

Тетяна Ернстівна Римар¹, Сергій Олександрович Войтюк²

¹доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічної інженерії та екології
Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (Київ, Україна)

E-mail: rymartatyana1975@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9724-8640>

Scopus Author ID: 6508270257

²аспірант кафедри хімічної інженерії та екології

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля (Київ, Україна)

E-mail: serhii.voytyuk@tana.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МІКРОСФЕР, ЩО ТЕРМОРОЗШИРЮЮТЬСЯ, НА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТІВ НА ОСНОВІ СТИРОЛ-БУТАДІЄН-СТИРОЛЬНИХ КАУЧУКІВ

У роботі проводилось дослідження впливу мікросфер, що терморозширюються, на основні властивості стирол-бутадієн-стирольних (СБС) компаундів, призначених для виготовлення підошви взуття. Було встановлено, що введення у СБС компаунди терморозширюваних мікросфер вводить газову фазу, яка має значно нижчий модуль та густину, створює пористу, легку структуру, знижує безперервність полімерної матриці, послаблює міжмолекулярні взаємодії завдяки зменшенню контактної площі між макромолекулами. Такі структурні зміни обумовлюють зменшення густини, плинності розплаву, твердості, абразивності та модуля еластичності СБС компаунду. Завдяки контрольованому ступеню розширення мікросфер можна цілеспрямовано впливати на макромолекулярну організацію СБС компаунду.

Ключові слова: термоеластопласт; стирол-бутадієн-стирольний компаунд; підошва для взуття; спінювання; мікросфери; властивості.

Рис.: 1. Табл.: 1. Бібл.: 20.

Актуальність теми дослідження. Композиції термопластичних еластомерів (ТПЕ) на основі стирол-бутадієн стиролу (СБС), етиленвінілацетану (ЕВА), термопластичного поліуретану (ТПУ) та поліолефінів широко застосовуються вже багато років, і в галузі накопичено значний досвід створення рецептур із заданими експлуатаційними характеристиками: від м'яких, амортизуючих матеріалів для спортивного взуття до більш твердих та зносостійких складів для повсякденних підошв [1-3]. Проте розвиток взуттєвої індустрії, зростаючі вимоги до ергономіки, довговічності, екологічності та технологічності матеріалів роблять удосконалення таких композицій актуальним завданням. Серед ключових напрямів поліпшень – зниження щільності при збереженні міцності, підвищення стійкості до гідролізу та УФ-випромінювання, поліпшення адгезії до інших матеріалів верху, розширення стабільності кольорів і підвищення перероблюваності з метою стійкого виробництва.

ТПЕ поєднують еластичність каучуку (високі оборотні деформації, пружність, морозостійкість) із термопластичністю полімерів, що проявляється у високій плинності розплаву та можливості переробки литтям під тиском. Завдяки цьому матеріал дозволяє формувати складні геометрії, рельєфні протектори та різні варіанти жорсткості в межах одного виробу.

Підошви з термоеластопласту легко згинаються, швидко відновлюють первісну форму та не обмежують природну біомеханіку стопи. Це позитивно впливає на загальну ергономіку взуття, покращує амортизацію, зменшує ударні навантаження на суглоби та сприяє комфортному пересуванню по різних типах поверхонь - від асфальту до ґрунту чи засніжених ділянок [4].

Постановка проблеми. ТПЕ-підошва є інтегральною структурою, у якій зовнішні шари формуються як монолітні, щільні та зносостійкі, тоді як внутрішні шари мають пористу, комірчасту будову. Така структура забезпечує оптимальне поєднання міцності, амортизації та зниженої ваги. Пористий внутрішній об'єм зменшує масу виробу й підвищує комфорт під час тривалих навантажень, тоді як монолітна поверхня забезпечує ста-

більність, механічну стійкість і характерні експлуатаційні властивості. При цьому формування рівномірної дрібнокомірчастої структури з контрольованою пористістю, зниження густини без втрати міцності, покращення пружних і амортизаційних властивостей, забезпечення чистоти та стабільності технологічного процесу, а також підвищення теплоізоляційних характеристик і стабільності розмірів виробів є ключовими вимогами до створення стабільного внутрішнього пористого шару підошви взуття.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Композиції термопластичних еластомерів засновані на матеріалах, які при кімнатній температурі виявляють пружні властивості, характерні для еластомерних каучуків, а при нагріванні переходять у пластично-в'язкий стан, що дозволяє переробляти їх стандартними методами термопластів – литтям під тиском, екструзією. Така подвійність поведінки обумовлена наявністю у їхній структурі фізично зшитих доменів, які виконують роль оборотних «вузлів сітки». Завдяки цьому ТПЕ поєднують м'якість, еластичність та гарне відновлення форми з технологічністю термопластичних матеріалів. На вигляд і за тактильним відчуттям вони схожі з вулканізованою гумою, проте не вимагають стадій хімічної вулканізації і можуть багаторазово перероблятися без істотної втрати властивостей [5-6].

У виробництві взуття найбільшого поширення набули стирольні блок-сополімери – насамперед кополімери стиролу-бутадієну-стиролу та стиролу-етилену/бутилену-стиролу (СЕБС). Ці матеріали мають гарну гнучкість, амортизаційні властивості, зносостійкість і можливість регулювати жорсткість композиції у широких межах шляхом зміни співвідношення полістирольних і еластомерних блоків. На базі СБС можна формувати м'які, високоеластичні підошви, тоді як СЕБС забезпечує підвищену термостійкість та покращену стійкість до старіння [7-9].

Композиції ТПЕ, що застосовуються у взуттєвій промисловості, переважно є багатокомпонентними системами. До їхнього складу можуть входити:

- СБС або СЕБС як основний еластомерний компонент;
- термопластичний поліуретан (ТПУ) для підвищення механічної міцності, зносостійкості, стійкості до олій та абразивного зносу;
- етиленвінілацетат (ЕВА) для покращення пружності, зниження щільності та підвищення легкості матеріалу;
- пластифікуючі олії (парафінові, нафтонові), що регулюють гнучкість та твердість;
- поліолефіни (ПП, ПЕ) для підвищення жорсткості, термостійкості та стабілізації структури;
- мінеральні наповнювачі – тальк, каолін, карбонат кальцію, які покращують технологічність, регулюють в'язкість розплаву, підвищують твердість та знижують собівартість;
- антиоксиданти та УФ-стабілізатори для уповільнення старіння;
- пігменти та добавки, що забезпечують необхідні декоративні параметри та стійкість кольору [10-11].

Однією з ключових переваг ТПЕ є високий коефіцієнт тертя та надійне зчеплення з різними покриттями: мокрою дорогою, льодом, снігом, гладким асфальтом. Це значно зменшує ризик ковзання та отримання травм, особливо в зимовий сезон. Властивість утворювати міцний контакт із поверхнею зберігається навіть при сильній ожеледиці, що робить підошви з ТПЕ популярними для зимового та демісезонного взуття.

Матеріал має високу зносостійкість, що визначається композиційним складом: синтетичні каучуки забезпечують еластичність і міцність, а поліолефіни, спеціальні модифікатори та стабілізатори – стійкість до стирання, розриву та довготривалих циклічних навантажень. Завдяки цьому взуття на ТПЕ-підошві може служити кілька сезонів навіть

при інтенсивній експлуатації. Додатково матеріал стійкий до дії солей, реагентів і побутових хімікатів, що є особливо важливим у зимовий період, коли дорожні покриття обробляють антижелезедними складами.

ТПЕ-підшви демонструють виняткову морозостійкість до $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, без розтріскування та втрати цілісності. В основі морозостійких композицій зазвичай переважає стирольний каучук, який підвищує міцність, еластичність і стабільність структури при низьких температурах. Завдяки мінеральним наповнювачам і стабілізаторам підшва не стає крихкою, зберігає гнучкість та добре переносить перепади температур. У теплу пору матеріал також поводить себе стабільно, жаростійкість до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ дозволяє уникати деформацій чи розшарування при нагріванні.

Важливою характеристикою ТПЕ є низька теплопровідність, що сприяє збереженню тепла всередині взуття. Пориста структура внутрішнього шару зменшує втрати тепла та запобігає промерзанню стопи, а щільний зовнішній шар забезпечує водостійкість, тому ноги не намокають при контакті зі снігом чи вологою поверхнею.

Крім функціональних властивостей, ТПЕ має й екологічні переваги: матеріал придатний до вторинної переробки. Виробничі відходи та зношені деталі підшви можуть бути подрібнені та використані повторно, що знижує обсяг полімерних відходів і сприяє ефективнішому використанню ресурсів.

Таким чином, ТПЕ-підшви поєднують легкість, міцність, ергономічність, довговічність і безпеку, що робить їх одним із найпоширеніших та найефективніших матеріалів для сучасного взуття різного призначення.

Для створення пористої структури ТПЕ-підшви зазвичай використовують процес спінювання. Спінювання термоеластоластів є процесом введення газової фази в полімерну матрицю з формуванням пористої, комірчастої структури. Газові порожнини, що утворюються, зменшують щільність матеріалу, покращують амортизаційні властивості, підвищують гнучкість, а також дозволяють оптимізувати масогабаритні характеристики готового виробу [12].

Розрізняють хімічне і фізичне спінювання.

Хімічне спінювання засноване на використанні спеціальних добавок - хімічних агентів, що спінують (ХСА), які при нагріванні розкладаються з виділенням газів, найчастіше азоту, вуглекислого газу або їхні суміші [13-14].

Найбільш поширені типи ХСА:

Азодикарбонамід: дає високий ступінь спінювання, підходить для ТПЕ на основі СБС, СЕБС та поліолефінів.

Гідразидні агенти: утворюють більш контрольовану пористість та менші осередки.

Бікарбонатні системи: використовуються для м'яких спінених матеріалів з невисокими температурами обробки.

При фізичному спінюванні газ безпосередньо вводиться у розплав ТПЕ без застосування хімічних добавок. Найчастіше використовуються азот, вуглекислий газ або їх суміші, що під тиском вводяться через спеціальні інжекційні системи [15-16]. Фізичне спінювання дає регулярну, дрібнокомірчасту піну з рівномірним розподілом розмірів пор та підвищену чистоту матеріалу, оскільки відсутні продукти розкладання ХСА.

Одним із найбільш перспективних напрямків такого спінювання є спінювання ТПЕ за допомогою терморозширюваних мікросфер. Такий спосіб є одним із найефективніших та технологічно зручних способів створення легкої, пружної та стабільної пористої структури [17-18].

Мікросфери являють собою дрібні полімерні капсули, заповнені низькокиплячим газом або рідиною. Під час нагрівання оболонка розм'якшується, а внутрішній агент розширюється, збільшуючи об'єм мікросфер у 20–50 разів і формуючи рівномірну систему закритих пор.

Переваги використання терморозширюваних мікросфер у спіненні термопластичних еластомерів полягають у забезпеченні контрольованої та рівномірної пористої структури матеріалу. Завдяки їх застосуванню формується дрібнокомірчаста, однорідна структура без утворення великих пор і неконтрольованих газових каналів, що часто спостерігається при використанні традиційних хімічних спінювачів. Ступінь спінення легко регулюється шляхом підбору типу мікросфер та їх концентрації в композиції.

Використання мікросфер дозволяє знизити густину матеріалу без суттєвої втрати його механічних властивостей. Утворення системи закритих пор сприяє зменшенню маси виробів, а міцна оболонка мікросфер забезпечує збереження цілісності пор під навантаженням, що позитивно впливає на міцність і стабільність геометричних параметрів.

Крім того, спінені термопластичні еластomers з мікросферами характеризуються покращеними амортизаційними та пружними властивостями. Вони ефективніше поглинають удари та вібрації і демонструють високу здатність до відновлення форми після деформації, що є важливим для виробів, які працюють в умовах динамічних навантажень, зокрема у взуттєвій промисловості.

Важливою перевагою є також чистота та технологічна стабільність процесу спінення. На відміну від хімічних газоутворювачів, терморозширювані мікросфери не виділяють продуктів розкладу, що спрощує контроль технологічних параметрів і виключає утворення побічних речовин, запахів або забруднення обладнання.

Додатково, застосування мікросфер покращує теплоізоляційні властивості матеріалу завдяки наявності закритої пористої структури, яка знижує теплопровідність. Це дозволяє ефективніше зберігати тепло у виробках.

Також такі матеріали характеризуються підвищеною стабільністю розмірів і форми. Пори формуються всередині мікрокапсул і мають чітко обмежені розміри, що запобігає вторинному розширенню, усадці або деформаціям у процесі експлуатації. Спінений шар не провалюється, не «здувається» і не проявляє усадки з часом.

Мікросфери легко інтегруються у процеси лиття під тиском, екструзії, каландрування. Не потребують спеціального обладнання, лише коригування температурних режимів. Менший тиск, потрібний для формування, знижує навантаження на пресформи та обладнання [19-20].

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Проведений аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що використання терморозширюваних мікросфер у спіненні ТПЕ дає можливість отримати легкий, пружний, міцний та еластичний матеріал з високою стабільністю розмірів і чудовими амортизаційними властивостями. Це сучасний, чистий і контрольований метод модифікації, який значно розширює функціональні можливості ТПЕ у взуттєвій, спортивній, ізоляційній та інших галузях.

Таким чином, **метою роботи** є дослідження впливу мікросфер, що терморозширюються, на основні властивості стирол-бутадієн стирольних компаундів, призначених для виготовлення підошви взуття.

Викладення основного матеріалу. В роботі було проведено дослідження фізико-механічних властивостей компаундів на основі стирол-бутадієн-стирольних каучуків і полімерних мікросфер Expancel шведської компанії Akzo Nobel.

На підставі попередньо проведених досліджень та з урахуванням вимог до даного типу продукції, були складені рецептури компаундів для виготовлення взуттєвої підошви, які наведені в табл. 1. Рецептuru складена на 100 мас. ч основного компонента (СБС каучуку).

Таблиця 1 – Рецептури стирол-бутадієн-стирольних компаундів

Склад компаундів	Кількість компонента, мас. ч
СБС (Стирол-бутадієн-стирол)	100
Парафінова олива	85
Полістрол HIPS Edistir R 321P	30
Карбонат кальцію оброблений	21
Спінуючий агент (мікросфери Expancel)	4 ÷ 8

Джерело: розроблено авторами.

Для виготовлення компаундів була використана лінія на базі двошнекового екструдера компанії «Деліте» КНР, з співвідношенням довжини до діаметру $L/D=48$, та лінія на базі одношнекового екструдера компанії «Деліте» КНР, $L/D=28$.

Компаунди готували при температурі 90 °С у міксері протягом 45 хв. Екструзія проходила при температурі розплаву яка не перевищує 130 °С, та частоті обертання шнеків 200-300 об/хв. Для кожного вмісту мікросфер було проведено по п'ять паралельних дослідів. При цьому склад компаунду залишався незмінним, варіювали лише кількість введених мікросфер. Були визначені наступні показники компаундів:

Середня густина, ISO 2781, g/cm^3 ;

Твердість, ISO 868, Шор А;

Показник плинності розплаву, 230°C/2,16 кг, ISO 1133, $g/10xv$;

Модуль еластичності при 100 %, МПа, ISO 37;

Модуль еластичності при 300 %, МПа, ISO 37;

Абразивність, DIN 53516, mm^3 .

На рис. 1 наведено вплив різної кількості спінуючого агента на властивості компаундів.

Збільшення вмісту терморозширюваних мікросфер у стирол-бутадієн-стирольному компаунді призводить до системних змін його структури та властивостей. Основна причина - формування розгалуженої пористої мікроструктури, яка змінює механіку деформації та реологічну поведінку матеріалу.

Терморозширювані мікросфери складаються з тонкої полімерної оболонки, всередині якої міститься легкий агент. Під час нагріву оболонка роздувається, утворюючи порожнини із газовим наповненням. Як наслідок, частка газооповнених пор у структурі збільшується, а частка твердої фази зменшується, відповідно середня густина падає.

Падіння показника плинності розплаву (ППР) означає зростання в'язкості. Оскільки мікросфери діють як твердий наповнювач, то це перешкоджає течії розплаву. При розширенні мікросфер збільшується їхній об'єм, а множинні мікропорожнини та високий ступінь дисперсності погіршують текучість. Через зростання міжфазної поверхні СБС - мікросфера відбувається додаткове тертя, що спричиняє енергетичні втрати під час течії, розплав стає більш структурованим і менш мобільним.

Розширені мікросфери діють як мікропористий модифікатор, що підвищує "компресійність" матеріалу. Збільшення кількості газових пор призводить до зниження опору локальному втискуванню. Фактично, твердість зменшується через перехід до більш м'якої, пористої структури. Пориста структура є менш жорсткою і легше деформується, оскільки оболонки мікросфер деформуються під навантаженням, поглинаючи частину енергії, а ефективна площа передачі навантаження між ланцюгами полімеру зменшується. Матеріал стає м'якшим і більш компресійно податливим.

TECHNICAL SCIENCES AND TECHNOLOGIES

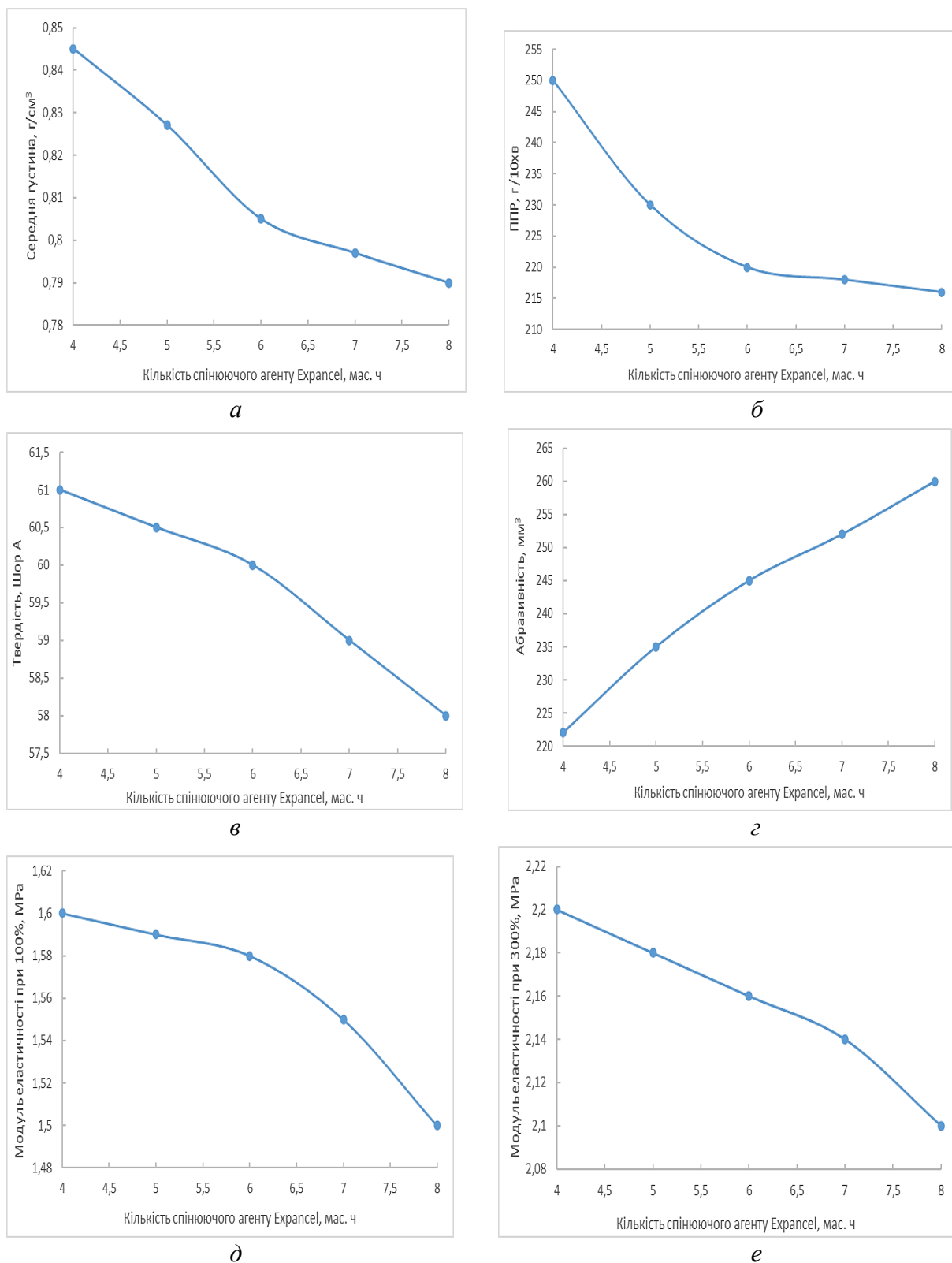


Рис. 1. Вплив кількості спінюючого агенту на властивості стирол-бутадієн-стирольних компаундів

При збільшенні кількості мікросфер відбувається зменшення абразивності, тобто зниження стирання, матеріал стає менш зносостійким, оскільки пориста структура слабше чинить опір механічному руйнуванню. Локальні порожнини є точками концентрації напружень, в наслідок чого, відбувається легше відривання фрагментів під час тертя. Мікросфери самі по собі не є жорсткими, на відміну від мінеральних наповнювачів, які підвищують абразивність. Підвищення вмісту мікросфер зменшує механічну міцність компаунду, оскільки пори є концентраторами напружень, що прискорює руйнування поверхні, відповідно зменшується кількість безперервної полімерної фази, яка відповідальна за опір розриву та стиранню. Оболонки мікросфер можуть також локально руйнуватися, спричиняючи мікрокришіння поверхні, це робить матеріал менш стійким до стирання.

Модуль еластичності характеризує жорсткість матеріалу під малими деформаціями. Зростання кількості мікросфер призводить до зменшення частки твердого полімеру, що несе основне навантаження та до формування “газонаповненої матриці”, яка має нижчий модуль пружності. Наявність газових пор призводить до значного зменшення ефективної жорсткості композиту. Розширені мікросфери працюють як м’які пружні включення, що підвищують компресійність. Зниження ступеня контакту між полімерними доменами (СБС має мікрофазову структуру) призводить до менших можливостей переносити навантаження. Як наслідок, матеріал переходить до режиму м’якшої, менш жорсткої, амортизуючої структури.

Оптимальним вмістом мікросфер, які забезпечують весь комплекс необхідних властивостей, що висуваються до матеріалів для взуттєвої підошви є 5 мас.ч. Введення у СБС-компаунди такої кількості терморозширюваних мікросфер вводить необхідну кількість газової фази, яка створює пористу, легку структуру і, водночас, надає матеріалу підвищені амортизуючі властивості і зносостійкість.

З подальшим підвищенням вмісту терморозширюваних мікросфер кількість газової фази, яка має значно нижчий модуль та густину, занадто підвищується, що знижує безперервність полімерної матриці, послаблює міжмолекулярні взаємодії завдяки зменшенню контактної площі між макромолекулами. Такі структурні зміни обумовлюють надмірне зменшення густини, плинності розплаву, твердості, абразивності та модуля еластичності СБС-компаунду.

Висновки. Таким чином, терморозширювані мікросфери дають можливість тонко та цілеспрямовано регулювати властивості СБС компаундів у надзвичайно широкому діапазоні - від щільних, структурно монолітних еластомерів до ультралегких, високоамортизаційних піноматеріалів із керованою пористістю. Така універсальність зумовлена унікальною природою мікросфер як мікророзмірних газонаповнених включень, що здатні змінювати свій об’єм у десятки разів та формувати стабільну мікроклітинну структуру. Завдяки контрольованому ступеню розширення мікросфер можна цілеспрямовано впливати на макромолекулярну організацію СБС, перерозподіл напружень усередині матеріалу та ефективну тривимірну морфологію полімерної матриці.

Заява про використання генеративного ШІ та технологій на основі ШІ в процесі написання тексту статті.

Під час написання цього матеріалу автори використовували ChatGPT для пошуку та аналізу публікацій за напрямком дослідження. Після використання цього сервісу автори переглянули та відредагували зміст і взяли на себе повну відповідальність за зміст публікації.

Список використаних джерел

1. Brückner K., Odenwald S., Schwanitz S., Heidenfelder J., Milani T. (2010). Polyurethane-foam midsoles in running shoes – Impact energy and damping. *Procedia Engineering*, 2, 2789–2793. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.04.067>.

2. Maiti M., Jasra R. V., Kusum S. K., Chaki T. K. (2012). Microcellular foam from ethylene vinyl acetate/polybutadiene rubber (EVA/BR) based thermoplastic elastomers for footwear applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 10607–10612. <https://doi.org/10.1021/ie300396m>.
3. Wang L., Hong Y., Li J. X. (2012). Durability of running shoes with ethylene vinyl acetate or polyurethane midsoles. *Journal of Sports Sciences*, 30, 1787–1792. <https://doi.org/10.1080/02640414.2012.723819>.
4. Shariatmadari, M. R., English, R., Rothwell, G. (2012). Effects of temperature on the material characteristics of midsole and insole footwear foams subject to quasi-static compressive and shear force loading. *Materials and Design*, 37, 543–559.
5. Paukkunen J. (2012). *Foaming of thermoplastic elastomers. Master of Science Thesis*. Tampere University of Technology. Tampere.
6. Krasnov, K. V., Chalaya, N. M., Osipchik, V. S. (2018). The modification of blend composites based on thermoplastic elastomers. *Int Polym Sci Technol.*, 43(9), 43–6.
7. Batistini, A., & Perozzi, G. (2009). *Thermoplastic compositions for footwear with no marking characteristics* (WO 2009/071549 A1). World Intellectual Property Organization.
8. Zhang Z. X., Dai X. R., Zou L., Wen S. B., Sinha T. K., Li H. (2019). A developed, eco-friendly, and flexible thermoplastic elastomeric foam from SEBS for footwear application. *EXPRESS Polymer Letters*, 13(11), 948–958. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.83>.
9. Whelan, D. (2017). Thermoplastic elastomers. In *Brydson's plastics materials* (pp. 653–703). Elsevier.
10. Medienta-Garcia M.B., Paramo-Garcia U., Diaz-Zavala N.P., Robledo-Muniz J.G., Rivera-Armenta J.L. (2013). Thermal morphological evaluation of linear and radial SEBS-polypropylene blends. *Polímeros*, 23(5), 597-603.
11. Tigemann H.M., Tomacheski D., Celso F., Ribeiro V.F., Nachtigall S-M.B. (2013). Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition. *Polym. Test.*, 32, 1373-1379.
12. Awasthi P., Aiswarya S., Banerjee S.-S. (2023). Thermoplastic Elastomeric Foams: Challenges, Opportunities and New Approaches. *Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams*, 1(5), 91-119. <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1439.ch005>.
13. Haowang, F. (2018). *TPE (thermoplastic elastomer) foamed master batch and preparation method thereof* (CN105694484A). Material Technology Co. Ltd.
14. Jin F.-L., Zhao M., Park M., Park S.-J. (2019). Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers*, 11(6), 953. <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.
15. Cooper A. I. (2003). Porous materials and supercritical fluids. *Advanced Materials*, 15, 1049–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200300380>.
16. Primel A., Férec J., Ausias G., Tirel Y., Veillé J-M., Grohens Y. (2017). Solubility and interfacial tension of thermoplastic polyurethane melt in supercritical carbon dioxide and nitrogen. *The Journal of Supercritical Fluids*, 122, 52–57.
17. Kiroğlu C., Kızılcın N. (2021). Production and characterization of thermoplastic elastomer foams based on the styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) rubber and thermoplastic material. *Open Chemistry*, 19, 929–937. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0084>.
18. Baek, K. H., Jung, B. J., & Ju, J. K. (2013). *Thermally-expandable microspheres having good foaming characteristics and uniform microsphere diameter and methods of preparing the same* (EP2327475A2). European Patent Office.
19. Versatile Expandable Microspheres China. (n.d.). *NJCHM*. https://www.njchm.com/versatile-expandable-microspheres-china.html?utm_source=chatgpt.com.
20. Zhang J., Yan T., Zhang H., Fang Y., Huang Y., Tang J., He M. (2022). Thermally expandable microspheres with excellent high-temperature expansion property. *Express Polymer Letters*, 16(7), 760–771. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.55>.

References

1. Brückner K., Odenwald S., Schwanitz S., Heidenfelder J., Milani T. (2010). Polyurethane-foam midsoles in running shoes – Impact energy and damping. *Procedia Engineering*, 2, 2789–2793. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.04.067>.

2. Maiti M., Jasra R. V., Kusum S. K., Chaki T. K. (2012). Microcellular foam from ethylene vinyl acetate/polybutadiene rubber (EVA/BR) based thermoplastic elastomers for footwear applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 10607–10612. <https://doi.org/10.1021/ie300396m>.
3. Wang L., Hong Y., Li J. X. (2012). Durability of running shoes with ethylene vinyl acetate or polyurethane midsoles. *Journal of Sports Sciences*, 30, 1787–1792. <https://doi.org/10.1080/02640414.2012.723819>.
4. Shariatmadari, M. R., English, R., Rothwell, G. (2012). Effects of temperature on the material characteristics of midsole and insole footwear foams subject to quasi-static compressive and shear force loading. *Materials and Design*, 37, 543–559.
5. Paukkunen J. (2012). *Foaming of thermoplastic elastomers. Master of Science Thesis*. Tampere University of Technology. Tampere.
6. Krasnov, K. V., Chalaya, N. M., Osipchik, V. S. (2018). The modification of blend composites based on thermoplastic elastomers. *Int Polym Sci Technol.*, 43(9), 43–6.
7. Batistini, A., & Perozzi, G. (2009). *Thermoplastic compositions for footwear with no marking characteristics* (WO 2009/071549 A1). World Intellectual Property Organization.
8. Zhang Z. X., Dai X. R., Zou L., Wen S. B., Sinha T. K., Li H. (2019). A developed, eco-friendly, and flexible thermoplastic elastomeric foam from SEBS for footwear application. *eXPRESS Polymer Letters*, 13(11), 948–958. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2019.83>.
9. Whelan, D. (2017). Thermoplastic elastomers. In *Brydson's plastics materials* (pp. 653–703). Elsevier.
10. Medienta-Garcia M.B., Paramo-Garcia U., Díaz-Zavala N.P., Robledo-Muniz J.G., Rivera-Armenta J.L. (2013). Thermal morphological evaluation of linear and radial SEBS-polypropylene blends. *Polímeros*, 23(5), 597-603.
11. Tigemann H.M., Tomacheski D., Celso F., Ribeiro V.F., Nachtigall S-M.B. (2013). Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition. *Polym. Test.*, 32, 1373-1379.
12. Awasthi P., Aiswarya S., Banerjee S.-S. (2023). Thermoplastic Elastomeric Foams: Challenges, Opportunities and New Approaches. *Polymeric Foams: Fundamentals and Types of Foams*, 1(5), 91-119. <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1439.ch005>.
13. Haowang, F. (2018). *TPE (thermoplastic elastomer) foamed master batch and preparation method thereof* (CN105694484A). Material Technology Co. Ltd.
14. Jin F.-L., Zhao M., Park S.-J. (2019). Recent Trends of Foaming in Polymer Processing: A Review. *Polymers*, 11(6), 953. <https://doi.org/10.3390/polym11060953>.
15. Cooper A. I. (2003). Porous materials and supercritical fluids. *Advanced Materials*, 15, 1049–1059. <https://doi.org/10.1002/adma.200300380>.
16. Primel A., Férec J., Ausias G., Tirel Y., Veillé J-M., Grohens Y. (2017). Solubility and interfacial tension of thermoplastic polyurethane melt in supercritical carbon dioxide and nitrogen. *The Journal of Supercritical Fluids*, 122, 52–57.
17. Kiroğlu C., Kızılcın N. (2021). Production and characterization of thermoplastic elastomer foams based on the styrene–ethylene–butylene–styrene (SEBS) rubber and thermoplastic material. *Open Chemistry*, 19, 929–937. <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0084>.
18. Baek, K. H., Jung, B. J., & Ju, J. K. (2013). *Thermally-expandable microspheres having good foaming characteristics and uniform microsphere diameter and methods of preparing the same* (EP2327475A2). European Patent Office.
19. Versatile Expandable Microspheres China. (n.d.). *NJCHM*. https://www.njchm.com/versatile-expandable-microspheres-china.html?utm_source=chatgpt.com.
20. Zhang J., Yan T., Zhang H., Fang Y., Huang Y., Tang J., He M. (2022). Thermally expandable microspheres with excellent high-temperature expansion property. *Express Polymer Letters*, 16(7), 760–771. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.55>.

Дата першого надходження статті до видання: 15.02.2026
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 08.03.2026

Tetyana Rymar¹, Serhiy Voytiuk²

¹ doctor of technical sciences, professor, professor of the Department of Chemical Engineering and Ecology
Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (Kyiv, Ukraine)

E-mail: rymartatyana1975@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0001-9724-8640>

Scopus Author ID: 6508270257

² Graduate Student of the Department of Chemical Engineering and Ecology
Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (Kyiv, Ukraine)

E-mail: serhii.voytyuk@tana.ua

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF THERMAL EXPANDABLE MICROSPHERES ON THE PROPERTIES OF THERMOELASTOPLASTS BASED ON STYRENE-BUTADIENE-STYRENE RUBBER

The development of the footwear industry, increasing requirements for ergonomics, durability, environmental friendliness and manufacturability of materials make the improvement of compositions for the manufacture of shoe soles an urgent task. Soles made of thermoplastic elastomers (TPE) bend easily, quickly restore their original shape and do not limit the natural biomechanics of the foot. The TPE sole is an integral structure in which the outer layers are formed as monolithic, dense and wear-resistant, while the inner layers have a porous, cellular structure. This structure provides an optimal combination of strength, shock absorption and reduced weight. One of the most effective and technologically convenient ways to create a light, elastic and stable porous structure is the foaming of TPE using thermally expandable microspheres. The work investigated the effect of thermally expandable microspheres on the main properties of styrene-butadiene-styrene compounds intended for the manufacture of shoe soles. It was found that the introduction of thermally expandable microspheres into SBS compounds introduces a gas phase, which has a significantly lower modulus and density, creates a porous, light structure, reduces the continuity of the polymer matrix, and weakens intermolecular interactions due to a decrease in the contact area between macromolecules. Such structural changes cause a decrease in the density, melt fluidity, hardness, abrasiveness and elastic modulus of the SBS compound. Due to the controlled expansion degree of the microspheres, it is possible to purposefully influence the macromolecular organization of the SBS compound, the redistribution of stresses within the material, and the effective three-dimensional morphology of the polymer matrix. These compounds can be effectively used in the production of shoe soles with increased shock-absorbing properties and wear resistance.

Keywords: thermoplastic elastomer; styrene-butadiene-styrene compound; shoe sole; foaming; microspheres; properties.
Fig.: 1. Table: 1. References: 20.