna-Gutiérrez E., Rodríguez-Pérez M.-Á.. SEBS as an Effective Nucleating Agent for Polystyrene Foams. *Polymers (Basel)*, 2021. V. 6. N. 13(21). P. 3836. doi: 10.3390/polym13213836.
9. Wati R., Sharudin B., Ohshima M. Preparation of microcellular thermoplastic elastomer foams from polystyrene-b-ethylene-butylene-b-polystyrene (SEBS) and their blends with polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. V. 128(4). doi:10.1002/app.38104.
10. KUREHA Microsphere. URL: <https://www.kureha.co.jp/en/business/material/microspheres.html>.
11. The Differences Between TPE Elastomers SBS and SEBS. URL: <https://www.lcycic.com/en/product/elastomers/article/the-differences-between-tpe-elastomers-sbs-and-sebs>.
12. Khimichne spiniuvannia termoplastiv. https://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=2787.
13. Jin F.-L., Zhao M., Park M., Park S.-J. Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers*, 2019. V. 11(6). P. 953. <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.

One of the most important criteria for choosing footwear is the quality of its sole. It can be made of various materials, such as polyurethane, polyvinyl chloride, ethylene vinyl acetate, thermoplastic rubber. Common disadvantages of these materials include: short service life, high weight, poor shock-absorbing properties, poor elasticity, they become brittle in severe frosts and do not have the best thermal insulation properties. Soles made of thermoplastic elastomers allow avoiding most of these disadvantages. Shoe soles made of foamed thermoplastic elastomers have good thermal insulation, increased softness and flexibility in combination with high shock-absorbing capacity and low weight compared to a monolithic sole. Foaming of thermoplastic elastomers occurs mainly by chemical means due to introduction of chemical substances capable of decomposition at elevated temperatures into the polymer matrix. But such a sole is subject to softening, which can ultimately lead to "trampling" of the shoe and the appearance of bulges and irregularities on the outer surface of the sole. These disadvantages can be eliminated by replacing chemical foaming agents with polymer microspheres. The advantages of using expanding microspheres include an increase in physical and mechanical characteristics, with a decrease in weight and improved formability, while maintaining thermal insulation properties. In this paper, the properties and structure of foamed thermoplastic elastomers based on styrene-butadiene-styrene rubbers intended for the manufacture of shoe soles were investigated. The studies showed that even with a low level of microsphere additives, excellent foaming of the composite is ensured, significantly reducing the density of the product. From the analysis of the structure of foamed materials it is evident that the foams have isolated cells and a controlled size during foaming. But it should be noted that with a reduced content of microspheres the number of non-foamed gaps increases and foam with a high density is obtained, and an increased content of microspheres, more than 2%, leads to the formation of ultra-light structures whose strength properties do not meet the requirements for the finished product.

Keywords: thermoplastic elastomer, shoe sole, foaming, polymer microspheres, properties, structure.

Римар Т. Е. – професор кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля;

Войтюк С. О. - аспірант кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля.