

**Мета дослідження** – підвищення міцності склеювання поліхлоропренових клеїв для виробництва взуття. Основними компонентами поліхлоропренової клейової композиції є наїрит НТ, бензин БР1 або БР2, етилацетат марки А, лейконат. Додавання 5 % лейконату та опромінення НВЧ-енергією підвищує міцність склеювання на 59 %. Модифікована клейова композиція може бути рекомендована для виготовлення спеціального взуття

**Ключові слова:** поліхлоропрен, клейова композиція, лейконат, НВЧ-енергія, міцність склеювання, етилацетат, затверджувач, адгезія

**Цель исследования** – повышение прочности склеивания полихлоропреновых клеев для производства обуви. Основными компонентами полихлоропреновой клеевой композиции являются наирит НТ, бензин БР1 или БР2, этилацетат марки А, лейконат. Добавление 5 % лейконата и облучение СВЧ-энергией повышает прочность склеивания на 59 %. Модифицированная клеевая композиция может быть рекомендована для производства специальной обуви

**Ключевые слова:** полихлоропрен, клеевая композиция, лейконат, СВЧ-энергия, прочность склеивания, этилацетат, отвердитель, адгезия

## АНАЛІЗ ВПЛИВУ ЗАТВЕРДЖУВАЧА ЛЕЙКОНАТУ ТА НВЧ- ЕНЕРГІЇ НА МІЦНІСТЬ КЛЕЙОВОГО ШВА

**О. Г. Медвідь**

Аспірант\*

E-mail: lesyamedvid@gmail.com

**В. В. Олійникова**

Кандидат технічних наук, професор\*

E-mail: lesyamedvid@gmail.com

**Л. Т. Свістунова**

Кандидат технічних наук, професор\*

E-mail: lesyamedvid@gmail.com

\*Кафедра конструювання та

технології виробів зі шкіри

Київський національний

університет технологій та дизайну

вул. Немировича-Данченко, 2,

м. Київ, Україна, 01011

### 1. Вступ

Однією з умов розвитку легкої промисловості є створення високопродуктивних та економічно ефективних технологічних процесів виробництва конкурентоспроможної продукції.

Розширення асортименту спеціального взуття та підвищення функціональних і експлуатаційних вимог до нього потребує пошуку нових технологічних рішень, оптимізації існуючих взуттєвих клеїв та створення нових технологічних процесів склеювання деталей взуття.

Найбільш поширеними дефектами у взутті є порив строчок заготовки і місцеве відклеювання підшов, особливо при використанні клеїв на основі поліхлоропрену. Тому актуальним завданням є пошук вдосконалених хімічних способів з'єднання деталей верху взуття з низом для підвищення міцності клейових швів.

Дослідження і розробка нових технологічних рішень складання заготовок та взуття з використанням нових модифікованих поліхлоропренових клейових композицій та НВЧ-енергії забезпечує розширення асортименту, зниження собівартості продукції та підвищення якості спеціального взуття. Поставлена мета створити таку клейову композицію, яка б забезпечила підвищення показників міцності склеювання клейового шва.

### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У взуттєвій промисловості є велика кількість сучасних клейових композицій [1, 2]. Аналіз праць

вітчизняних та зарубіжних науковців у взуттєвій галузі показав можливість ефективної оптимізації клейових композицій та регулювання фізико-механічних властивостей клейового шва. Перспективним напрямом дослідження є питання підвищення міцності склеювання існуючими клейовими композиціями, шляхом введення додаткових компонентів клейової системи або додаткової обробки клейового [3, 4]. У взуттєвій промисловості досліджувалося підвищення показників міцності, теплостійкості клейових композицій шляхом модифікації різними наповнювачами та затверджувачами, зокрема цеолітом [5, 6].

Питанням застосування енергії радіохвиль НВЧ у промисловості присвячено багато робіт [7]. До переваг НВЧ – нагрівання відносять високу інтенсивність процесу, об'ємну рівномірність, теплову безінерційність. Можливість здійснення і практичного застосування нових незвичайних видів нагрівання, наприклад вибіркового, рівномірного, надчистого, саморегульованого, відкриває перед НВЧ – енергією нові перспективи застосування. Одним із перспективних напрямків використання НВЧ-енергії є обробка пористих гум, що знайшли широке застосування в промисловості [7]. Недостатня визначеність впливу опромінення НВЧ-енергією на клейовий шов у взутті обумовлюють необхідність проведення досліджень у цьому напрямку. Ґрунтуючись на теоретичних відомостях про НВЧ-енергію щодо ефекту зшивання макромолекул полімерів, доцільно провести дослідження щодо визначення впливу НВЧ-енергії на міцність клейового шва.

### 3. Ціль та задачі дослідження

Метою є дослідження і розробка нових технологічних рішень складання заготовок та взуття з використанням нових модифікованих поліхлоропренових клейових композицій та НВЧ-енергії, що забезпечує розширення асортименту, зниження собівартості продукції та підвищення якості спеціального взуття. Поставлена мета створити таку клейову композицію, яка б забезпечила підвищення показників міцності клейового шва.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- визначити вплив на міцність склеювання зміни рецептури клейової композиції, здійснити оптимізацію її складу;
- встановити зміну міцності кріплення підошов у процесі експлуатації після трьох місяців носіння взуття;
- вивчити вплив НВЧ-енергії на міцність клейового шва.

### 4. Матеріали та методи дослідження впливу НВЧ-енергії та модифікованої клейової композиції на міцність клейового шва у взутті

Клейовий шов у взутті спеціального призначення повинен зберігати початкові показники міцності впродовж усього терміну експлуатації взуття, не виділяти під час твердіння легких продуктів і мати високі фізико-механічні характеристики.

Беручи до уваги фізико-механічні характеристики сучасних натуральних та синтетичних матеріалів, їхні гігієнічні властивості [8] та економічний ефект від використання цих матеріалів, найбільш придатними з усіх точок зору для виготовлення спеціального взуття і досі залишаються шкіри для верху взуття та гуми для низу взуття.

Для приклеювання гумових підошов до верху із натуральної шкіри застосовують зазвичай поліхлоропренові клеї. Саме тому для досліджень у даній роботі було обрано клейові композиції на основі поліхлоропрену.

З метою підвищення фізико-механічних характеристик існуючих клейових композицій та створення нових економічно-ефективних технологічних рішень процесу склеювання деталей верху і підошви, в даній роботі проведено наступні дослідження:

- визначено вплив на міцність склеювання зміни рецептури клейової композиції, здійснено оптимізацію складу;
- встановлено зміну міцності кріплення підошов у процесі експлуатації після трьох місяців носіння взуття;
- вивчено вплив НВЧ - енергії на міцність клейового шва.

За вихідну базову клейову композицію обрано композицію на основі поліхлоропренового каучуку (наїриту НТ), рецептура якої запропонована в [9] і представлена в табл. 1.

Клей виготовляли на лабораторному змішувачі. В'язкість клею – 1,3 сек. за Хетчинсоном, здатність склеювання – 35,9 Н/см при нормі 26 Н/см.

Таблиця 1

Рецептура базової клейової композиції

Компонент	Відсотковий склад
Наїрит НТ	14,2 %
Оксид цинку	1,4 %
Оксид магнію	1,1 %
Каолін модифікований	0,4 %
Дифенілгуанідін (ДФГ)	0,3 %
Сажа лампова (ДГ – 100)	0,3 %
Смола 101 К – фенол формальдегідна	4,2 %
Етилацетат марки А	39,05 %
Бензин БР1 або БР2	39,05 %
Всього	100 %

Проаналізовано вплив НВЧ-енергії на властивості компонентів клейової композиції на основі хлоропренових каучуків та вплив наповнювачів та затверджувачів на властивості клейової композиції. Відомо, що поліхлоропренові клеї мають високу адгезію до багатьох субстратів. Міцність адгезійного зв'язку залежить від сили взаємодій макромолекул з'єднаних матеріалів з адгезивом. Клейова композиція у своєму складі має: каолін, оксид цинку ZnO, оксид магнію MgO, сажу ДГ-100, дифенілгуанідін, смоли, хлор. каучук і т. д.

При опроміненні клейового шва НВЧ-енергією модифікований каолін збільшує швидкість вулканізації, так як і активатор ZnO, в результаті росту поглинання енергії випромінювання. Такі наповнювачі відіграють роль «внутрішніх відображувачів» випромінювання в речовині, що збільшує ефективність використання енергії. Під час дії НВЧ-енергії на сажу виникає можливість змінювати властивості клейової композиції. Клеї стають більш теплостійкими, стійкими до багаторазових деформацій, мають достатньо високі фізико-механічні показники. Поліхлоропрен при дії на нього НВЧ-енергії структурується, відбувається значний ріст модуля, покращуються фізико-механічні властивості матеріалів (адгезиву) на основі поліхлоропрену, особливо теплостійкість і стійкість до впливу агресивного середовища.

Смола збільшує міцність клейових сполук, при застосуванні фенолформальдегідної смоли навіть при температурі 260 °С міцність знаходиться в межах норми, клейові сполуки стійкі при довгостроковій дії вологи. Такі наповнювачі, як модифікований каолін, дифенілгуанідін та сажа лампова ДГ-100 сприяють підвищенню теплостійкості клеїв, знімають внутрішню напругу, що призводить до збільшення міцності клейового з'єднання та ліквідації місцевого відклеювання. Оксид цинку також є наповнювачем, він вводиться для вулканізації клею в процесі утворення клейового шва. Оксид магнію є наповнювачем, який підвищує теплостійкість. При використанні наповнювачів значно зменшується вартість клейової композиції. Важливою характеристикою також є теплопровідність клею. Введення наповнювачів дозволяє зберігати клеї в стабільному стані. Наповнювачі виконують функцію підвищення необхідної в'язкості клею, вони забезпечують необхідну усадку при твердінні. Міцність клейових з'єднань у значній мірі залежить від природи затверджувачів. Затверджувачі мають властивості прискорювачів у клеях, при використанні

затверджувачів клейові композиції хімічно теплостійкі та стійкі до окислення.

Введення затверджувачів сприяє поліпшенню адгезійних і когезійних властивостей клею. Для підвищення міцності клею, в клейову композицію вводили лейконат [10] – 20 %-ий розчин 4,4',4'' – трифенілметантриізоціанату в дихлоретані, який використовується як затверджувач (вулканізуючий агент) для клеїв холодного затвердіння. Додавали лейконат у клей перед його застосуванням, життєздатність такого клею 7–8 год. Хімічна формула лейконату –  $C_{22}H_{13}N_3O_3$ , хімічна формула 4,4',4'' – трифенілметантриізоціанату зображена на рис. 1.

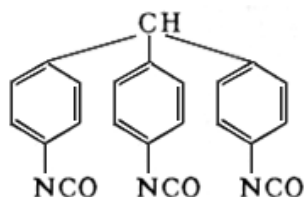


Рис. 1. Хімічна формула 4,4',4'' – трифенілметантриізоціанату

Дослідження проводили згідно ГОСТ 22307-77 [11]. Готували зразки зі шкіри ВРХ хромового методу дублення та гуми довжиною 140 мм, шириною 25 мм, довжиною робочої ділянки 100 мм, по чотири зразки для кожного дослідження. Робочу ділянку зразка ділили на 8 частин. На підготовані зразки наносили по 10 г клею для першого та другого намазування. Дослідження на міцність склеювання проводили на розривній машині РТ 250-2М після витримки зразків впродовж 24 годин при температурі  $20 \pm 2$  °С і після витримки впродовж трьох місяців. Міцність склеювання визначали за формулою:

$$g = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{b}, \quad (1)$$

де  $g$  – міцність склеювання, Н/см;  $P_1 \dots P_n$  – зусилля розшарування зразка на ділянках, Н;  $n$  – кількість ділянок, рівна 8;  $b$  – ширина склеєного зразка, см.

Як експериментальна НВЧ-установка застосовувалася побутова НВЧ-піч, яка являє собою металеву камеру, в якій концентрується високочастотне випромінювання, частотою 2450 МГц. Вона складається з НВЧ-випромінювача – магнетрона, хвилевода, трансформатора, вентилятора та ланцюгів керування.

## 5. Результати досліджень та їх обговорення

При з'єднанні полімерів близької хімічної будови може виникати адгезійний зв'язок у результаті дифузійних процесів на межі розподілу. Врешті решт взаємна дифузія молекулярних ланцюгів полімерів, які контактують, може зумовити зникнення межі розподілу і міцність склеєних полімерів буде визначатися їх когезійною міцністю. Тому високої міцності з'єднання можна досягти при використанні клею на основі полімеру, однорідного за хімічним складом з матеріалами, які склеюються.

Відомо, що поліхлоропренові клеї володіють високою адгезією до багатьох субстратів. Міцність адгезійного зв'язку залежить від сили взаємодії макромолекул з'єднаних матеріалів з адгезивом. Сила міжмолекулярної взаємодії обумовлюється дифузійною ланцюгових молекул або їхніх сегментів, що забезпечує максимально можливе для кожної системи взаємопроникнення макромолекул, яке сприяє збільшенню молекулярного контакту.

Збільшення ступеня зшивання клейової плівки можна визначити за підвищенням її міцності при розтягуванні в міру збільшення вмісту затверджувача в клеї. Оптимальну кількість затверджувача в клейовій композиції встановлювали експериментальним шляхом при введенні 3,5,7 та 9 % лейконату та визначенні швидкості зчеплення клею. При додаванні до клейової системи лейконату в кількості менше 5 %, швидкість зчеплення зменшується на 28–30 %. Це подовжує технологічний процес сушіння клейової плівки, що суттєво знижує продуктивність праці. При додаванні лейконату в кількості більшій 5 %, швидкість зчеплення збільшується на 45–50 %, що нерационально при складанні взуття. Тому, за оптимальне значення кількості затверджувача лейконату в клейовій композиції на основі поліхлоропрену прийнято 5 % від маси готового клею.

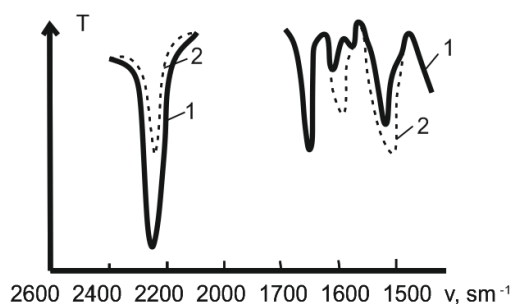


Рис. 2. ІЧ-спектри плівки поліхлоропренової клейової композиції: 1 – без лейконату; 2 – з лейконатом

Введення в клейову композицію 5 % лейконату підвищує міцність склеювання до 49,67 Н/см після витримки впродовж 24 годин, що на 38,3 % вище міцності склеювання без лейконату. Після 3 місяців міцність склеювання зменшується ~ на 3 % і становить 48,24 Н/см.

При введенні затверджувача в розчин клею відбувається, на нашу думку, хімічна взаємодія між поліхлоропреном і NCO-групами лейконату, що підтверджує ІЧ-спектроскопія. Як видно з рисунку 2, в ІЧ-спектрі клейової плівки з лейконатом зменшується відносна інтенсивність смуги  $2277 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідає коливанням NCO-груп лейконату, стають більш інтенсивними, розширюються і зміщуються смуги поліхлоропрену  $1525$  і  $1510 \text{ cm}^{-1}$ .

Окрім того, NCO-групи, які не прореагували з поліхлоропреном, можуть безпосередньо брати участь в утворенні адгезійного зв'язку з поверхнями шкіри або гуми, які склеюються.

Відомо достатньо теорій адгезії, серед яких і дифузійна, які пояснюють зчеплення адгезивної плівки з поверхнею субстрату. Проте жодна з цих теорій не

пояснює впливу НВЧ-енергії на клейовий шов, який з'єднує підшву з верхом взуття.

Навіть тоді, коли адгезія обумовлюється чисто адсорбційними взаємодіями, адгезійна міцність практично ніколи не досягає свого граничного значення, оскільки активні групи молекул адгезиву ніколи не укладаються точно на активні місця субстрату. Однак можна припустити, що зі збільшенням часу або з підвищенням температури контакту укладка молекул буде ставати більш досконалою в результаті поверхневої дифузії окремих сегментів макромолекул. Також збільшення щільності укладання молекул можливе через підвищення їхньої рухливості. Внаслідок цього міцність адгезійного з'єднання буде зростати.

Відповідно до дифузійної теорії міцність адгезійного з'єднання обумовлена звичайними молекулярними силами, які діють між взаємно переплетеними макромолекулами. НВЧ-опромінення полімерних матеріалів призводить до структурування їхньої будови. Енергія частинок первинного випромінювання промислових прискорювачів у десятки тисяч разів перевищує енергію, необхідну для акту іонізації, тобто збудження одного хімічного зв'язку. При проходженні в речовині первинні частинки передають енергію численним молекулам, викликаючи збудження та іонізацію. Збуджені молекули, тобто такі, які володіють надлишковою енергією (електронною, коливальною або обертальною), мають передавати її іншим молекулам.

Вторинні радіаційно-хімічні процеси, при яких відбувається перерозподіл первинної поглиненої енергії, і визначають структуру кінцевих продуктів радіаційних перетворень. Це мономолекулярні процеси фрагментації.

Нові активні частинки, які виникають при цьому – вільні радикали і вторинні іони вступають у реакцію, внаслідок чого змінюється молекулярна структура матеріалу і утворюється речовина з новими властивостями. На базі наведених факторів висунуто гіпотезу збільшення зчеплення плівки адгезиву з поверхнею субстрату під впливом НВЧ-енергії.

Міцність клейового з'єднання підвищується до певного рівня мікрохвильової обробки, після чого починає знижуватися. знижуватися (рис. 3). Встановлення впливу опромінення клейового шва НВЧ-енергією на клейову здатність здійснювали різними потужностями: 120, 180, 300, 450, 600, 700 Вт. Оптимальна потужність опромінення НВЧ-енергією клейового шва 450 Вт. Як видно з рис. 3, до певної межі протікає процес зшивання плівки адгезиву з субстратом, відбувається активна взаємодія між молекулами матеріалів на поверхні розподілу та всередині матеріалу (своєрідне «прискорення» дифузійного процесу).

Міцність склеювання після опромінення НВЧ-енергією клейового шва потужністю 450 Вт підвищилася до 49,72 Н/см після витримки впродовж 24 год та 47,88 Н/см після витримки впродовж трьох місяців. Матеріали структуруються і перетворюються на єдину систему зі спільними молекулярними решітками. Така взаємодія і обумовлює підвищення міцності клейового шва на 39 % після витримки впродовж 24 годин та на 38 % після витримки впродовж трьох місяців, завдяки

структуруванню шкіри, перетворивши адгезив із субстратом у єдине ціле.



Рис. 3. Вплив опромінення НВЧ на клейову здатність

Після введення в клейову композицію лейкоплату у кількості 5 % від маси готового клею та опромінення клейового шва НВЧ-енергією міцність склеювання збільшилася на 59 % (склала 57,1Н/см після витримки впродовж 24 годин) та 62 % (склала 57,26 Н/см після витримки впродовж 3 місяців).

Порівняльна характеристика впливу лейкоплату (5 %) в поліхлоропреновій клейовій композиції та опромінення клейового шва НВЧ-енергією (450 Вт) на міцність склеювання представлена на рис. 4.

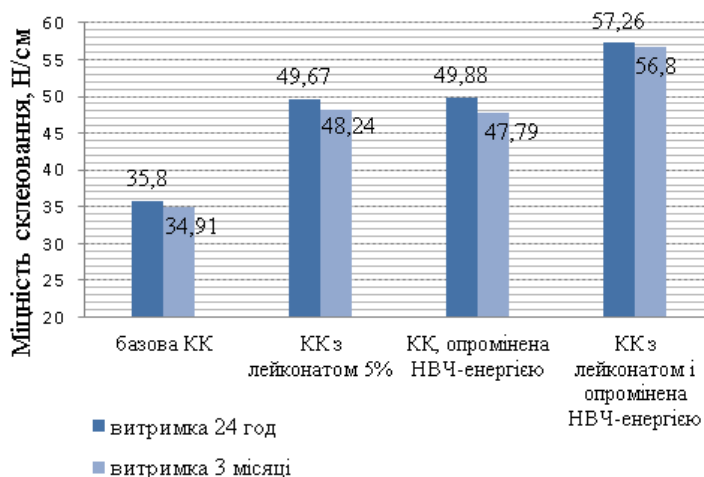


Рис. 4. Вплив введення лейкоплату (5 %) в поліхлоропренову клейову композицію та опромінення клейового шва НВЧ-енергією (450 Вт) на міцність склеювання

Результати дослідження показали, що міцність склеювання перевищила міцність матеріалу – гуми для низу взуття. Характер руйнування когезійний. Це пояснюється утворенням додаткових поперечних зв'язків і зшиванням клейового шару з субстратом. Поліхлоропреновий клей, гума та шкіра є спорідненими матеріалами. Молекули клейової композиції прореагували з молекулами субстратів (у більшості з молекулами гуми) та утворилася єдина просторова сітка між клейовим прошарком та гумою. Завдяки такому перетворенню підвищилася міцність клейового шва.

## 6. Висновки

Таким чином, у даній роботі для підвищення показників міцності клеїв для виготовлення спеціального взуття:

- обґрунтовано необхідність модифікації вітчизняних поліхлоропренових клейових композицій;
- в якості модифікаторів використано затверджувач лейконат та опромінення НВЧ-енергією;
- визначено вплив на міцність склеювання зміни рецептури клейової композиції, здійснено оптимізацію її складу та виконано опромінення НВЧ-енергією. Після введення в клейову композицію лейконату у кількості 5 % від маси готового клею та опромінення

клейового шва НВЧ-енергією міцність склеювання збільшилася на 59 % (склала 57,1 Н/см після витримки впродовж 24 годин) та 62 % (склала 57,26 Н/см після витримки впродовж 3 місяців);

- встановлено зміну міцності кріплення підошов у процесі експлуатації після трьох місяців носіння взуття, міцність кріплення в процесі експлуатації майже не знижується;
- вивчено вплив НВЧ-енергії на міцність клейового шва, опромінення НВЧ-енергією значно підвищує міцність кріплення клейового шва у взутті;
- створену клейову композицію можна рекомендувати для виготовлення спеціального взуття, яке буде витримувати високі механічні навантаження.

## Література

1. Фомченкова, Л. Н. Современные обувные клеи отечественного производства [Текст] / Л. Н. Фомченкова // Кожевенно-обувная промышленность. – 2006. – № 2. – С. 30 – 34.
2. Данилова, Ю. С. Исследование клеевых подошвенных соединений в динамических условиях [Текст] / Ю. С. Данилова, Ю. М. Гвоздев // Кожевенно-обувная промышленность. – 2006. – № 5. – С. 42 – 43.
3. Kozar, O. Deformation characteristics of genuine leather, manufactured using natural minerals [Text] / O. P. Kozar, O. R. Mokrousova, V. P. Konoval. – Programme and abstracts of Baltic Polymer Symposium. – Vilnius University, 2013. – 141 p.
4. Kozar, O. Improvement of Thermal Polyurethane Adhesive Compositions Parameters by Modification with Zeolite [Text] / O. P. Kozar, V. V. Oliynykova, V. P. Konoval // Key Engineering Materials. – 2013. – Vol. 559. – P. 81–85. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.559.81
5. Kozar, O. Eco-friendly technologies of leather manufacturing with using natural minerals montmorillonite and zeolite [Text] / O. Kozar, O. Mokrousova // Technology audit and production reserves. – 2013. – № 6/2(14). – С. 11–15. Available at: <http://journals.urau.ua/tarp/article/view/19499/17168>
6. Kozar, O. Deformation characteristics of leather for shoe upper, filled with natural minerals [Text] / O. Kozar, O. Mokrousova, V. Woznyak // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2014. – Vol. 8, Issue 1. – P. 47–53.
7. Морозов, О. Промышленное применение СВЧ-нагрева [Текст] / О. Морозов, А. Каргин, Г. Савенко, В. Требух, И. Воробьев // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2010. – № 3. – С. 2–6.
8. Стандарт ISO20234:2012 (E) [Текст] / Вимоги до спецодягу та спецвзуття.
9. Патент № 81312 [Текст] / Медвідь О. Г., Олійникова В. В. // Відділ з питань інтелектуальної власності КНУТД. – 25.06.2013.
10. ТУ 6-14-95-85. Клей лейконат. Технические условия. Введ. 01.08.1985 до 01.08.1990 [Текст] / М. Изд-во стандартов, 1985.
11. ГОСТ 22307-77. Клеи обувные. Испытание прочности клеевых соединений на сдвиг и расслаивание. Изм. №1; Введ. 01.07.77 до 01.07.90. Продленное 01.07.91 до 01.07.04 [Текст] / М. Изд-во стандартов, 1976.