

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
ПИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 8.771  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

### International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2023 Issue: 06 Volume: 122

Published: 23.06.2023 <http://T-Science.org>

Issue

Article



M.M. Shalamberidze

Akaki Tsereteli State University  
Doctor of Technical Science, Professor,  
Faculty of Technological Engineering,  
Kutaisi, Georgia

## INVESTIGATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS WITH A LATENT HARDENER FOR THE BOTTOM OF SHOES

**Abstract:** The article presents the results of studies of the influence of the quantitative content of the latent hardener on the physical and mechanical properties of polymer composite materials based on BS rubbers of the BS-AK and BS-AKN brands for the bottom of shoes. It has been experimentally proved that the quantitative ratio of the latent hardener and BS rubbers significantly affects the physical and mechanical properties of materials for the bottom of shoes, the optimal values of which are achieved at 5-6 wt.h. hardener per 100 wt.h. polymer.

**Key words:** latent hardener, polymeric composite materials, shoe bottom.

**Language:** Russian

**Citation:** Shalamberidze, M. M. (2023). Investigation of polymer composite materials with a latent hardener for the bottom of shoes. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 06 (122), 301-305.

**Soi:** <http://s-o-i.org/1.1/TAS-06-122-48> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2023.06.122.48>

**Scopus ASCC:** 1508.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ ДЛЯ НИЗА ОБУВИ

**Аннотация:** В статье приведены результаты исследований влияния количественного содержания латентного отвердителя на физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе БС лаучуков марки БС - АК и БС - АКН для низа обуви. Экспериментальным путем доказано, что количественное соотношение латентного отвердителя и БС каучуков существенно влияет на физико-механические свойства материалов для низа обуви, оптимальные значения которых достигается при 5-6 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. полимера.

**Ключевые слова:** латентный отвердитель, полимерные композиционные материалы.

#### Введение

Полимерные композиционные материалы для низа 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 полимерные композиционные материалы на основе бутадиенстирольных (БС) каучуков применяются в виде серных вулканизатов.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) для низа обуви на основе бутадиенстирольных (БС) каучуков представляют собой, как правило, многокомпонентную систему на основе смеси полимеров, содержащие структурирующие агенты, наполнители, пластификаторы, порообразователи, модификаторы и другие компоненты.

Принципиальные недостатки ПКМ заключаются в следующем:

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 8.771  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

1. Всякое включение с модулем, иным, чем модуль матрицы, приводит к возникновению перенапряжений на границе частицы – матрица. Это справедливо в случае как твердых, так и газообразных частиц. Если частица твердая, т.е. модуль частицы (фазы) больше модуля матрицы ( $E_m < E_f$ ), 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 1,5 раза больше среднего  $\sigma_0$ , действующего в образце. Для газообразной частицы наибольшие напряжения  $\sigma_x$  возникают в экваториальных точках, при этом  $\sigma_x = 3\sigma_0$ . Наличие перенапряжений на границе между частицей и матрицей может привести к макро разрушению и последующему разрастанию трещины, разрушающей образец;

2. Материалы, из которых состоят матрица и частица, имеют разные коэффициенты линейного теплового расширения  $\alpha_m$  и  $\alpha_f$ . При формировании изделия любым методом переработки нагрев сопровождается охлаждением. Разница в тепловом расширении приводит к возникновению значительных усадочных напряжений. Если  $E_m$  и  $E_f$  – модули упругости, а  $\nu_m$  и  $\nu_f$  – соответственно коэффициенты Пуассона матрицы и фазы, при перепаде температур  $\Delta T$  давление  $P$  полимерной матрицы на частицу в результате охлаждения равно:

$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \Delta T E_f}{(1 + \nu_m) + (1 + \nu_f)(E_m/E_f)} \quad (1)$$

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

3. Введение твердых компонентов в матрицу, 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  $\alpha_f$ :

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

Если полимер не наполнен, т.е.  $\alpha_f = 0$ , то  $E_m = E_{ПКМ}$ . Если композит содержит 50% частиц наполнителя, т.е.  $\alpha_f = 0,5$ , 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 надо учесть все вышеуказанные недостатки.

Использование новых видов структурирующих агентов (латентных отвердители) 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 120-160°C. 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.

Рецептура новой полимерной смеси приводится ниже в таблице 1.

**Impact Factor:**

ISRA (India) = 6.317  
 ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
 GIF (Australia) = 0.564  
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
 ПИИЦ (Russia) = 3.939  
 ESJI (KZ) = 8.771  
 SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
 PIF (India) = 1.940  
 IBI (India) = 4.260  
 OAJI (USA) = 0.350

**Таб. 1. Рецептуры материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков**

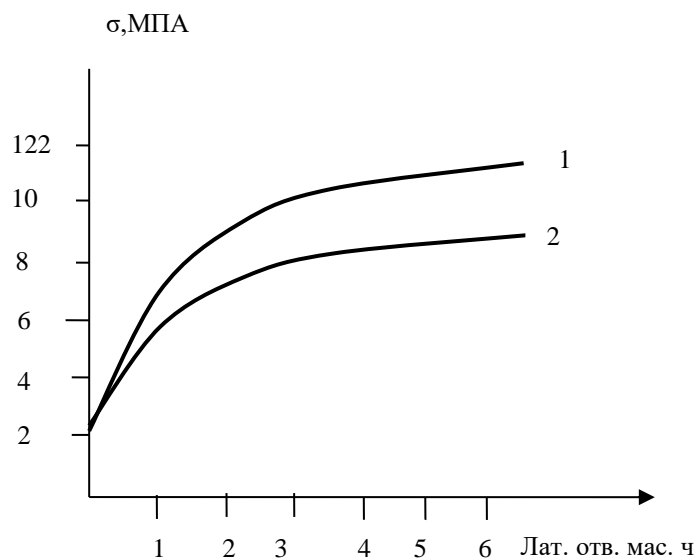
№ п/п	Наименование компонентов	Рецептуры в масс. ч.			
		BC - АК	BC - АКН	BC - АК	BC - АКН
		1	2	3	4
1	Бутадиен-стирольный каучук	100	100	100	100
2	Латентный отвердитель	2,5-6,0	2,5-6,0	-	-
3	Модификатор МБФ (олигоэфиракрилат)	5-7	5-7	-	-
4	Вазелин технический	8-10	8-10	8-10	8-10
5	Парафин	10-15	10-15	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'-метилен-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, 2 и 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 композиции. Зависимость предела прочности при растяжении (рис.1), относительного удлинения при разрыве (рис.2) и остаточного удлинения (рис.3)

непосредственно связано с количественным соотношением полимера и отвердителя.

Как видно из рис. 1 прочность BC каучуков без отвердителя не превышает 2,0-2,2 МПа. После введения латентного отвердителя в полимерную систему, прочность материалов резко возрастает. Для каучуков BC - АК и BC - 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).

**Рис. 1. Зависимость количество латентного отвердителя на предел прочности при растяжений**

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 8.771  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

Это связано с образованием поперечных химических сшивок гибких бутадиеновых групп. 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. При этом, относительное удлинение полимерных композиций на основе разных марок составляет 150-220%, рис.2.

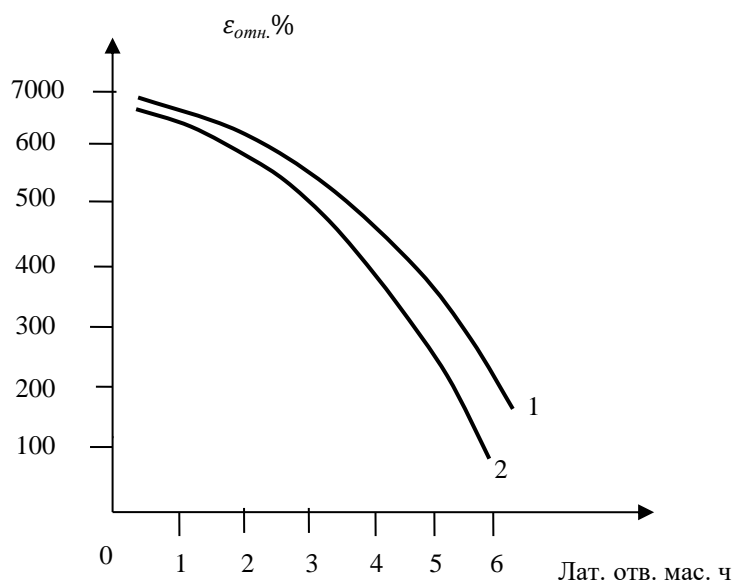


Рис.2. Зависимость количества латентного отвердителя на относительной деформации при растяжении

С последующим увеличением количества отвердителя прочность материалов увеличивается, но при этом резко ухудшаются деформационные свойства. Наблюдаются также резкое повышение твердости 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%.

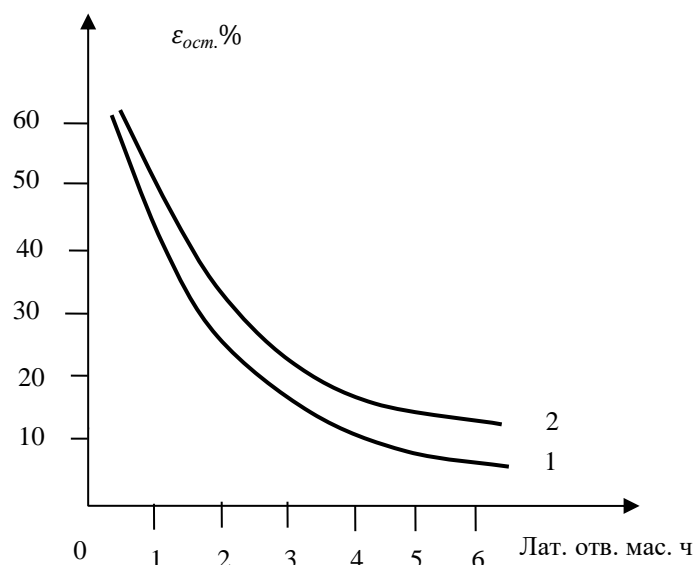


Рис.3. Зависимость количества латентного отвердителя на остаточной деформации при растяжении

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 8.771  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

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.

### Заключение

Исследования показали, что количественное соотношение латентного отвердителя и БС каучуков существенно влияет на физико-механические свойства материалов для низа обуви, оптимальные значения которых достигается при 5-6 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. полимера. При этом прочностные свойства

материалов существенно улучшаются. В вышеуказанном интервале достигается также минимальные значения остаточной деформации, что немаловажно полимерной композиции для низа ортопедической обуви. С последующим увеличением количества отвердителя в полимерной системе незначительно увеличивается прочность материалов, но при этом резко падает 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 обуви.

### References:

1. Shalamberidze, M.M., & Polukhina, L.M. (2002). Patent # 2189768. *Polimernaya kompozitsiya dlya niza obuvi. A 43 V 13/04, S 08 L 9/06*. Byul. # 27 ot 27.09.2002.
2. Dogadkin, B.A., Donczov, A.A., & Shershnev, V.A. (1981). *Khimiya e'lastomerov*. (p.373). Moscow: Khimiya.
3. Gajdadin, A.N., Petryuk, I.P., Maly'sheva, Zh.N., & Kablov, V.F. (2002). Osobennosti povedeniya e'lastomerov pri vy'sokotemperaturnom vozdejstvii. *Kauchuk i rezina*, # 4, pp. 2-3.
4. Shalamberidze, M.M., & Sokhadze, Z.P. (2018). Study of composition and optimization of technological factors of the structuring process of butadiene-nitrile polymers with latent hardener. *International Scientific Journal. Theoretical & Applied Science*, 2018, vol. 63, №7, pp.164-169. Philadelphia USA. DOI: <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.07.63.26>
5. Shalamberidze, M. M. (2018). Development of new composite materials based on the synthetic rubbers. *International Scientific Journal. Theoretical & Applied Science*, 2018, vol. 62, №6, pp.166-170. PhiladelphiaUSA. DOI: <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.06.62.30>
6. Shalamberidze, M. M. (2018). Investigation of the density of the spatial grid of synthetic structured butadiene-styrene rubbers for the bottom of orthopedic footwear. *International Scientific Journal. Theoretical & Applied Science*, 2018, vol. 62, №6, pp.171-175. Philadelphia USA. DOI: <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.06.62.31>
7. Shalamberidze, M. (2017). Investigation of temperature and relaxation transitions of structured butadiene-styrene thermoelastoplastes for the bottom of orthopedic footwear. *Slovak international scientific journal. №9 (9)*, 2017, pp. 3-5. Bratislava.
8. Shalamberidze, M., Tatvidze, M., & Lomtadze, N. (2016). *Investigation of the process of structuring styrene-butadiene rubbers spectral analysis. Scientific enquiry in the contemporary world: theoretical basis and innovative approach*. Research articles 8th edition. Technical science. DOI: [http://doi.org/10.15350/L\\_26/8](http://doi.org/10.15350/L_26/8) pp.250-254. B&M Publishing San-Francisco, 2016. California, USA.
9. Shalamberidze, M., Tatvidze, M., & Lomtadze, N. (2016). *The development of polymer compositions based on styrene-butadiene thermoplastic elastomers with a latent curing agent for orthopedic shoes*. Theoretical basis and innovative approach. Research articles 8th edition. Technical science. DOI: [http://doi.org/10.15350/L\\_26/8](http://doi.org/10.15350/L_26/8) pp.255-259. B&M Publishing San-Francisco, 2016. California, USA.
10. Shalamberidze, M., & Tatvidze, M. (2015). "Thermal analysis of polymer composite materials for the bottom of orthopedic shoes". Pressing issues and priorities in development of the scientific and technological complex. Research articles, 2nd edition. L 17., pp.87-91. B&M Publishing. San-Francisco 2015. California, USA.