

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

С.Л. Фурашова

КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОБУВИ

Курс лекций

для студентов специальности **1-50 02 01**
«Конструирование и технология изделий из кожи»
специализации **1-50 02 01 01 «Технология обуви»**

Витебск

2017

УДК 685.31
ББК 37.255
Ф 95

Рецензент:

кандидат технических наук, доцент кафедры «Конструирование и технология одежды» УО «ВГТУ» Гарская Н. П.

Рекомендовано к опубликованию редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № «_6_» от 23.06. 2016.

Фурашова, С. Л.

Ф 95 Клеевые соединения в технологии обуви : курс лекций / С. Л. Фурашова. – УО «ВГТУ», 2017. – 106 с.

ISBN 978-985-481-468-1

Конспект лекций содержит материал, предусмотренный учебной программой по дисциплине «Технология обуви» для студентов специальности 1-50 02 01 «Конструирование и технология изделий из кожи».

УДК 685.31
ББК 37.255

ISBN 978-985-481-468-1

© УО «ВГТУ», 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ТЕМА 1. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОБУВИ	7
1.1 Этапы развития технологий производства клеев	7
1.2 Классификация обувных клеев	8
1.3 Требования к обувным клеям и клеевым соединениям	10
1.4 Преимущества и недостатки клеевого метода крепления	10
1.5 Общие сведения о клеевом методе крепления	11
1.6 Стадии процесса склеивания	12
ТЕМА 2. СОСТАВ ОБУВНЫХ КЛЕЕВ, ПОКАЗАТЕЛИ СВОЙСТВ КЛЕЕВ И КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ	14
2.1 Основные компоненты обувных клеев	14
2.2 Показатели свойств клеев	16
2.3 Показатели свойств клеевых соединений	18
ТЕМА 3. ПРОЧНОСТЬ ОБУВНЫХ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ	21
3.1 Виды разрушений клеевых соединений	21
3.2 Способы испытания клеевых соединений на прочность	23
ТЕМА 4. ТЕОРИИ АДГЕЗИЙ	27
4.1 Механическая теория склеивания	28
4.2 Адсорбционная теория склеивания (молекулярная)	29
4.3 Электрическая теория адгезии	32
4.4 Химическая теория адгезии	33
4.5 Диффузионная теория адгезии	34
ТЕМА 5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ	35
5.1 Конструктивные факторы	35
5.2 Технологические факторы	36
5.3 Эксплуатационные факторы	39
ТЕМА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КРЕПЛЕНИЯ ПОДОШВЫ	41
ТЕМА 7. ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫЕ КЛЕИ (НАИРИТОВЫЕ)	44
7.1 Область применения, торговые марки полихлоропренового клея	44
7.2 Состав полихлоропреновых клеев	42
7.3 Свойства полихлоропренового клея	47
7.4 Методы приготовления клеев-растворов	49
7.5 Технология применения полихлоропренового клея	51

7.6 Достоинства и недостатки полихлоропреновых клеев	52
7.7 Ассортимент полихлоропреновых клеев	53
7.7.1 Двухкомпонентный полихлоропреновый клей	53
7.7.2 Полихлоропреновые клеи торговой марки «Луч ПХК»	54
ТЕМА 8. ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ КЛЕЙ	59
8.1 Область применения, торговые марки полиуретановых клеев	59
8.2 Состав и свойства полиуретанового клея	59
8.3 Достоинства и недостатки полиуретанового клея	61
8.4 Получение полиуретанового клея	63
8.5 Ассортимент полиуретановых клеев	64
8.6 Технология применения полиуретанового клея	67
ТЕМА 9. КЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТЭРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ (ТЭП)	69
9.1 Область применения, состав и получение клея на основе ТЭП	69
9.2 Технология применения клея на основе ТЭП	70
ТЕМА10. КЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА (РЕЗИНОВЫЙ)	71
10.1 Область применения клея на основе натурального каучука	71
10.2 Состав клея на основе натурального каучука и его свойства	71
10.3 Метод приготовления и методика применения клея на основе натурального каучука	73
10.4 Ассортимент клеев на основе натурального каучука	73
ТЕМА11. ОБУВНЫЕ КЛЕИ ДЛЯ ВСПОМОГАТЕЛЬНОГО И ВТОРОСТЕПЕННОГО СКЛЕИВАНИЯ	74
11.1 Карбоксиметилцеллюлозный клей (КМЦ)	74
11.2 Нитроцеллюлозный клей (клей АГО)	75
11.3 Перхлорвиниловый клей	76
11.4 Каучуко-перхлорвиниловый клей	77
11.5 Декстриновые, декстриново-мучные, казеиновые и мездровые клеи	79
ТЕМА12. ЛАТЕКСНЫЕ КЛЕИ	80
12.1 Достоинства и недостатки латексных клеев	81
12.2 Клеи на основе хлоропренового латекса	81
12.2.1 Состав клея и область его применения	81
12.2.2 Способ получения клея на основе хлоропренового латекса	83
12.2.3 Технология применения клея на основе хлоропренового латекса	84

12.3 Клей на основе бутадиен-стирольного латекса	88
12.4 Поливинилацетатный клей	89
ТЕМА13. ОБУВНЫЕ КЛЕИ-РАСПЛАВЫ	91
13.1 Область применения, ассортимент клеев-расплавов	91
13.2 Достоинства и недостатки клеев-расплавов	92
13.3 Состав клеев-расплавов	93
13.4 Свойства клеев-расплавов	94
13.5 Клеи-расплавы на основе полиамидов	92
13.5.1 Область применения и свойства клеев-расплавов на основе полиамидов	92
13.5.2 Получение полиамидных клеев-расплавов	94
13.5.3 Ассортимент полиамидных клеев-расплавов	95
13.6 Клеи-расплавы на основе полиэфиров	96
13.6.1 Область применения и свойства клеев-расплавов на основе полиэфиров	96
13.6.2 Получение полиэфирных клеев-расплавов. Состав	98
13.6.3 Ассортимент полиэфирных клеев-расплавов	99
13.7 Клеи-расплавы на основе сополимеров этилена и винилацетата ЭВА	99
13.7.1 Область применения и свойства клеев-расплавов на основе сополимеров этилена и винилацетата ЭВА	99
13.7.2 Получение и состав клеев-расплавов на основе сополимеров этилена и винилацетата	101
Список использованных источников	104

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Технология обуви» является основной специальной дисциплиной, обеспечивающей инженерную подготовку специалистов производства изделий из кожи. Дисциплина предусматривает изучение технологии клеевых соединений и ассортимента клеев, используемых при изготовлении обуви.

Курс лекций по технологии обуви составлен в соответствии с учебной программой курса и предназначен для приобретения студентами комплекса знаний о теоретических основах процесса склеивания, составе обувных клеев и показателях свойств клеев и клеевых соединений, теориях адгезии и способах испытания клеевых соединений на прочность.

Рассмотрена область применения, технология использования и торговые марки обувных клеев для ответственного, вспомогательного и второстепенного склеивания.

Полученные при изучении представленного в курсе лекций материала знания позволят студентам получить сведения о сущности процесса склеивания и позволят обоснованно осуществлять выбор клея для конкретных технологических операций и различных обувных материалов с учетом требований к клеевому соединению.

ТЕМА 1. КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОБУВИ

1.1 Этапы развития технологий производства клеев

Клеящие, то есть соединяющие, свойства определенных веществ известны человеку давно и успешно им используются. Первый клей был сделан из естественных природных материалов – смол, битумов, отваров из костей и рыбы. И вплоть до 20 века основой для производства клеев служили натуральные вещества. Однако резкий скачок научных знаний прошлого века спровоцировал прорыв в создании синтетических материалов, в том числе и изготовление клея.

Впервые клеевой метод крепления подошв, с применением *нитроцеллюлозного клея* стал использоваться в начале 20 века. Этот клей получил название АГО от названия итальянской фирмы организовавшей его массовое производство в 1910 году. Этот клей не потерял своего значения и в настоящее время (используется при ремонте обуви для заделки дефектов обуви). Клей не был универсальным, так как невозможно было его использовать для крепления резиновых подошв, кроме этого он образовывал жесткую клеевую пленку и отличался длительностью процесса склеивания. Позднее для склеивания резиновых подошв этим клеем использовалась химическая модификация поверхности (обработка серной кислотой), глубокое взъерашивание, что повышало прочность склеивания.

С 1917 года для соединения деталей из кожи широко стали использовать *казеиновый клей*. Сам по себе казеиновый клей, то есть клей на основе белка молока, был известен с древности. Промышленная революция в мире положила начало масштабному производству казеинового клея.

В 1930 году началось массовое применение *полихлоропреновых клеев (наирит)* в обувной промышленности. Клеи на основе полихлоропреновых каучуков применяются в обувной промышленности до настоящего времени. Ассортимент этих клеев чрезвычайно широк.

Для резиновых подошв ЦНИИКПом в 1934 году был разработан способ приклеивания *гуттаперчевым клеем*. Основой этого клея являлся трансизомер полиизопрена. Клей позволял получать гибкую клеевую пленку и отличался меньшей продолжительностью технологического цикла.

Полиуретаны впервые были получены в Германии в 1937 году О. Байером. Широко стал использоваться полиуретановый клей в СССР в 50–60-е годы. Он оказался очень эффективным для приклеивания полиуретановых

подошв и для кож с повышенным содержанием жира.

В 1963–66 годы. были получены клеи без растворителей на основе термопластических смол (полиамидные, полиэфирные). В настоящее время **клея расплавы** используются на многих технологических операциях при изготовлении обуви.

1.2 Классификация обувных клеев

Классифицируют клея по различным признакам. Один из основных признаков классификации – **природа полимера**. Клея делят на три группы: натуральные, искусственные и синтетические.



Клея животного происхождения: казеиновые, глютиновые (костные, мездровые). Клея растительного происхождения: резиновые (на основе натурального каучука), декстриновые (декстрин – это продукт расщепления крахмала), крахмальные.

Представители искусственных клеев: нитроцеллюлозные и карбоксиметилцеллюлозные (КМЦ).

Группа синтетических клеев очень обширная. На основе эластомеров (каучуков): полихлоропреновые, полиуретановые, на основе термопластических каучуков, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные, на основе термопластических каучуков и др. На основе пластиков и смол: полиамидные, полиэфирные, на основе сополимера этилена с винилацетатом (ЭВА), поливинилацетатные, перхлорвиниловые и др. Синтетические клея наиболее широко используются при производстве обуви.

Следующий признак классификации **по назначению**, т. е. для образования каких соединений они предназначены. По назначению обувные клея делят на следующие группы:

✓ **для ответственного соединения** (крепление низа обуви, затяжка заготовки, крепление каблука). Требуют высокой прочности склеивания, так как прочность обеспечивается только клеевым соединением (не менее 2,4 кН/м). Примером могут служить полиуретановые клея;

✓ *для второстепенного (менее ответственного) соединения* (вклеивание задников и подносков, дублирование межподкладки). Клея должны обладать удовлетворительной прочностью (0,8 – 1,0 кН/м). Примером могут служить латексные клея;

✓ *для вспомогательных соединений*, когда клей используется для временного крепления (при сборке заготовки, перед пристреливанием подошв, предварительное крепление каблука и т. д.). Не требуют высокой прочности склеивания деталей, так как детали должны быть только точно зафиксированы друг относительно друга перед состреливанием. Клеевые пленки клеев для вспомогательного соединения должны быть липкими. Примером может служить резиновый клей.

С точки зрения технологии применения клеев важным признаком клеев является *физическое (фазовое) состояние*, в котором находится клей.

Клея могут находиться в четырех состояниях: клеи-растворы, клеи дисперсии (латексы), клеи-расплавы, сухие.

Клеями-растворами являются адгезионно-активные эластомеры, пластики, смолы, либо их сочетания, растворенные в органических растворителях (реже воде) и содержащие различные добавки, обеспечивающие свойства клеев и клеевых соединений. После нанесения клея-раствора на склеиваемые поверхности растворитель постепенно удаляется из клея и формируется клеевая пленка.

Клеи растворы: полихлоропреновые, полиуретановые, полиизопреновые, полиамидные, казеиновые и др.

Клеи-дисперсии представляют собой коллоидные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы полимера, а дисперсионной средой – вода. После нанесения клея-дисперсии дисперсионная среда отделяется от полимера, формируя клеевую пленку. Клеи-дисперсии: латексные (полихлоропреновые, бутадиенстирольные, поливинилацетатные и др.).

Клеи-расплавы – это адгезионно-активные термопластические полимеры. Клеи получают расплавлением полимера и в расплавленном виде наносят на склеиваемые поверхности. Клеи-расплавы: полиамидные, полиэфирные и др. Выпускаются в виде гранул, прутков.

Сухие клеи могут использоваться в виде лент, порошков, пленок. Это полиакрилатные, полиамидные и др. Хорошо подходят для вспомогательных соединений (клеящие ленты).

1.3 Требования к обувным клеям и клеевым соединениям

Требования к обувным клеям в большой степени зависят от назначения клеевого соединения.

1. Клеевое соединение должно обеспечивать требуемый уровень прочности, надежности и долговечности.

2. Обувные клея должны иметь высокие технологические свойства: вязкость, небольшой период сушки, короткий цикл активации при невысоких температурах, прессование при небольшом давлении, обеспечивать машинное нанесение клеевой пленки.

3. Обувные клея должны обеспечивать получение эластичного клеевого шва.

4. Клеевые швы должны обладать высокой стойкостью к механическим воздействиям (многократный изгиб, растяжение), химическим воздействиям (действие кислот, масел, пота) и атмосферным воздействиям (повышенные и пониженные температуры, влага).

5. Обувные клея должны быть низкой токсичности, невзрывоопасными и непожароопасными.

6. Клея должны состоять из недефицитных и недорогих компонентов.

1.4 Преимущества и недостатки клеевого метода крепления

Более 80 % всей производимой обуви изготавливают клеевым методом крепления низа. Чаще всего используются полихлоропреновые и полиуретановые клея.

Популярность клеевого метода не случайна, он имеет много достоинств:

✓ универсальность, так как подходит для соединения различных материалов верха и низа обуви;

✓ обувь клеевого метода крепления имеет улучшенные эксплуатационные свойства: гибкость, так как клеевые швы обладают высокой эластичностью; низкую массу, за счет применения более тонких материалов; высокую водостойкостью, так как отсутствует нарушения целостности соединяемых материалов; хорошую приформовываемость к стопе;

✓ возможно соединение мягких материалов с малой плотностью и сопротивлением раздиру, соединение которых не возможно механическими способами крепления;

✓ имеет высокую прочность соединения, которая практически не зависит от толщины скрепляемых деталей;

✓ склеивание производится одновременно по всей поверхности (параллельный способ обработки), что обеспечивает высокую производительность труда, при этом затраты на оборудование относительно низкие;

✓ способствует быстрой смене ассортимента продукции в соответствии с требованиями моды. Можно изготавливать обувь с различной формой носочной части, с различными способами соединения с каблуком;

✓ технологии склеивания достаточно просты и в наибольшей степени отвечают требованиям механизации и автоматизации производства, внедрение предварительно обработанных деталей и узлов и формованных деталей низа;

✓ обувь клеевого метода крепления обладает меньшей материалоемкостью и трудоемкостью, по сравнению с другими методами крепления (ниточные);

✓ клеевой шов обладает достаточной надежностью и долговечностью, ремонтоспособностью;

✓ при клеевом методе крепления отсутствует точечное давление, наблюдаемое при сшивании, прибивке гвоздями, что повышает прочность крепления.

Недостатки:

✓ концентрация напряжений на краях соединений, что приводит к нарушению целостности шва;

✓ зависимость прочности клеевых соединений от температуры;

✓ зависимость прочности соединения от правильности выбора клея и технологии склеивания.

Правильно выбирая клей и технологию склеивания в соответствии с конструкцией изделия и механическими свойствами склеиваемых материалов, можно влияние упомянутых недостатков свести к минимуму.

1.5 Общие сведения о клеевом методе крепления

Клеевыми называются такие методы крепления, при которых в качестве крепителя используется клей, а скрепление осуществляется склеиванием.

Клей – вещество, с помощью которого осуществляется склеивание. Клей называют **адгезивом**, а склеиваемый материал – **субстратом**.

Пленки адгезива – пленка клея, полученная на стеклянной поверхности, подложке.

Основной ингредиент клея, который определяет его адгезионные свойства, является пленкообразователем, или клеящим веществом. В основе

склеивания лежит явление, называемое *адгезией*, или прилипанием.

Адгезия – связь между приведенными в контакт разнородными поверхностями (клейм + материал).

Когезия – связь между структурными элементами (атомами, молекулами, ионами) внутри однородного тела. Когезия характеризует прочность самого материала.

Аутогезия – связь, возникающая на границе между приведенными в контакт однородными поверхностями, например между пленками одного и того же клея, нанесенного на две склеиваемые поверхности. Аутогезия является частным случаем адгезии.

Исходя из этой терминологии, различают соответственно следующие механизма разрушения клеевого шва: адгезионный, когезионный, аутогезионный и смешанный.

1.6 Стадии процесса склеивания

Подготовка клеевой композиции в технологическое состояние (подготовка к нанесению)

Необходимо привести клеевую композицию к нужной концентрации (вязкости), чтобы её можно было наносить на склеиваемые поверхности и получать равномерные тонкие пленки (до 0,5 мм). Это выполняется путем растворения или расплавления клеевых композиций.

Подготовка поверхности субстратов

Назначение: обеспечить максимальные силы адгезии данного адгезива (клея) к субстрату. Выполняется путем механической и химической обработки. Механическая обработка приводит к разрыхлению структуры субстрата, что увеличивает площадь соприкосновения, также удаляются трудно склеиваемые листовые пленки. Виды механической обработки: взъерашивание, шлифование, порезирование. Глубина механической обработки до 0,1 мм.

Химическая обработка это протирание растворителями и галогенирование. Назначение: обезжиривание поверхности, повышение химической активности поверхности. После галогенирования необходима сушка в течение одного часа.

Нанесение клея на склеиваемые поверхности. Сушка клеевой пленки

Нанесением клеевой пленки обеспечивается контакт адгезива и субстрата. Намазка может осуществляться с одной стороны субстрата и с двух сторон, а так же однократная и двукратная. Односторонняя намазка осуществляется

только однократно. При первой намазке (осуществляется клеем более низкой концентрации) обеспечивается формирование сил адгезии. При второй намазке (клей более высокой концентрации) осуществляется формирование клеевой пленки и когезионной силы адгезива (клея). На месте контакта адгезива и субстрата возникает адгезия (рисунок 1.1).

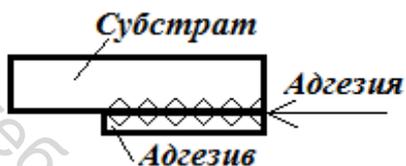


Рисунок 1.1 – Силы адгезии

При сушке клеевой пленки происходит удаление растворителя, что повышает когезию. Около 7 % растворителя остается в клеевой пленке после сушки. Если клеевая пленка пересушена, то необходимо осуществлять её «оживление».

Активация клеевой пленки

Активация повышает аутогезионную способность клея. Может осуществляться двумя способами. Первый – путем воздействия на клеевую пленку высокой температуры, то есть термоактивация. Второй – путем обработки поверхности адгезива тем же клеем, но более низкой концентрации. Чаще используется первый способ.

Технологические параметры при «мягких» режимах: температура 90–130 °С, продолжительность 20–60 с. Интенсивный режим «тепловой удар»: температура 180–250 °С, продолжительность 3–8 с.

Время после активации до начала склеивания не должно превышать 10 с.

Соединение склеиваемых поверхностей. Прессование

При соединении поверхностей происходит возникновение сил аутогезии. Режимы прессования: давление 0,25–0,4 МПа, время прессования: 20–40 с.

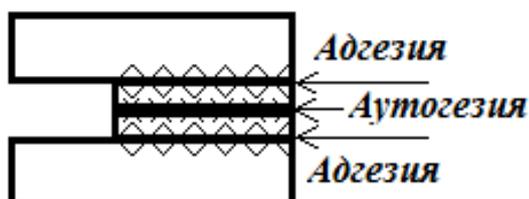


Рисунок 1.2 – Силы аутогезии

Склеиваемые поверхности соединяются через прослойку адгезива. Возникает аутогезия в зоне контакта между пленками адгезива на одном и другом субстратах (рисунок 1.2).

Происходит формирование прочности клеевого соединения.

Технологический выстой

После склеивания необходимо определенное время, в течение которого происходит формирование сил аутогезии и когезии, обеспечивающих прочность клеевого соединения.

ТЕМА 2. СОСТАВ ОБУВНЫХ КЛЕЕВ, ПОКАЗАТЕЛИ СВОЙСТВ КЛЕЕВ И КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1 Основные компоненты обувных клеев

Клей состоит из целого ряда компонентов. Основным компонентом клея является *пленкообразователь*.

Основной пленкообразователь – это адгезионно-активный полимер, обеспечивающий адгезионные и когезионные свойства клея. В качестве основного пленкообразователя применяются синтетические и натуральные каучуки, высокомолекулярные смолы и пластмассы. В составе клеевой пленки содержится обычно 60–70 массовых частей основного пленкообразователя, а в некоторых случаях до 100 мас. ч. Чаще всего от названия основного пленкообразователя происходит название клея. Иногда пленкообразователь может состоять из двух хорошо совмещающихся полимерных компонентов.

Дополнительный пленкообразователь применяется для модифицирования свойств клеевых пленок: повышения адгезии, липкости, эластичности, понижения вязкости, повышения теплостойкости, сокращения времени сушки. Добавляются полимеры, смолы в количестве от 1 до 50 массовых частей. Основной и дополнительный пленкообразователь должны быть совместимы.

Наполнители применяются для повышения когезии клеевой пленки. Могут вводиться для улучшения адгезии к какому-либо субстрату, повышению скорости схватывания, водо- и теплостойкости, стойкости к старению. Это активные наполнители. В клеях для менее ответственного соединения вводятся для уменьшения расхода основного пленкообразователя. Их называют не активными наполнителями.

В качестве наполнителей используются неорганические вещества: оксиды цинка, магния, диоксид кремния (сажа), карбонаты кальция и магния. Наполнитель вводится в составе от 5 до 30 массовых частей.

Пластификаторы применяются для снижения твердости, увеличения эластичности и липкости клеевых пленок. Так, например, в клеях-расплавах основной пленкообразователь образует твердые и хрупкие пленки, поэтому присутствие пластификатора в таких клеях обязательно. В качестве пластификаторов применяют олигомеры и низкомолекулярные полимеры. Для увеличения липкости добавляют канифоль, смолы. Пластификатор вводится в составе до 10 массовых частей.

Стабилизаторы – это вещества, повышающие устойчивость клеевых

пленок к различным воздействиям, ухудшающим их свойства (высокая температура, явление коагуляции, предварительной вулканизации, неоднородности).

Стабилизаторы (антиоксиданты) вносят в клея-расплавы для торможения процессов термоокислительной деструкции, для понижения горючести – антипирены.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – это органические соединения, приводящие к резкому снижению поверхностного натяжения на поверхности раздела двух фаз – адгезива и субстрата. Вводя даже самое малое количество (доли процента) **ПАВ**, можно существенно увеличить смачивающую способность клея по отношению к твердому субстрату, так как клей будет глубоко проникать в субстрат и тем самым увеличивать область межфазовой границы и адгезию. Перед введением наполнителей их также обрабатывают **ПАВ**, что усиливает их взаимодействие с пленкообразователем и таким образом увеличивает адгезию клеевых пленок, однородность клея.

В качестве **структурирующих добавок и ускорителей структурирования** используют реакционно-способные активные вещества. Они образуют химические связи между адгезивом и субстратом, за счет наличия реакционных групп ($-N=C=O$). Такие соединения вредны по отношению к окружающей среде, поэтому их промышленное применение допускается лишь после тщательной токсикологической проверки. Ассортимент веществ, отличающихся повышенной реакционной способностью и допущенных к применению в промышленности изделий из кожи, не слишком широк.

Наиболее эффективными структурирующими добавками для обувных клеев-растворов на основе полихлоропреновых или полиуретановых каучуков являются соединения ряда изоцианатов, трихлорид железа ($FeCl_3$), тиурам, амины.

В резиновый клей в качестве структурирующей добавки вводят серу.

Растворители растворяют пленкообразователь и должны быть химически инертными по отношению к пленкообразователю и другим компонентам клея.

Пленкообразователь и растворитель должны быть совместимы. Для сильнополярных пленкообразователей используют сильнополярные растворители. Примером **полярных растворителей** является ацетон, будилацетат, этилацетат, спирт, вода.

Неполярные растворители хорошо растворяют неполярные или слабополярные пленкообразователи. Неполярные растворители: бензин, керосин, бензол.

Растворитель должен иметь определенную скорость испарения. Быстро испаряемые растворители затрудняют получение однородной пленки, медленно испаряемые приводят к длительному времени сушки. Для регулирования скорости испарения используют смесь растворителей. Смесь растворителей используется так же в случае, если применяется несколько пленкообразователей, а также для снижения стоимости клеев.

2.2 Показатели свойств клеев

Показатели, характеризующие свойства клеев в основном относятся к специфическим показателям, так как определяются для клеев определенного типа.

Такие показатели как концентрация и вязкость, определяются для клеев растворов и дисперсий, агрегативная стабильность для клеев дисперсий, температура плавления, термостабильность, индекс расплава и хрупкость пленок для клеев расплавов.

Вязкость клея (В) — показатель характеризующий способность отдельных слоев клея перемещаться друг относительно друга, растекаться по поверхности субстрата и проникать внутрь его.

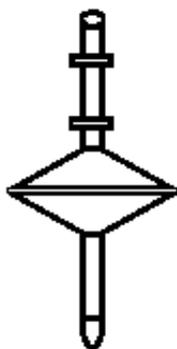


Рисунок 2.1 – Вискозиметр Хетчинсона

В обувной промышленности распространение получил метод определения вязкости в условных единицах с помощью вискозиметра Хетчинсона. Вязкость определяется по скорости погружения поплавкового прибора (рисунок 2.1) определенных размеров и массы в клей при комнатной температуре. Метод не отличается высокой точностью, но удобен в промышленных условиях.

$V = 0,8 \div 6$ с, в зависимости от вида клея и назначения.

Более точным является определение вязкости в условных единицах с помощью вискозиметра типа воронки по времени истечения определенной порции клея через отверстие известных размеров при определенной температуре.

Для определения вязкости клеевых композиций применяются вискозиметры ВЗ – 1, ВЗ – 4. Вискозиметр ВЗ – 1 для определения условной вязкости в пределах 10–150 с. представляет собой металлический резервуар, переходящий внизу в полый конус со съемным соплом диаметром 2,5 или 5,4

мм. Резервуар устанавливают в ванну с водой, доводя ее температуру до 20 °С. Затем в вискозиметр наливают клей, доводят его температуру до 20°С, вынимают стержень, закрывающий сопло, и определяют время истечения 50 мл клея, что характеризует условную вязкость клея.

Вискозиметр ВЗ – 4 имеет сопло диаметром 4 мм. Перед заливкой клея сопло закрывают пальцем или шариковым клапаном и определяют условную вязкость по времени истечения 50 мл клея. Прибор ВЗ – 4 предназначен для измерений вязкости в пределах 20–150 с.

Вязкость, определяемая при помощи воронки НИИЛК, характеризуется временем, в течение которого из воронки вытекает 100 см³ клея.

Вязкость также определяют как отношение времени истечения клея (τ_k) к времени истечения растворителя (τ_p) и вычисляют по формуле: $B = \tau_k / \tau_p$.

Концентрацию клеев (K_u) определяют обычно по содержанию сухого остатка. Определяется путем высушивания образца клея определенной массы.

$$K_u = \frac{g_o - g_1}{g_o} * 100, \quad (2.1)$$

где g_o – общая масса клея; g_1 – масса сухих веществ.

Концентрация обувных клеев колеблется от 3 % до 30 %.

Агрегативная стабильность (жизнеспособность) – это способность клея сохранять свои свойства (однородность, клеящую способность) в течение определенного времени. Агрегативная стабильность для клеев находится в пределах от 4 часов до 2 недель. Минимальное время стабильности имеют клея содержащие отвердитель. Жизнеспособность полиуретанового клея с отвердителем составляет 4–6 часов, наиритового клея – 2 недели, латексного – 3 недели при помешивании, клея расплава – 1 год.

Показатель для клеев растворов определяется визуально по появлению границы раздела (вверху растворитель, снизу – клеящее вещество), путем определения вязкости, потери цвета, потери однородности.

Температура плавления ($T_{пл}$) определяется для клеев расплавов. Характеризует температуру, при которой клей переходит из твердого состояния в жидкое, т. е. в вязкотекучее. Для обувных клеев расплавов $T_{пл} = 80–230$ °С.

Предел термостабильности характеризует температуру термодеструкции или температуру разложения клея. Численно выражает максимальную температуру, при которой клей сохраняет стабильную структуру и химическое строение клеящего вещества.

Температура переработки определяется для клеев расплавов.

Характеризует температуру, при которой данная клеевая композиция имеет оптимальные свойства для образования клеевых соединений.

Индекс расплава – показатель, характеризующий текучесть клея расплава. Соответствует показателю вязкости для клеев – растворов.

Определяется как количество клея в граммах, проходящее через стандартное сопло в течение 10 минут при температуре 190 °С. Выражается в г/10 мин. Определяется на пластометре, диаметр сопла равен 2 мм.

Хрупкость пленок – показатель, определяемый для клеев расплавов, обычно оценивается косвенным путем, по твердости. Характеристикой хрупкости является глубина внедрения конусообразного индентора в единицу времени, например за 1 мин.

2.3 Показатели свойств клеевых соединений

Показатели, характеризующие свойства клеевых соединений в основном относятся к универсальным, так как могут использоваться для всех клеевых соединений, независимо от применяемого клея. Для клеевых соединений определяются следующие показатели: прочность (клеящая способность), теплостойкость, скорость схватывания, время открытой выдержки, сопротивление утомлению, сопротивление ползучести (хладотекучесть), стойкость к механическим и циклическим воздействиям, бензо-, масло-, жиро- и водостойкость, стойкость к химически агрессивным средам, морозостойкость.

Прочность клеевого соединения определяется при различном характере деформирования: отрыв при одноосном растяжении, сдвиг при одноосном и двухосном растяжении, отслаивание, расслаивание при одноосном растяжении, сдвиг при сжатии. Кроме того известны способы определения прочности клеевых соединений при кручении.

Испытания осуществляют при постоянной скорости растяжения, при постоянной скорости нарастания нагрузки и при постоянной нагрузке.

Прочность клеевого соединения характеризуют следующими показателями: **удельная разрывная нагрузка, долговечность, удельная работа разрушения.**

При нагружении клеевых соединений мягких материалов, напряжения, возникающие в клеевом шве, распределяются неравномерно. Разрушение клеевого соединения происходит не мгновенно, а постепенно, и в процессе разрушения происходит уменьшение площади клеевого соединения. В связи с этими особенностями разрушения клеевых швов показатели прочности

характеризуют удельными показателями.

Удельную разрывную нагрузку (g) определяют как разрушающую нагрузку (P), деленную на площадь клеевого соединения (F), или на длину клеевого шва (b).

$$g = \frac{P}{b}; \quad g = \frac{P}{F} \quad (\text{Н/см; Н/см}^2) \quad (2.2)$$

Норма прочности при расслаивании для ответственного клеевого соединения $g \geq 25$ Н/см.

Долговечность определяется по времени, в течение которого клеевое соединение без разрушения выдерживает заданную нагрузку при заданной температуре. Испытания на долговечность могут проводиться при температуре, возрастающей во времени, кроме того, может определяться предельная температура, которую образец выдерживает при заданной нагрузке, так называемая температура потери устойчивости.

При испытании на отслаивание и расслаивание в качестве характеристик прочности могут дополнительно определяться удельная работа разрушения (W), и удельная обратная скорость разрушения (ν^{-1}).

$$W = \frac{1}{b} \int_0^l P dl, \quad (2.3)$$

где b – ширина клеевого шва (м); l – длина клеевого соединения (м); P – разрушающая нагрузка (Н).

$$\nu^{-1} = \frac{t}{l}. \quad (2.4)$$

Размерность удельной обратной скорости разрушения – время, приведенное к единице длины.

Время открытой выдержки – это максимально возможное время выдержки клеевой пленки на склеиваемой поверхности с момента нанесения клея до склеивания под давлением, которое обеспечивает прочность клеевых соединений не ниже нормативной.

Время открытой выдержки может составлять от нескольких секунд до нескольких суток. Время открытой выдержки для клеев-растворов, а также латексов на основе полихлоропренов без активных структурирующих добавок может достигать несколько суток и более.

Скорость схватывания – это время, в течение которого при склеивании необходимо выдерживать клеевое соединение под давлением (прессовать),

чтобы обеспечить прочность не ниже нормативной. Иными словами, скорость схватывания выражается временем, которое соответствует некоторому нормативному значению прочности, определенному непосредственно после склеивания (например, через 1 мин). Определяется путем склеивания образцов и их отрыва через определенное время.

Хладотекучесть клеевой пленки адгезива (сопротивление ползучести) определяется при нагрузках близких к разрушению (0,75 от разрушающей нагрузки). Ставится опыт на ползучесть клеевой пленки (изменение деформации под действием постоянной нагрузки). Например, при клеевой затяжке обуви стойкость клея-расплава к хладотекучести считается удовлетворительной, если клеевое соединение без смещения выдерживает удельную нагрузку 0,7 МПа в течение 24 ч.

Теплостойкость (термостойкость) определяется по степени снижения прочности клеевых соединений в результате тепловой обработки (например, выдержки в термостате в течение 1–3 ч. при температуре 50 °С.).

Более широкое представление о теплостойкости дает метод определения температурной зависимости прочности или испытание на долговечность под нагрузкой при повышенных температурах. Однако эти методы трудоемки и требуют специальной аппаратуры.

Теплостойкость (K) оценивается сравнением прочности при нормальной температуре и повышенной.

$$K = \frac{g'}{g}, \quad (2.5)$$

где K – коэффициент теплостойкости; g' – прочность клеевого соединения после теплового воздействия; g – прочность клеевого соединения при нормальной температуре.

Коэффициент термостойкости должен быть равен или больше 0,75 ($K \geq 0,75$). Показатель термостойкости не стандартизирован. При этом g' должна быть менее нормативной величины 25 Н/см ($g' \geq 25$ Н/см).

Водостойкость определяется путем выдержки клеевого соединения в течение 2 суток в дистиллированной воде. Клеевое соединение не должно изменять своих свойств, ослаблять прочность. Под воздействием воды в клеевых соединениях возможно протекание химических реакций: гидролиз, растворение.

Стойкость к циклическим воздействиям определяется как прочность клеевого соединения после циклического нагружения (изгиб) к прочности до

воздействия. Количество циклов 10–70 тысяч циклов, или до разрушения. Рассчитывается коэффициент динамической усталости (K_y)

$$K_y = \frac{g''}{g} \geq 0,75, \quad (2.6)$$

где g'' – прочность клеевого соединения после циклического воздействия; g – прочность клеевого соединения до воздействия.

Показатель g'' должен быть не менее нормативной величины 25 Н/см.

Морозостойкость определяется как устойчивость клеевого соединения к воздействию низких температур. Выбирается два уровня низкой температуры – 20 °С и –40 °С. Коэффициент морозостойкости определяется аналогичным выше способом.

Кроме этого для клеевых соединений определяется стойкость к агрессивным средам (кислоты, бензин, щелочь). Метод определения заключается в кратковременном воздействии.

ТЕМА 3. ПРОЧНОСТЬ ОБУВНЫХ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

3.1 Виды разрушений клеевых соединений

При разрушении клеевых соединений могут быть следующие типы разрушений: адгезионное, когезионное (по материалу и по клеевой пленке), аутогезионное и смешанное (рисунок 3.1).

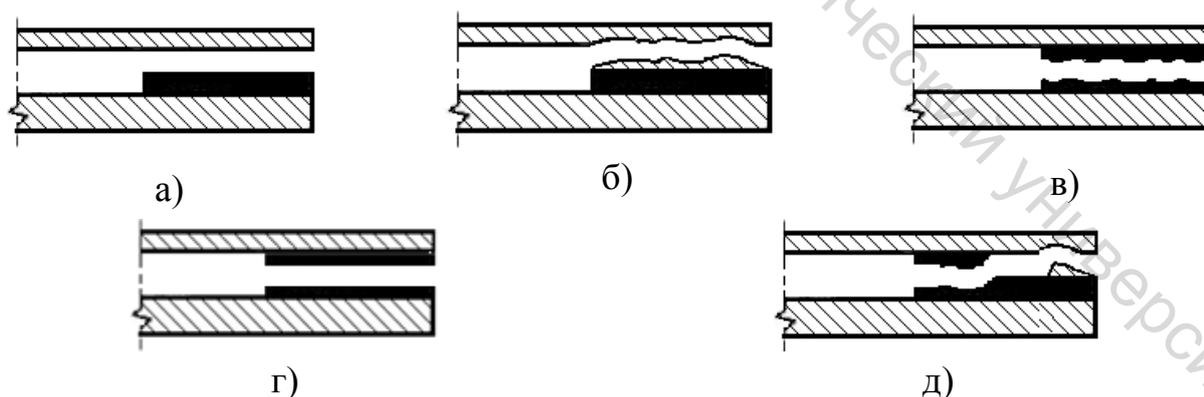


Рисунок 3.1 – Схемы разрушений клеевого соединения: а – адгезионное; б – когезионное по материалу; в – когезионное по клеевой пленке; г – аутогезионное; д – смешанное

Прочность клеевых соединений зависит от всех трех факторов (адгезия, когезия, аутогезия) и от соотношения их по величине.

Адгезионное разрушение может происходить по межфазной границе верха и клеевой пленки, или низа и клеевой пленки.

Причины адгезионного разрушения:

- ✓ не качественная обработка поверхности субстрата (механическая, химическая);
- ✓ не осуществлено обеспыливание поверхности субстрата;
- ✓ загрязнена поверхность материала низа или верха;
- ✓ нарушена технология нанесения адгезива при выполнении первой намазки;
- ✓ нарушена рецептура адгезива;
- ✓ недостаточное количество клея;
- ✓ невыдержанные режимы сушки клеевой пленки.

Причины когезионного разрушения (по адгезиву):

- ✓ некачественное нанесение клеевой пленки в первую очередь при второй намазке (толщина, неравномерность);
- ✓ нарушения режима сушки;
- ✓ некачественный клей;
- ✓ большое давление при прессовании;
- ✓ недостаточное время прессования;
- ✓ слишком высокая температура активации клеевых пленок.

Причины когезионного разрушения (по субстрату):

- ✓ низкое качество субстрата (низкая прочность, рыхлость структуры);
- ✓ нарушения в технологии обработки субстрата;
- ✓ негативное влияние растворителя или других ингредиентов клея на субстрат.

Причины аутогезионного разрушения:

- ✓ нарушения в технологии термоактивации клеевой пленки;
- ✓ недостаточное давление и время прессования;
- ✓ увеличено время между термоактивацией и прессованием;
- ✓ загрязнения поверхности клеевых пленок;
- ✓ конструктивные недостатки пресс-подушек.

Для ответственных соединений при испытании высокую прочность клеевого соединения характеризует когезионное разрушение по субстрату, смешанное разрушение по субстрату и адгезиву. Менее ответственные соединения могут иметь различные типы разрушений.

3.2 Способы испытания клеевых соединений на прочность

Прочность клеевого соединения определяется по ГОСТ 28966.1-91 «Клеи полимерные. Метод определения прочности при расслаивании».

Метод заключается в определении нагрузки, разрушающей клеевое соединение, путем измерения усилий, вызывающих расслаивание склеенных между собой материалов и приведенных к линейным размерам клеевого шва. При расслаивании усилие действует перпендикулярно к продольной оси плоскости клеевого шва.

На подготовленные поверхности материала наносят клей. Подготовку поверхности к склеиванию, количество полимерного клея, наносимого на поверхности подложки, продолжительность хранения, способ нанесения, условия сушки устанавливают в соответствии с нормативно-технической документации на полимерный клей.

Склеенный образец после формирования клеевого шва выдерживают при температуре $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ в течение 24 ч или в условиях, указанных в нормативно-технической документации на полимерный клей. Испытание на расслаивание проводят на разрывных машинах при скорости передвижения подвижного захвата 100 мм/мин (рисунок 3.2). При испытании образцов из разнородных материалов образец с большим модулем упругости зажимают в неподвижном захвате разрывной машины, а образец с меньшим модулем упругости – в подвижном захвате.

Ширина образцов – 25 мм. При проведении испытания осуществляют запись диаграммы разрушения (рисунок 3.3) и регистрируют характер разрушения (адгезия, когезия, аутогезия).

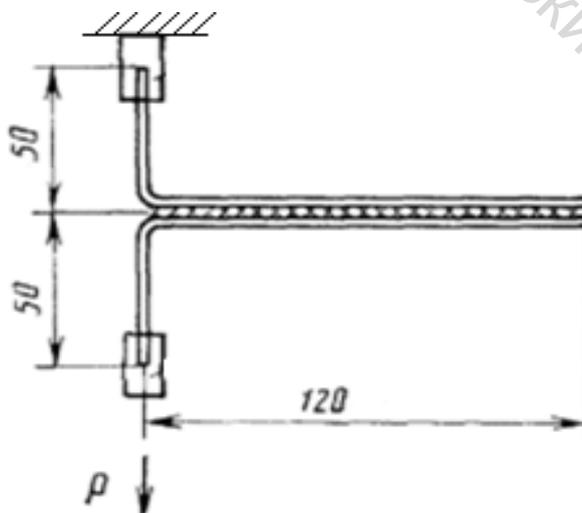


Рисунок 3.2 – Общий вид образца для испытания

Прочность клеевого соединения при расслаивании ($g_{\text{рас}}$) в ньютонах на метр (Н/м), вычисляют по формуле

$$g_{\text{рас}} = \frac{P}{b}, \quad (3.1)$$

где P – разрушающее усилие, Н; b – ширина клеевого шва, м.

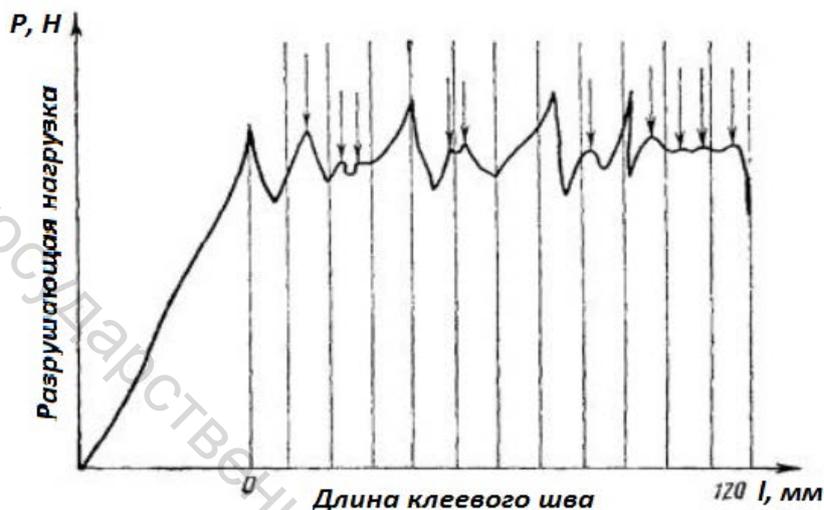


Рисунок 3.3 – Диаграмма «Усилие – Удлинение»

Стрелкой указаны минимальные максимумы. Для расчетов принимается не менее 5. Первое максимальное усилие не учитывают.

Разрушающее усилие определяют по формуле

$$P = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n}, \quad (3.2)$$

где P_i – разрушающее усилие, Н; i – число разрушающих усилий; n – число наименьших значений максимумов.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее трех параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми устанавливается в нормативно-технической документации на полимерный клей и не должно превышать 10 %.

Метод предусматривает испытание клеевых соединений при повышенных и пониженных температурах с использованием термокриокамеры в интервале температур от минус 100 до плюс 200 °С.

Испытание на расслаивание целесообразно проводить для клеевых соединений двух мягких листовых материалов.

Норма прочности при расслаивании для ответственного клеевого соединения $g \geq 25$ Н/см.

При выполнении испытания на расслаивания в лабораторных условиях разрушающее усилие определяют в пяти точках, с целью упрощения эксперимента. Схема разметки образца представлена на рисунке 3.4.

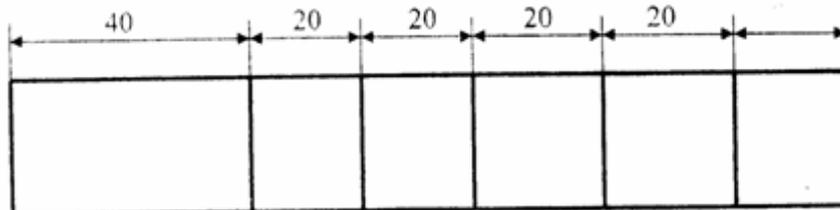


Рисунок 3.4 – Схема разметки образца

ГОСТ 28966.2-91 «Клеи полимерные. Метод определения прочности при отслаивании» предусматривает определение нагрузки, разрушающей клеевое соединение при отслаивании под углом 90 или 180° или под заданным углом от 90 до 150°. Размеры образцов представлены на рисунке 3.5.

Образец, предназначенный для испытания, представляет собой склеенные мягкую и жесткую подложки. При испытании под углом 180° образец закрепляют непосредственно в захватах разрывной машины.

При испытании под углом 90° и под заданным углом от 90 до 150° образец закрепляют через приспособление, которое крепят в неподвижном захвате машины. Испытание на отслаивание проводят при скорости передвижения подвижного захвата 100 мм/мин.

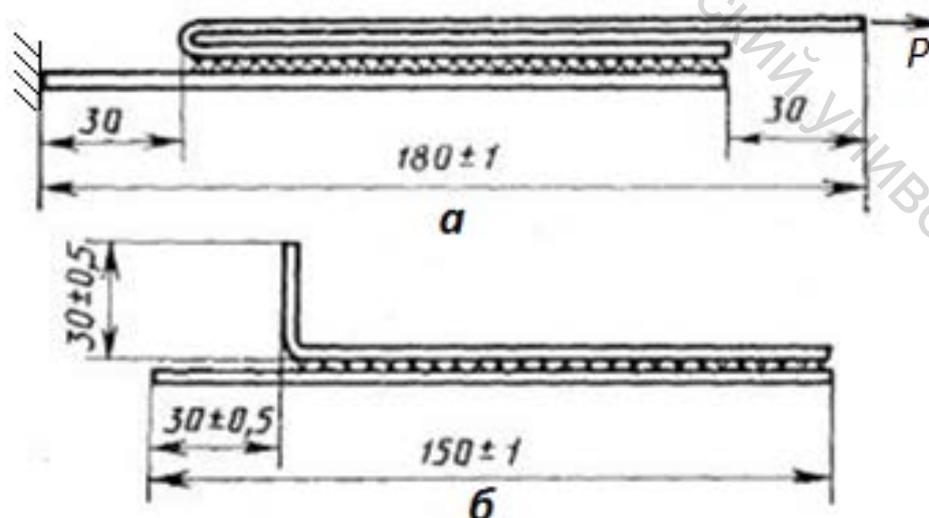


Рисунок 3.5 – Схемы склеек образцов

Прочность клеевого соединения при отслаивании вычисляют также как и при испытаниях на расслаивание.

Сущность метода испытания клеевых соединений *на сдвиг* заключается в определении величины разрушающей силы при растяжении стандартного образца, склеенного внахлестку, усилиями, стремящимися сдвинуть одну половину образца относительно другой.

Размеры образцов представлены на рисунке 3.6. Подготовка поверхности образцов, технология склеивания должны выполняться в соответствии с нормативно-технической документацией на клей.

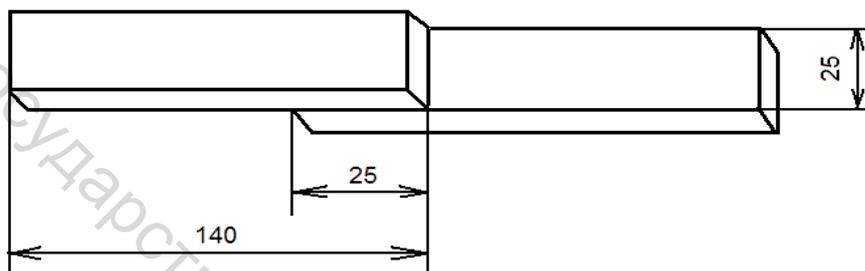


Рисунок 3.6 – Размеры склеек для определения прочности склеивания материалов методом сдвига при одноосном растяжении

Склеенные образцы выдерживают до испытания не менее 12 ч. Для испытания берут не менее 3 образцов. Испытание должно осуществляться при температуре $+ 23 \pm 2$ °С. Испытание проводят постепенным наращиванием нагрузки до разрушения образца. Фиксируют наибольшую нагрузку, достигаемую при испытании.

Прочность клеевого соединения выражается величиной разрушающей нагрузки при сдвиге (P) в ньютонах, или величиной разрушающего напряжения при сдвиге (g), вычисляемой по формуле

$$g = \frac{P}{F}, \quad (3.3)$$

где P – разрушающая нагрузка, Н; F – площадь склеивания, м².

Для испытания на прочность клеевых соединений при склеивании массивных образцов осуществляется испытание на отрыв при одноосном растяжении (рисунок 3.7 а). Применяется испытание на сдвиг при двухосном растяжении (рисунок 3.7 б) и разновидность этого вида – испытание на сдвиг при двухосном стесненном растяжении (рисунок 3.7 в). Если мягкий субстрат в виде блока приклеен к жесткому, играющему в данном случае роль основания, возможно испытание на сдвиг сжатием (рисунок 3.7 г).

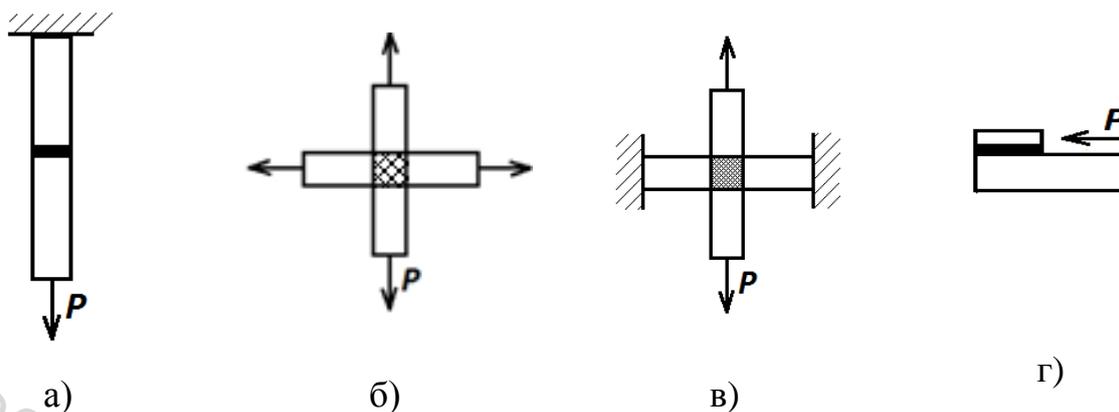


Рисунок 3.7 – Виды испытаний клеевых соединений

Испытание на отрыв при одноосном растяжении в обуви используется для определения прочности приклеивания каблучков, набоек. Испытание осуществляется при постоянной скорости растяжения ($v = const$), при постоянной скорости нарастания нагрузки (P) с определением удельной разрывной нагрузки.

В испытаниях на сдвиг угол между плоскостью клеевого соединения и направлением приложения нагрузки менее 90^0 (рисунок 3.7 б, в, г), в данных соединениях угол равен 0^0 . В таких соединениях, кроме напряжений отрыва (нормальных напряжений), возникают и напряжения сдвига (касательные), величина которых тем больше, чем меньше угол, под которым приложена сила. Напряжением сдвига можно пренебречь, если угол, под которым действует сила, больше 90^0 .

ТЕМА 4. ТЕОРИИ АДГЕЗИЙ

Теории адгезий – научные положения, объясняющие взаимодействие субстрата и адгезива.

Адгезия представляет собой сложное явление, именно с этим связано существование множества теорий, трактующих явление адгезии с различных позиций. В настоящее время известны следующие теории адгезии: механическая, адсорбционная, электрическая, химическая, диффузионная, реологическая. До настоящего времени не существует единой общепринятой теории адгезии, рассматриваемые ниже теории имеют под собой реальную почву и содержат теоретическое обоснование.

4.1 Механическая теория склеивания

Первой гипотезой, объясняющей сцепление пленки адгезива с поверхностью субстрата, была гипотеза о механическом заклинивании адгезива в капилляры, поры, неровности материала. Основателем этой теории является английский ученый Мак-Бен. Основой этой теории является объяснение, что в процессе склеивания, частички клея проникают в неровности на поверхности, и клеевое соединение образуется за счет механического зацепления адгезива в неровностях соединяемых материалов (рисунок 4.1).



Прочность соединения по этой теории, напрямую зависит от пористости материала и прочности клеевой пленки. При этом прочность адгезионного шва пропорциональна площади контакта клея

Рисунок 4.1 – Клеевое соединение со склеиваемой поверхностью.

Для изготовления обуви применяются в основном пористые материалы.

Классификация пористых материалов:

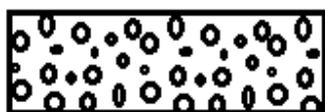
- ✓ пористые материалы со сквозными порами, отверстиями (ткани, свиные кожи) (рисунок 4.2 а). Имеют большую площадь соприкосновения адгезива и субстрата, что повышает прочность склеивания;
- ✓ пористые материалы с преимущественно сообщающимися порами (натуральные кожи, некоторые синтетические кожи) (рисунок 4.2 б);
- ✓ пористые материалы с не сообщающимися порами (пористые резины, искусственные и синтетические кожи) (рисунок 4.2 в);
- ✓ непористые материалы (полимеры, пленки монолитной структуры) (рисунок 4.2 г). Имеют самую маленькую площадь контакта, хуже склеиваются.



а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.2 – Структура обувных материалов

Механическая теория объясняет склеивание пористых материалов, но не объясняет сущности склеивания материалов с гладкой поверхностью.

В дальнейшем, механическая теория рассматривалась как один из возможных факторов, оказывающих влияние на прочность связи между адгезивом и субстратом. Роль механической адгезии, безусловно, велика и, видимо, часто является определяющей при склеивании пористых материалов независимо от того, что могут существовать химические или иные связи адгезив – субстрат.

4.2 Адсорбционная теория склеивания (молекулярная)

Была сформулирована в конце тридцатых – начале сороковых годов нашего века Мак-Лареном и Дебройном. Возникновение адсорбционной теории связано с тем, что была замечена специфичность адгезии, связанная с химическим строением веществ. Так, нитроцеллюлозный сильнополярный клей хорошо склеивает полярные материалы – дерево и кожу, но не склеивает неполярную резину. Теория объясняет адгезию как результат адсорбции молекул адгезива на поверхности субстрата. Образование связи между клеящим веществом и склеиваемым материалом возникает в результате действия межмолекулярных сил.

Адсорбция может происходить лишь при наличии молекулярного контакта, то есть при сближении молекул адгезива к поверхности субстрата на расстояние действия межмолекулярных сил 0,4 – 0,5 нм (нанометр – единица измерения длины в метрической системе, равная одной миллиардной части метра (то есть 10^{-9} метра), что возможно лишь при условии **смачивания** субстрата адгезивом.

Таким образом, смачивание является обязательным условием, а адсорбция – причиной адгезии.

Образование адсорбционной связи происходит в два этапа:

✓ На первой стадии молекулы клеящего вещества перемещаются к поверхности склеиваемых материалов и полярные группы клеящего вещества и группы, способные образовывать водородные связи, приближаются к соответствующим группам склеиваемых материалов.

✓ Во второй стадии происходит адсорбция. На близком расстоянии между молекулами клеящего вещества и склеиваемых материалов начинают действовать молекулярные силы: дисперсионные – между неполярными молекулами, индукционные – действуют между дипольной молекулой и

недипольной молекулами, электростатические – взаимодействия между электрически нейтральными молекулами с образованием различных связей (диполь — диполь, диполь — наведенный диполь*, водородная связь и т. д.). То есть силы склеивания имеют химическую или межмолекулярную природу.

Примечание —* (диполь–диполь) – взаимодействие между полярными молекулами, т. е. молекулами с постоянными дипольными моментами; (диполь–наведенный диполь) – взаимодействие между полярной и неполярной молекулами.

Прочность соединения зависит от силы сцепления межмолекулярного взаимодействия различных групп (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Энергия когезии органических групп

Группа	Энергия когезии, кДж/моль	Группа	Энергия когезии, кДж/моль	Группа	Энергия когезии, кДж/моль
-CH ₂	4,15	-O ₂	30,1	-COOH	37,6
-H ₂	14,8	-OH	30,4	-CON	67,8

Прочность клеевого соединения зависит от характера функциональных групп, содержащихся в макромолекулах, от количества таких групп и количества контактов. Чем выше энергия когезии, тем большую величину адгезии она может обеспечить. И адгезивы и субстраты в зависимости от характера функциональных групп делят на полярные и неполярные. Более сильные взаимодействия возникают при наличии полярных групп. Обувные материалы имеют полярные группы, и клея применяемые для основного склеивания также чаще всего имеют полярные группы, это приводит к образованию прочных соединений, высокой адгезии.

Для обеспечения большего набора функциональных групп в адгезиве в рецептуре клеев, помимо основного пленкообразователя, вводят синтетические смолы с полярными группами, играющие роль адгезионно-активных добавок.

Согласно этой теории основную роль при склеивании играют два фактора: **смачивание и полярность клея и склеиваемого материала.**

Смачивание возникает при контакте жидкости с твердым телом в результате молекулярного взаимодействия между ними. Капля клея, нанесенная на материал, или растекается по нему, или собирается в шар.

Смачивающую способность можно характеризовать величиной краевого угла смачивания (θ) (рисунок 4.3).

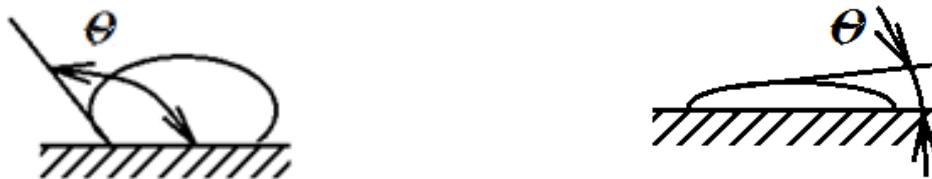


Рисунок 4.3 – Смачивание адгезивом поверхности субстрата с различной величиной угла смачивания

Чем меньше угол, тем лучше данная жидкость смачивает данное твердое тело и тем больше силы адгезии. При большой величине угла θ нет плотного контакта между адгезивом и субстратом.

Адгезия жидкости к материалу может быть вычислена по уравнению Дюпре:

$$A = \sigma(1 + \cos\theta), \quad (4.1)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, Н/м; θ – краевой угол смачивания, составленный касательной к поверхности капли и твердой поверхности, на которую нанесена капля, град.

Для применяемых в обувной промышленности клеев оптимальным считается краевой угол смачивания равный 30° . Меньший угол вызывает растекание по поверхности и является нежелательным во избежание загрязнения деталей. Увеличение угла смачивания ведет к уменьшению величины адгезии.

Адсорбционная теория является более полной, чем механическая, и раскрывает физико-химическую сущность процесса склеивания. Однако отдельные случаи склеивания эта теория объяснить не может. Так, не находит объяснения факт, что при расслаивании клеевых соединений требуется значительно большие усилия, чем усилия для преодоления межмолекулярного взаимодействия. Трудно также в соответствии с этой теорией объяснить случаи склеивания неполярных материалов неполярными веществами.

4.3 Электрическая теория адгезии

Электрическая теория адгезии была предложена Б.В. Дерягиным и Н.А. Кротовой.

Согласно теории явление адгезии объясняется силами электростатического взаимодействия. При контакте двух разнородных тел, адгезива и субстрата, происходит передача электронов из одной фазы в другую. Фаза, отдающая электроны называется донор, принимающая – акцептор. Возникает донорно-акцепторная связь, которую характеризуют как один из видов межмолекулярных связей. В результате такого взаимодействия возникает двойной электрический слой в области межфазовой границы. Между адгезивом и субстратом возникает электронная эмиссия (рисунок 4.4). Электронная эмиссия – явление испускания электронов поверхностью твёрдого тела или жидкости.



Рисунок 4.4 – Схема возникновения донорно-акцепторной связи между адгезивом и субстратом

Понятие «донор» и «акцептор» могут относиться к определенной функциональной группе, участвующей в образовании адгезионной связи.

При взаимодействии сильных доноров и акцепторов прочность донорно-акцепторной связи может быть сопоставлена с прочностью химических связей.

По признаку убывания активности функциональных групп макромолекул полимеров установлен донорно-акцепторный ряд, в котором каждый предыдущий член является донором по отношению к последующему:

Донор $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OR} > \text{OCOR} > \text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{галогиды (фтор, хлор, бром и иод)} > \text{COOR} > \text{CO} > \text{CN}$ акцептор.

Адгезия повышается по мере удаления друг от друга групп соответствующих полимеров в донорно-акцепторном ряду. Комбинируя с учетом места в донорно-акцепторном ряду функциональные группы молекул адгезива и субстрата, можно достичь высоких значений адгезии, например группу – OH с группой – CO, или группу – NH₂ с группой – CN.

При подборе клея для приклеивания конкретного материала следует учитывать особенности донорно-акцепторных свойств функциональных групп, входящих в состав их макромолекул. Так, для приклеивания поливинилхлоридных подошв целесообразно применять полиуретановый клей, поскольку в этом случае функциональные группы адгезива – OCONH отстоят достаточно далеко от радикала – Cl, имеющегося у субстрата.

Полихлоропреновый клей, имеющий функциональные группы – Cl, обладает значительно большей адгезией к резинам на основе бутадиен-нитрильного каучука (с группами – CN), чем к резинам на основе бутадиен-стирольного каучука (с группами – C₆H₅).

Адгезионная прочность повышается при увеличении концентрации прореагировавших донорно-акцепторных пар. Например, введение хлорированного наирита увеличивает концентрацию групп хлора в полихлоропреновых клеях и повышает их адгезию к резинам.

Данная теория не объясняет адгезионную связь между полимерами, содержащими одинаковые функциональные группы.

4.4 Химическая теория адгезии

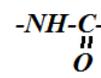
При взаимодействии адгезива и субстрата между их макромолекулами возможно образование химических связей (ковалентных, ионных). Прочные химические связи возникают в области межфазовой границы. Химическое взаимодействие установлено в случае склеивания полиуретановыми клеями различных материалов. При склеивании металлов, каучуков также возникают химические связи. Между химическими и межмолекулярными связями нет принципиальной разницы. Межмолекулярные связи с энергетической точки зрения слабее химических, но их возникает значительно больше, поэтому суммарная энергия взаимодействия межмолекулярных связей чаще всего больше более редких химических.

Субстраты и адгезивы, применяемые в обувной промышленности имеют реакционноспособные группы, такие как NH₂, OH, COOH и другие, вступающие в химические реакции с образованием различных групп:

- полиэфирная группа



- полиамидная группа



4.5 Диффузионная теория адгезии

Диффузионная теория адгезии разработана С.С. Воюцким в пятидесятые годы. Теория рассматривает адгезию как результат диффузии адгезива в субстрат или как взаимодиффузию. В результате взаимодействия исчезает граница контакта. Адгезив обычно находится в жидком состоянии и его подвижные макромолекулы проникают в субстрат. Если субстрат способен набухать в растворителе, может иметь место также диффузия молекул субстрата в адгезив. Оба эти процесса приводят к образованию спайки с постепенным размыванием контакта, поэтому адгезию можно рассматривать как объемное явление. В результате адгезионная прочность переходит в когезионную.

Проникновение макромолекул адгезива в субстрат увеличивает площадь межмолекулярного контакта. Диффузионная теория адгезии объясняет высокую прочность склеивания между неполярными адгезивами и субстратами.

Все факторы, положительно влияющие на диффузию, – давление, температура, время – положительно сказываются на взаимодействие адгезива и субстрата.

Согласно диффузионной теории, для образования прочной связи между адгезивом и субстратом необходимы два условия:

- полимеры, приводимые в контакт, должны полностью или частично взаимно растворяться или совмещаться;
- макромолекулы соприкасающихся полимеров должны обладать достаточной подвижностью, позволяющей им проникать через поверхность раздела (контакта).

Теории адгезии существуют как бы параллельно друг другу, они не исключают друг друга, а дополняют.

Рассмотрим пример склеивания совместимых полимеров. На первом этапе склеивания происходит образование межмолекулярных (адсорбционных) связей, на поверхности раздела может возникать электростатическое взаимодействие. Затем происходит процесс диффузии частей макромолекул из адгезива в субстрат и наоборот, происходит образование дополнительных межмолекулярных связей. Если полимеры содержат реакционноспособные группы, то происходит образование химических связей.

ТЕМА 5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЧНОСТЬ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Прочность клеевого соединения зависит от конструктивных, технологических и эксплуатационных факторов. Воздействуя на факторы, можно повышать прочность клеевых соединений.

5.1 Конструктивные факторы

Среди основных конструктивных факторов выделяют следующие:

– **конструкция клеевых швов** (геометрические размеры, характер соединений элементов конструкции). От конструкции клеевого шва зависит концентрация напряжений, а следовательно и прочность клеевого шва (рисунок 5.1);

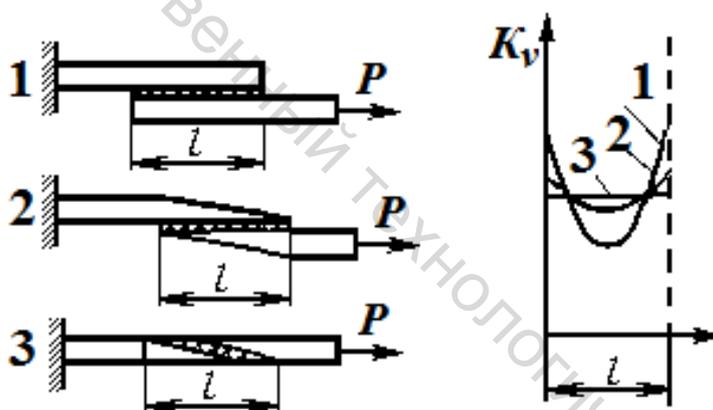
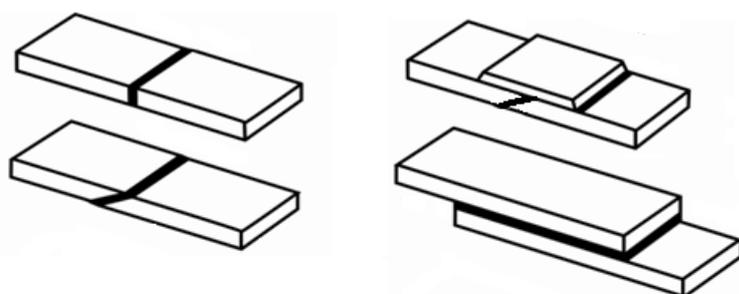


Рисунок 5.1 – Влияние конструкции клеевых соединений на коэффициент концентрации напряжений (K_v)



Кроме этого, с увеличением площади контакта увеличивается прочность клеевого шва (рисунок 5.2).

Рисунок 5.2 – Варианты клеевых соединений

– **структура и свойства субстрата.** В основном для изготовления обуви используют волокнистые и пористые материалы, обладающие хорошей адгезией к обувным клеям в результате увеличенной площади контакта адгезива и субстрата по сравнению с материалами монолитной структуры. Кроме этого увеличения площади контакта поверхность материала подвергают механической обработки.

С увеличением жесткости субстрата прочность клеевых соединений увеличивается. Это связано с тем, что с увеличением жесткости субстрата снижается концентрация напряжений в клеевом соединении;

– **свойства адгезива.** Основным фактором, позволяющим изменять адгезионную прочность, является рецептура клея. Варьируя компоненты в составе адгезива и их количество, можно менять в широких пределах и адгезионную, и когезионную прочность клеевых соединений.

5.2 Технологические факторы

Технологические факторы существенно влияют на прочность клеевых соединений. Основные технологические факторы:

– **характер поверхностей склеиваемых материалов.** Цель механической обработки – увеличить площадь контакта. Кроме этого в результате механической обработки происходит образование новых активных групп на поверхности субстрата. При механической обработке в кислородосодержащей среде происходит образование кислородосодержащих активных групп. Поэтому рационально нанесение клея производить сразу же после обработки.

Целью химической обработки является обезжиривание и химическая модификация поверхности. Поверхность искусственных и синтетических кож верха обуви и подошвы из поливинилхлорида обрабатывается растворителями. Подошвы из термоэластопласта – галогенируют. После химической обработки не рекомендуется выдерживать обработанную поверхность на свету;

– **вязкость клея.** Вязкость клея зависит от концентрации и температуры. От вязкости клея зависит способность растекаться по поверхности субстрата. Обеспечение различных видов связей, обеспечивающих высокую прочность клеевого соединения, возможно при значительном сближении макромолекул или их активных групп. Поэтому необходимо применять клей в таком состоянии, чтобы обеспечить это сближение.

Существует оптимум вязкости, который может быть различным в зависимости от вида клея и смачивающей способности по отношению к данному субстрату. Если применять клей слишком высокой вязкости (густой), не будет равномерного нанесения, клей не будет обеспечивать смачивание поверхности, то есть проникание клея в поры и неровности субстрата. Клей малой вязкости будет обеспечивать хорошее смачивание, но не будет обеспечиваться необходимая толщина клеевой пленки.

Будет происходить голодная склейка (клей только в порах, а не на поверхности). Для обеспечения нужной толщины клеевой пленки необходимо выполнять многократное нанесение клеевой пленки, что технологически не выгодно;

– **время и вид сушки.** Параметры склеивания выбираются в зависимости от свойств адгезива. Если время сушки будет слишком длительным, то для некоторых клеев структурирование клеевой пленки может произойти еще до соединения склеиваемых поверхностей. При сушке из клеевой пленки удаляется растворитель. В клеевой пленки остается около 20 % растворителя. Скорость сушки на первом этапе значительная, затем скорость снижается. При сушке в нормальных условиях продолжительность сушки составляет один час. Для повышения скорости сушку осуществляют при повышенных температурах (радиационно-конвективная сушка);

– **температура и время активации клеевых пленок.** Для перевода пленки адгезива в вязкотекучее состояние требуется затратить определенное количество тепловой энергии. Нагревание клеевых пленок повышает подвижность макромолекул их диффузию, что повышает аутогезионную прочность. Температура и время активации взаимосвязаны. Например, время термоактивации может составлять от 30 до 1 мин при температуре 100 °С, или в течение 2–3 с. при температуре 200–250 °С;

– **время и давление прессования.** Продолжительность прессования зависит от скорости отверждения клеевой пленки. Для быстросхватывающихся клеев время прессования составляет 30–60 с. Давление 0,3–0,6 МПа. Слишком высокое давление может привести к выдавливанию клея и деформации подошвы. На прочность склеивания влияет интервал времени между активацией клеевой пленки и накладкой подошвы на след обуви до 10 с. На прочность склеивания будет влиять точность накладки подошв и точное соответствие прессформ контуру подошвы.

Зависимость прочности от давления прессования имеет оптимум, расположение которого определяется жесткостью склеиваемых материалов при сжатию;

– **толщина клеевой пленки.** При недостаточной толщине происходит «голодное склеивание». Сушка клеевой пленки большой толщины вызывает значительные внутренние напряжения за счет усадки клеевой пленки. Кроме этого в клеевой пленке сохраняется большое количество растворителя, что приводит к низкой когезионной прочности. Существует оптимальное значение толщины клеевой пленки для различных видов клея. Дальнейшее увеличение толщины клеевой пленки вызывает уменьшение прочности (рисунок 5.3).

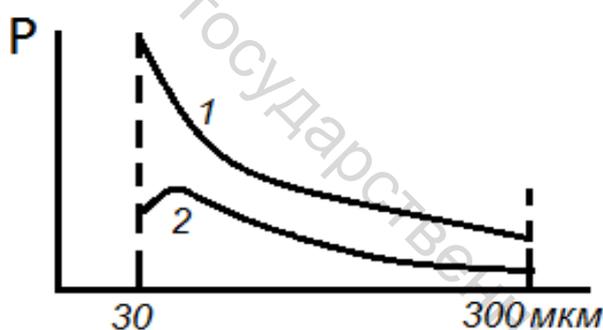


Рисунок 5.3 – Влияние толщины клеевой пленки в клеевом соединении на его прочность

Оптимальная толщина клеевой пленки наиритового клея составляет 0,2–0,3 мм.

Кривая 1 – для всех испытаний, кроме расслаивания.

Кривая 2 – для испытания на расслаивание;

– **время выстоя после прессования.** Выстой обуви необходим для отверждения клеевой пленки и релаксации напряжений в клеевом шве. При недостаточном времени выстоя возможно отклей подошвы при механической воздействию (обработка уреза подошвы, снятие обуви с колодки).

Прочность клеевых соединений изменяется во времени. Кривую прочность – время условно можно подразделить на три участка: участок формирования прочности (I), участок установившейся прочности (II), и участок снижения прочности (III) (рисунок 5.4).

Форма кинетической кривой, продолжительность каждого её участка зависят от вида адгезива и субстрата, от технологии склеивания и условий работы клеевого соединения. Кривая 1 соответствует соединениям клеями – растворами, либо клеями – дисперсиями таких субстратах, через которые улетучивание остаточного растворителя затруднено. Например, склеивание подошвенной резины с синтетической кожей полиуретановым клеем.

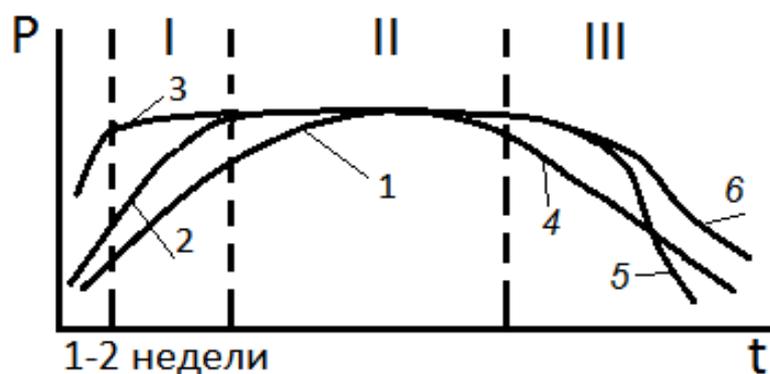


Рисунок 5.4 – Кинетическая кривая изменения прочности (P) клеевых соединений во времени (t)

Кривая 2 соответствует соединениям из адгезивов того же типа, но субстратов, через которые возможно улетучивание остаточного растворителя, (например, натуральная кожа, ткань).

Для клеев расплавов кривая (3) характерно быстрое формирование прочности.

Для кривых изменения прочности характерно три участка. На первом участке прочность возрастает (формирование прочности), на втором прочность остается постоянной (участок установившейся прочности), а на третьем – снижается прочность.

Участок III соответствует старению клеевых пленок. Снижение прочности возникает в результате старения, механического утомления, действия агрессивных сред. Характер кривых на данном участке может быть различным (кривые 4, 5, 6).

5.3 Эксплуатационные факторы

К эксплуатационным факторам относятся:

– **механические воздействия.** При эксплуатации обуви клеевые соединения испытывают статические и динамические деформации. В процессе эксплуатации клеевые соединения подвергаются многократному изгибу, сжатию, растяжению. Особенно опасны для клеевых соединений ударные воздействия. Ударная выносливость клеевого подошвенного шва зависит от конструкции подошвы (ширина видимого края подошвы, угол скоса торца подошвы, толщина подошвы) и плотности материала. Ударная выносливость повышается с увеличением толщины подошвы и скосом подошвы (45° вместо

90⁰), но уменьшается с увеличением ширины видимого края (ранта) подошвы. Ударная выносливость прямо пропорциональна плотности подошвенных материалов;

– **температурные и атмосферные воздействия, действие агрессивных сред.** При эксплуатации одним из важнейших факторов оказывается температура окружающей среды. Прочность большинства обувных клеев, имеющих термопластические свойства, с повышением температуры среды значительно уменьшается (рисунок 5.5).

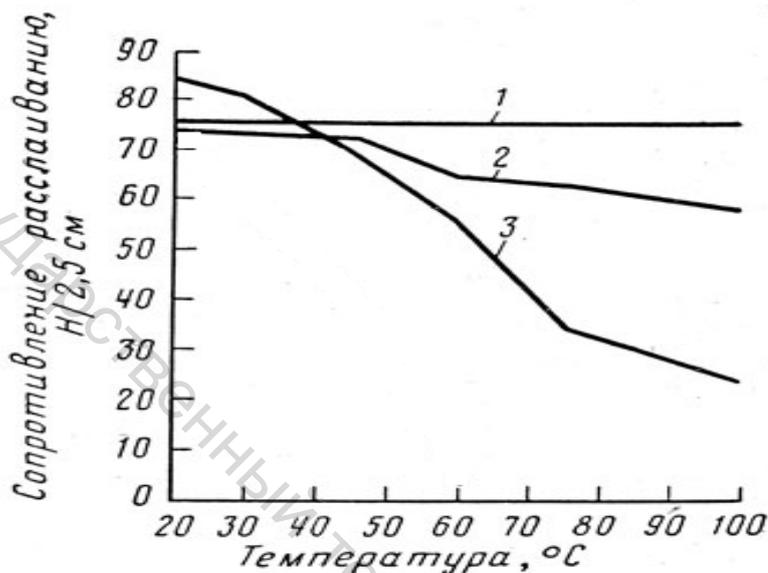


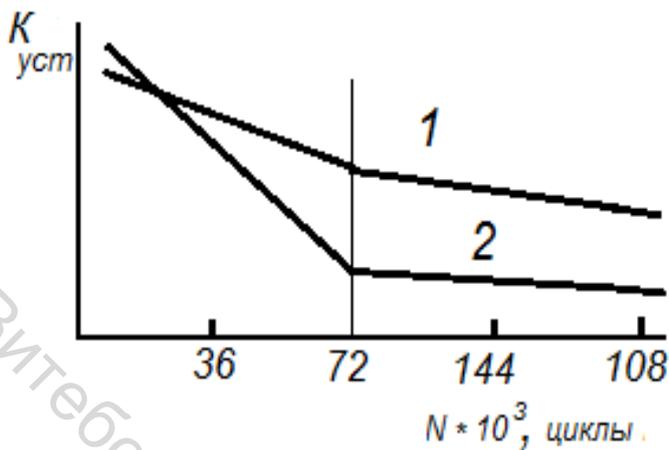
Рисунок 5.5 – Кривые термостойкости обувных клеев:

1 – нитроцеллюлозного; 2 – перхлорвинилового; 3 – наиритового

– **длительность эксплуатации.** Процесс возникновения и накопления различных изменений в клеевой пленке при механических воздействиях называется **утомлением**, а накопленная сумма изменений, определяющая снижение прочности, называется **усталостью**. Работоспособность, выраженная в единицах времени, называется **долговечностью**, а если она выражается числом циклов – **выносливостью**.

Решающее влияние на долговечность подошвенных клеевых соединений оказывает деформация циклического многократного сжатия.

Кривые усталости клеевых соединений при многократном сжатии изображены на рисунке 5.6.



Кривая 1 – монолитная резина ($E=4$ МПа), склеенная с кожей для низа обуви.

Кривая 2 – пористая резина ($E=2$ МПа), склеенная с кожей для низа обуви.

Рисунок 5.6 – Кривые усталостной прочности клеевых соединений

Кривые усталости имеют характерный перелом с переходом в горизонтальный участок, на котором коэффициент усталости почти не меняется.

ТЕМА 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КРЕПЛЕНИЯ ПОДОШВЫ

Прочность клеевого крепления подошвы определяется по ГОСТ 9292 – 82 «Метод определения прочности подошв в обуви химических методов крепления».

Может использоваться для обуви клеевого, литьевого, метода горячей вулканизации. Обувь с предварительно отслоенной (или неприкрепленной) пяточной частью закрепляют в специальном приспособлении к разрывной машине (рисунок 6.1).

Геленочный участок подошвы закрепляют в зажиме 3 винтом 2. При движении нижнего зажима разрывной машины подошва последовательно отслаивается от геленочной к носочной частей. Перед испытанием осуществляется разметка отрываемой детали и верха обуви по грани следа (рисунок 6.2).

Проводят 8 линий: линия 1 – 1 наиболее узкая геленочная часть; линия 4 – 4 через наиболее выступающую точку наружного пучка; линия 5 – 5 через наиболее выступающую точку внутреннего пучка; 8 – 8 на расстоянии 10 – 15 мм от грани подошвы. Остальные линии проводятся между вышеуказанными на одинаковом расстоянии друг от друга.

Витебский государственный технологический университет

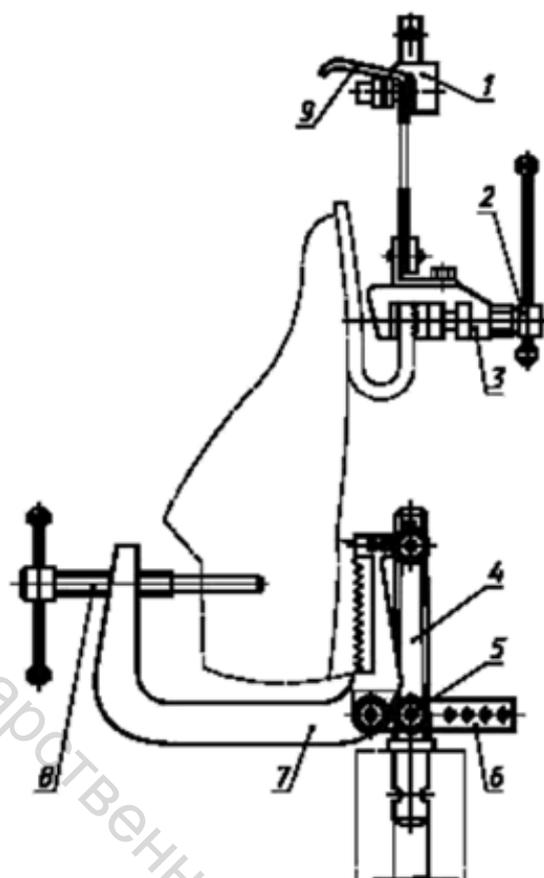


Рисунок 6.1 – Приспособление к разрывной машине: 1 – зажим разрывной машины; 2 – винт; 3 – зажим; 4 – кронштейн; 5 – пальцы; 6 – серьга; 7 – скоба; 8 – винт; 9 – гибкий хвостовик

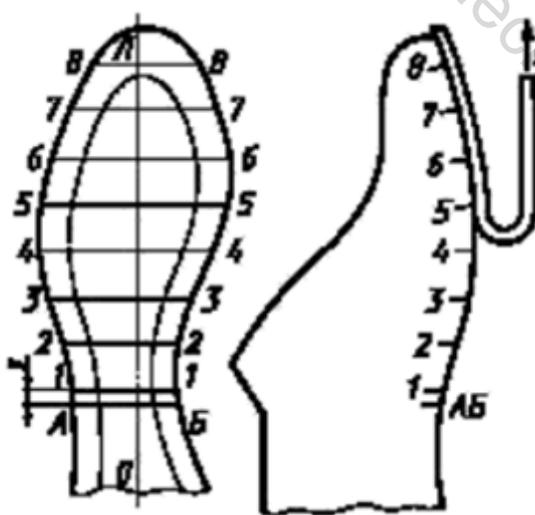


Рисунок 6.2 – Схема разметки

Фиксируют величину нагрузки отслаивания в каждом из восьми участков с последующим подсчетом средней нагрузки \bar{P} и средней ширины затяжной кромки \bar{b} (с внутренней и наружной стороны). Расчет прочности производят по формуле

$$Q = \frac{\bar{P}}{\bar{b}}. \quad (6.1)$$

В ГОСТ 21463 – 87 «Нормы прочности» установлена прочность крепления с учетом рода обуви, вида материала подошвы и ее толщины. В таблице 6.1 представлен фрагмент норм прочности.

Таблица 6.1 – Прочность крепления подошвы на 1 см ширины затяжной кромки, Н/см

Материал подошвы	Толщина подошвы, min, мм	Мужская	Женская	Мальчи- ковые	Девичьи	Школьные для девочек и мальчиков
1	2	3	4	5	6	7
Кожа для низа обуви	2,0 – 2,5	36	34	34	28	26
	3,5	39	37	37	30	29
Кожволон	3,0	48	46	46	32	31
	3,6	49	47	47	34	32
Резина пористая, поливинилхлорид	5,0	45	45	43	32	31
	6,0	48	46	46	36	34
Полиуретан, термопластический эластомер	6,0	47	46	46	38	36
	10,0	69	63	53	53	51

ТЕМА 7. ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫЕ КЛЕИ (НАИРИТОВЫЕ)

7.1 Область применения, торговые марки наиритового клея

Основу клея составляет хлоропреновый каучук, или полихлоропрен $[C_4H_5Cl]_n$ с различными добавками.

Полихлоропреновые клеи особенно распространены в обувном производстве. Используются в виде растворов в органических растворителях или в виде латексов.

Хорошо склеивают следующие материалы: натуральную кожу, текстильные материалы из натуральных волокон, резины, картоны, синтетические кожи для верха обуви, кроме кож с поливинилхлоридным покрытием.

Рекомендуются для ответственных и менее ответственных соединений:

- приклеивание резиновых (пористых) и кожаных подошв;
- приклеивание резиновых пористых каблуков;
- накладка подложек, подошв в обуви ниточных методов крепления (рантовый, доппельный, сандаальный);
- клеевая затяжка доппельного, сандаального и некоторых других методов крепления;
- соединение деталей в стелечных узлах;
- обтягивание каблуков и стелек;
- вклеивание некоторых видов эластичных подносков.

Полихлоропрены, изготавливаемые в России, называются наиритами. Существует много марок наиритов; НТ, НТ-С, ОНП, НТ-Н, НТ-100, НТ-101, ПХК и др.

В других странах существуют другие технические и торговые названия этого каучука: неопрены (США, фирма Дюпон), байпрены (Германия), бутахлор (Франция), скайпрен (Япония), ботен (Польша). На отечественных обувных предприятиях применяется клей на основе полихлоропренового каучука – ПХК «Луч» (РБ).

7.2 Состав полихлоропреновых клеев

Для приготовления обувных клеев используют полихлоропрены с наибольшей скоростью кристаллизации, синтезированные при невысоких

(5–10 °С) температурах. К ним относятся наириты НТ и ОНП, бутаклор МА-40 (Франция), байпрен В-330 (Германия) и др.

Хлоропреновые каучуки представляют собой полимеры хлоропрена $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (2-хлорбутадиен-1,3), большая часть молекулярных звеньев которых находится в 1,4-транс конфигурации. Синтез при низких температурах обуславливает наибольшую регулярность строения полимера, а следовательно, и наибольшую скорость кристаллизации. При комнатной температуре полихлоропрен кристаллизуется с образованием сферолитов радиального типа, диаметр которых колеблется от 10 до 100 мкм.

В растворе полихлоропрен находится в незакристаллизованном состоянии. Благодаря этому концентрированные растворы клея хорошо наносятся на склеиваемые поверхности, и клеевая пленка полностью проявляет свои адгезионные свойства. При соединении склеиваемых деталей после сушки и активации клеевых пленок в клеевом слое сразу же начинается процесс кристаллизации полихлоропрена, способствующий быстрому увеличению прочности склеивания.

Наличие атома хлора в молекуле полихлоропрена обуславливает его высокую адгезию к коже, резинам, текстильным материалам.

Наириты НТ и ОНП получают полимеризацией эмульсии хлоропрена при низких температурах. Для регулирования молекулярной массы наирита НТ используют серу, а наирита ОНП – меркаптаном. Клея на основе наирита ОНП дают более пластичные, но менее прочные соединения.

Состав полихлоропренового клея может насчитывать до 15 ингредиентов.

Таблица 6.1 – Состав полихлоропреновых клеев

Ингредиенты	Рецептура, мас.ч.		Назначение ингредиентов
	1	2	
1	2	3	4
1 Наирит НТ	100	-	Основной пленкообразователь
2 Наирит ОНП		100	
3 Бутилфенол-формальдегидная смола 101-К	5-20	-	Дополнительный пленкообразователь. Увеличивает липкость, понижает вязкость, ускоряет испарение растворителя, повышает когезию
4 Смола инденкумароновая	-	20-30	

Окончание таблицы 6.2

1	2	3	4
5 Оксид цинка	10-20	15	Вулканизатор, снижает вязкость, необходим для структурирования клеевой пленки, играет роль наполнителя
6 Оксид магния	0-7	3	Предотвращает подвулканизацию при переработке и смешении клеевых смесей, снижает вязкость, увеличивает пластичность, стабилизатор, антистаритель, играет роль активного наполнителя
7 Канифоль	0-4	20	Играет роль пластификатора, усиливает действие вулканизирующих веществ
8 Тиурам Д	1,5	-	Предотвращает подвулканизацию в процессе приготовления смеси, а при формировании клеевой пленки проявляет свойства ускорителя вулканизации
9 Уротропин	-	0-5	Ускоритель вулканизации, оказывают
10 Трихлорид железа	0-1,5	-	структурирующее действие
11 Хлорнаирит или аллопрен Р-40	0-10	-	Повышает адгезию и теплостойкость клеевого соединения

Растворителями хлоропреновых каучуков являются органические растворители: толуол, метилхлорид, трихлорэтилен, смесь бензина с этилацетатом. Последняя смесь является менее токсичной, поэтому применяется в отечественных клеях в соотношении 50:50.

Рецепт 1 используется для ответственного соединения, рецепт 2 – для менее ответственного соединения. Клей рецепта на основе наирита ОНП имеет повышенную липкость и хорошо наносится.

Рецептура клея влияет на свойства клеевого соединения, так наиритовые клея, содержащие в своем составе хлорнаирит или аллопрен, имеют повышенную адгезию и теплостойкость. Эти свойства обуславливаются повышенным содержанием хлора. Торговые марки клеев: бутаклор, аллопрен, денкохлоропрен. При использовании таких клеев может быть сокращено время прессования до 5 с.

Повышенное содержание оксидов металлов к составу клеев (оксид цинка,

оксид магния) повышает устойчивость клея к старению. Это объясняется тем, что при старении наиритового клея происходит отщепление хлористого водорода (HCl), а оксиды металлов способны нейтрализовать хлористый водород.

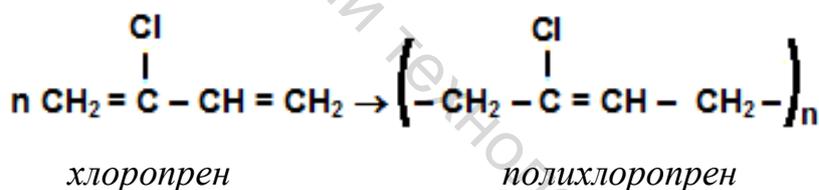
Использование в качестве растворителей толуола, ксилола, метилхлорида позволяет повысить адгезионные свойства, но при этом токсичность клея повышается.

Использование в качестве пленкообразователя смеси наирита НТ и ОНП повышает технологические свойства клея, легко наносится, имеет повышенную липкость клеевой пленки.

7.3 Свойства полихлоропренового клея

Основой клея является полихлоропрен (хлоропреновый каучук), по своему строению он является типичным полярным каучуком.

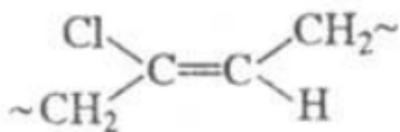
Полихлоропреновые клеи получают полимеризацией хлоропрена (хлоропренового каучука).



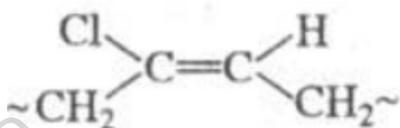
Типичная каучукофорная группа из четырех атомов углевода в молекулярной цепи с двойной связью посередине обеспечивает эластичность макромолекул и соответственно клеевых соединений. Радикал хлора придает этому адгезиву полярные свойства и за счет этого повышенную адгезию к обувным материалам.

Процесс полимеризации может осуществляться при температуре 50 °С, в этом случае получают так называемые горячие каучуки. При низкой температуре (5 °С) со специальными катализаторами получают низкотемпературные каучуки. Для обувных клеев применяют полихлоропрены низкотемпературной полимеризации.

В ходе низкотемпературной полимеризации получают стереорегулярный полимер, в основном 1,4-*транс*-полихлоропрен (около 95 % звеньев).



и около 5 % 1,4-*цис*-полихлоропрена



Стереорегулярный полимер – высокомолекулярное соединение, макромолекулы которого состоят из определенным способом соединенных между собой звеньев с одинаковым или разным, но закономерно периодически повторяющимся расположением атомов в пространстве.

Полихлоропрены низкотемпературной полимеризации имеют молекулярную массу $(1,5-2,5) \cdot 10^5$ а.е., плотность $1,23-1,26 \text{ г/см}^3$, температуру стеклования $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, температуру плавления $-60-70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Стеклование – процесс перехода из высокоэластичного в твердое состояние при снижении температуры. Полимер ведет себя как твердое и хрупкое тело, характеризуется низкой эластичностью и пластичностью.

Все низкотемпературные стереорегулярные *транс*-изомерные хлоропреновые каучуки отличаются высокой скоростью и степенью кристаллизации. Оптимальная температура кристаллизации от $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ до $0 \text{ }^\circ\text{C}$, при такой температуре полимер находится на 80 % в закристаллизованном состоянии. При комнатной температуре содержание кристаллической фазы составляет 30 %.

Со способностью к кристаллизации полихлоропренов и скоростью протекания этого процесса при формировании клеевых соединений прямо связана скорость схватывания и прочность клеевых соединений.

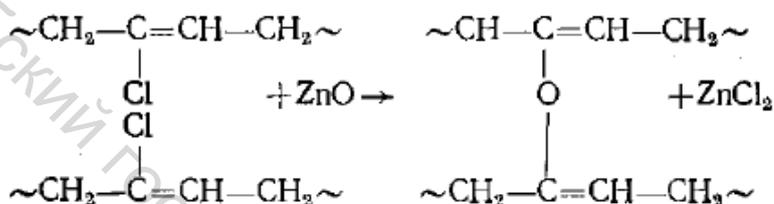
Кристаллизация хлоропренового каучука является обратимым процессом, при температуре $+45 \text{ }^\circ\text{C}$ рекристаллизуется, при этом проявляется пластичность, липкость, а затем и вязкотекучесть. При получении клеевого соединения эта операция носит название термоактивация клеевой пленки. Последующее склеивание можно рассматривать как повторную кристаллизацию клеевой пленки при охлаждении.

Клеи на основе хлоропреновых каучуков являются быстросхватывающимися, для достижения прочности достаточно 20–30 с прессования. Окончательная кристаллизация происходит в течение нескольких

часов, обычно прочность клеевого соединения определяют через 24 часа после склеивания. Охлаждение клеевого шва ускоряет процесс кристаллизации.

Так как хлоропеновые каучуки обратимо меняют свою прочность при повышении температуры, для получения термостойких клеевых соединений в состав клея вводят вулканизирующие вещества. Для осуществления процесса вулканизации в состав клея вводят оксид цинка.

Механизм вулканизации выглядит следующим образом:



При прессовании и выдержке клеевого соединения происходят процессы кристаллизации и вулканизация.

В качестве ускорителей вулканизации применяют хлорное железо, хлорид цинка, карбонат цинка и др. При температуре 130 °С вулканизация хлоропрена завершается за 40 мин, но при температуре 20 °С вулканизация продолжается несколько суток и может полностью не завершиться.

Наиболее эффективными вулканизаторами для хлоропеновых каучуков являются изоцианаты. Активность изоцианатов обуславливается наличием групп $-\text{N}=\text{C}=\text{N}$, обеспечивающих взаимодействие с гидроксильными ($-\text{OH}$) и карбоксильными ($-\text{COOH}$) группами каучуков.

Процесс вулканизации может происходить уже во время приготовления клея, поэтому в смесь вводятся вещества, предотвращающие подвулканизацию в процессе приготовления смеси: оксид магния и тиурам.

7.4 Методы приготовления клеев-растворов

Существует два метода приготовления клеев-растворов.

- Приготовление клеевой смеси с последующим растворением.

Схема технологического процесса заключается в следующем:

пластификация каучука на вальцах \rightarrow введение ингредиентов \rightarrow растворение клеевой смеси в клеешалке.

- Совмещение процесса растворения каучука с введением ингредиентов.

По первому методу клеевую смесь готовят на вальцах.

Полихлоропреновый каучук поступает в виде пленки, или в виде крупных гранул. Взвешивается необходимое количество ингредиентов клея. Пластификация каучука происходит на смесительных вальцах. Рабочую часть смесительных вальцов составляют два валка с регулируемым расстоянием между ними и с различной частотой вращения (рисунок 7.1).

Отношение частот составляет 1:1,1; 1:1,25, что обеспечивает лучшее смешение.

На вальцы в зазор подается каучук, который пластифицируется, многократно проходя между вальцами. После достижения пластичности в каучук постепенно вводятся ингредиенты в определенной последовательности.

При прохождении между вальцами смесь гомогенизируется.

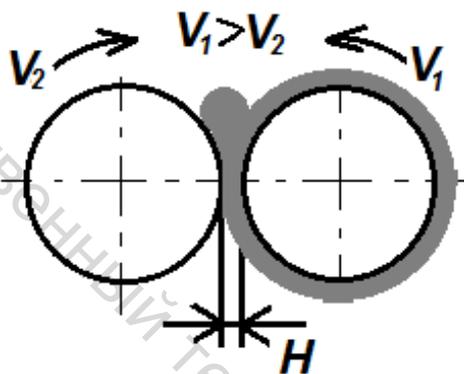


Рисунок 7.1 – Схема смесительных вальцов

Для предотвращения нагревания (опасность вулканизации) валки делаются полыми и охлаждаются пропусканием через них воды.

Существенное значение имеет порядок введения ингредиентов в каучук. Вначале вводится канифоль, затем тиурам, оксид магния, уротропин и перед концом вальцевания – оксид цинка. Трихлорид железа вводится в готовый клей не более чем за 3 суток до его применения.

Полученная клеевая смесь загружается в клеешалку, заливается частью растворителя (1/3 от необходимого объема) и перемешивается. Затем добавляется остальная часть растворителя.

Если в составе клея предусматривается дополнительный пленкообразователь (смола), то её вводят вместе со второй порцией растворителя.

Примерные технологические режимы приготовления клеевой смеси на вальцах: пластификация 5–7 мин, введение ингредиентов 10–15 мин, то есть общее время составляет 15–20 мин.

Второй способ получения клеевой смеси используется для хлоропренового каучука, не требующего пластификации на вальцах перед растворением. Растворение и введение ингредиентов осуществляется непосредственно в клеешалке при интенсивном перемешивании.

7.5 Технология применения наиритового клея

1 Подготовка клея

Хранение клея должно осуществляться при температуре от -5°C до $+10^{\circ}\text{C}$. Срок хранения клея зависит от рецептуры клея, с введенными ускорителями вулканизации – до 3 дней, а без них – до 2 недель. При хранении иногда происходит некоторая гетерогенизация – частичное оседание наполнителей, некоторое расслоение фракций раствора каучука и раствора смолы, что при перемешивании устраняется и не влияет на качество клея.

После истечения времени хранения клей закристаллизовывается, рекристаллизация осуществляется путем нагрева на водяной бане при температуре до 50°C . После возвращения клея в вязкотекучее состояние осуществляется проверка качества клея (вязкость, клеящая способность).

2 Подготовка субстрата

Осуществляется механическая обработка субстрата: взъерошивание – для натуральных кож и других волокнистых материалов с сообщающимися порами, применяются проволочные щетки; шлифование – для ячеисто пористых материалов с не сообщающимися порами, применяются абразивные полотна № 30 – 100 порезирование – для плотных материалов низа обуви (жесткие кожи, резины).

3 Намазка и сушка клеевой пленки

Клей может наноситься на обе склеиваемые поверхности однократно или двукратно:

– однократная намазка применяется для материалов, искусственных кож на текстильной основе, резиновых пористых подошв, клеем 18–20 % концентрации, за исключением монолитных, на которые клей наносится дважды;

– двукратная – используется для натуральной кожи верха и низа обуви. Допускается однократное нанесение на затяжную кромку заготовки из натуральной кожи клеем с концентрацией 23–25 %.

Сушка после первого нанесения клея 10–15 мин, после второго нанесения или однократного 40–60 мин в нормальных условиях (время сушки может

увеличиваться до 90 мин), а в сушиле при температуре 40–50 °С сушку сокращают 20–30 мин.

4 Активация клеевой пленки

- мягкий режим: $T = 80\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1\text{--}1,5$ мин;
- тепловой удар: $T = 200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3\text{--}5$ с.

5 Прессование

Продолжительность 30–60 с. Давление зависит от плотности материала низа:

- при $\rho = 0,25\text{ г/см}^2$ рекомендуемое давление 0,25 МПа;
- при $\rho = 0,6\text{--}0,8\text{ г/см}^2$ – 0,35 МПа;
- при $\rho = 0,8\text{ г/см}^2$ – 0,4 МПа.

6 Технологический выстой

В полихлоропропеновых клеях процесс вулканизации и кристаллизации клеевой пленки в основном завершается в течение 30 мин. Можно уменьшить время технологического выстоя воздействием низких температур от 0 до -20 °С. Выполняется операция «Стабилизация обуви методом охлаждения».

Склеивание наиритовым клеем может осуществляться посредством так называемого «мокрого склеивания». После нанесения клеевой пленки сокращается время сушки до 20–25 минут. Таким образом, клеевая пленка обладает высокими адгезионными свойствами и не требует активации.

Технология «мокрого склеивания» может использоваться для менее ответственных соединений, а при использовании двухкомпонентного клея и для ответственных соединений.

7.6 Достоинства и недостатки полихлоропропеновых клеев

Достоинства:

– клеевые пленки эластичные, обладают повышенной морозостойкостью, хорошо противостоят динамическому утомлению;

– клей универсален, так как склеивает большинство обувных материалов, может использоваться как для ответственных, так и для менее ответственных соединений;

– обладает высокой технологичностью, то есть легко намазывается механическим путем, имеет высокую начальную прочность, обладает продолжительным временем открытой выдержки;

– обладает продолжительной жизнеспособностью.

Недостатки:

- невысокая термостойкость клеевых соединений;
- наиритовый клей не стоек к воздействию пластификаторов, мягчителей, поэтому не рекомендуется для склеивания некоторых видов ИК и СК, высоконаполненных резиновых подошв.
- обладает низкой адгезией при склеивании жированных кож;
- достаточно сложный процесс приготовления клея и оптимизации технологических параметров его использования.

7.7 Ассортимент полихлоропреновых клеев

7.7.1 Двухкомпонентный полихлоропренового клей

Полихлоропреновые клеи могут использоваться как однокомпонентные или как двухкомпонентные. В таблице 7.1 представлена рецептура однокомпонентных клеев.

Однокомпонентные клеи не обеспечивают высокую адгезионную прочность некоторых видов обувных материалов (черные резиновые высоконаполненные подошвы на основе сажемасляных каучуков, кожи для низа обуви с повышенным содержанием жира).

Для их приклеивания можно использовать двухкомпонентные клеи. В качестве первого компонента используются те же ингредиенты, что и для однокомпонентного клея, за исключением оксида магния и смол. В качестве второго компонента клея используется отвердитель – изоцианаты.

Таблица 7.2 – Состав двухкомпонентного клея

Компонент	Ингредиенты	Рецептура, мас.ч.	Основное назначение
I	1 Найрит НТ	100	основной пленкообразователь
	2 Оксид цинка	7	вулканизатор
	3 Тиурам Д	2,2–3,0	активатор вулканизатора
	4 Уротропин	1,5	ускоритель вулканизации
	5 Канифоль	2,5–4,5	пластификатор
	6 Этилацетат	до нужной концентрации	растворитель
	7 Бензин		
II	8 Полиизоцианат Б	5	отвердитель
	9 Этилацетат	до нужной концентрации	растворитель

Двухкомпонентный клей за счет сверхактивного изоционата быстро вулканизируется и обеспечивает высокую прочность приклеивания даже трудносклеиваемых материалов. Активность изоционатов обуславливается наличием групп $-N=C=O$, которые вступают во взаимодействие с гидроксильными $-OH$, карбоксильными $-COOH$, аминогруппами NH_2 и др.

Наиболее распространены изоционаты под названием Десмодур (Германия), полиизоционат марки Б, представляющий собой смесь продуктов, из которых основным является дифенилметандиизоцианат.

В отличие от однокомпонентных клеев в рецептуре двухкомпонентного клея отсутствуют смолы, так как изоционаты взаимодействуют не только с каучуком, но и со смолами, что ослабляет активность процесса вулканизации.

Первые пять ингредиентов растворяют в смеси растворителей бензин + этилацетат с концентрацией 20 %. В качестве второго компонента выступает 20% раствор полиизоционата Б в этилацетате. Второй компонент вводят в первый в количестве 5 % непосредственно на рабочем месте, так как «жизнестойкость» клея после введения отвердителя составляет 4–6 часов.

7.7.2 Полихлоропреновые клеи торговой марки «Луч ПХК»

Полихлоропреновые клеи торговой марки «Луч ПХК» изготавливаются на ЧПУП «Химическое производство» г. Минск. Ассортимент клеев, их технические характеристики и свойства представлены в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Ассортимент полихлоропреновых клеев «Луч ПХК»

Торговые марки	Применение	Технические характеристики	Свойства
1	2	3	4
«Луч ПХК» 2010	Для намазки пластмассовых каблуков и кожкартонных задников методом окунания. Предпочтительнее склеивание холодным способом. В случае	Концентрация, %: 13,0–14,0; Прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм.	Имеет хорошую адгезию к каблукам из АВС-пластика и др. пластических масс, задникам из кожкартона и термопластичных материалов. Наличие в рецептуре адгезионных добавок позволяет производить склеивание холодным способом и с термоактивацией, в случае полного высыхания

Продолжение таблицы 7.3

1	2	3	4
	полного высыхания клеевые пленки термоактивируют		клеевых пленок. Клеевое соединение водостойкое
«Луч ПХК» 2013	Применяют для основного и вспомогательного крепления в обуви; склеивания кожи, резины, тканей, картона, кожкартона, текстильных, термопластичных и других различных материалов в других отраслях промышлен- ности и в быту)	Концентра- ция, %: 21,0–22,0; Прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм	Имеет хорошую адгезию к перечисленным материалам. Наличие в рецептуре адгезионных добавок позволяет производить склеивание холодным способом и с термоактивацией, в случае полного высыхания клеевых пленок. Для повышения теплостойкости рекомендовано использовать клей с отвердителем (двухкомпонент- ный). Клеевое соединение водостойкое
«Луч ПХК» 2013М\ 2013М2 Моди- фициро ванный	Применяют для основного и вспомогательного крепления в обуви; склеивания кожи, резины, тканей, картона, кожкартона, текстильных, термопластичных и других различных материалов в других отраслях промышленности и в быту)	Концентра- ция, %: 21,0–22,0; Прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм	Клеи модифицированные, имеют высокие показатели первоначальной прочности при сдвиге и расслаивании, повышенную адгезию. Для повышения теплостойкости рекомендовано использовать клеи с отвердителем (двухкомпо- нентный). Наличие в рецептуре адгезионных добавок позволяет производить склеивание холодным способом и с термоактивацией, в случае полного высыхания клеевых пленок. Клеевое соединение водостойкое. Клеи содержат толуол
«Луч ПХК» 2014	Клей применяют для основного и вспомогательного	Концентра- ция, %: 22,5–23,5;	Клей имеет хорошую адгезию к перечисленным материалам.

Продолжение таблицы 7.3

1	2	3	4
---	---	---	---

«Луч ПХК» 2014	крепления в обуви, склеивания кожи, резины, тканей, картона, кожкартона, поролона, текстильных, термопластичных и других материалов в кожгалантерейной в других отраслях промышленности и в быту. В обувном производстве клей рекомендован для основного крепления в текстильной обуви; для вспомогательного крепления применяют для намазки заготовок и стелек при клеевой затяжке; намазки пластин пористой резины при сборке каблучков, вставки подносок, вкладных стелек и других целей	прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм; плотность, г/см ³ : 0,85–0,86	Для вспомогательного крепления клей применяют холодным способом; для основного крепления рекомендовано полное высыхание клеевых пленок с последующей термоактивацией. Клеевое соединение водостойкое
«Луч ПХК» 2015	Клей применяют для изготовления утепленных основных и вкладных стелек, стелечных узлов и других целей при производстве обуви; для склеивания кожи, резины, тканей, картона, кожкартона, текстильных, термопластичных и других различных материалов в других отраслях промышленности и в быту	Концентрация, %: 23,6–24,6; прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм	Клей контактный, имеет хорошую адгезию к выше перечисленным материалам. Клей применяют холодным способом, но в случае полного высыхания клеевых пленок, их термоактивируют. Клеевое соединение водостойкое

Продолжение таблицы 7.3

1	2	3	4
---	---	---	---

«Луч ПХК» 2051	Клей применяют холодным способом в обувной, кожгалантерейной и других отраслях промышленности для склеивания натуральной, синтетической и искусственной кожи на тканевой основе, резины, тканей, картона, кожкартона, текстильных, термопластичных и других материалов. В обувном производстве клей может использоваться для основного и для вспомогательного крепления	Концентрация, %: 21,5–22,5; прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм	Клей имеет хорошую адгезию к перечисленным материалам. Клей технологичен в работе. При использовании клея для основного крепления рекомендовано производить полное высыхание клеевых пленок и последующую их термоактивацию. Для вспомогательного крепления рекомендовано холодное склеивание. Клеевое соединение водостойкое
«Луч ПХК» 2051М2 Модифицированный	Клей применяют холодным способом в обувной, кожгалантерейной и других отраслях промышленности для склеивания натуральной, синтетической и искусственной кожитканевой основе, резины, тканей, картона, кожкартона, текстильных, термопластичных и других материалов. В обувном производстве клей может использоваться для основного и для вспомогательного крепления	Концентрация, %: 21,5–22,5; прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм	Клей контактный, модифицированный имеет высокие показатели первоначальной прочности при сдвиге и расслаивании, повышенную адгезию к перечисленным материалам. Клей технологичен в работе. Клеевое соединение водостойкое. Клей содержит толуол

Окончание таблицы 7.3

1	2	3	4
---	---	---	---

«Луч ПХК» 2053	Клей рекомендован для изготовления стелечных узлов при производстве обуви. Применяют для изготовления стелечных узлов (возможно нанесение клея на одну из склеиваемых поверхностей при склеивании стельки с полустелькой при изготовлении узлов для низко-каблуточной обуви), обтяжки пластмассовых каблуков и платформ, вклеивания вкладных стелек и подпяточников, склеивание слоев основной стельки (меховой и картонной) и других технологических операций сборки и пошива обуви, кожгалантереи, в быту	Концентрация, %: 28,5–29,5; прочность склеивания через 24 ч, не менее 2,7 н/мм	Клей имеет хорошую адгезию к вышеперечисленным материалам, повышенную липкость и большой интервал «времени открытой выдержки», что позволяет применять его холодным способом. В случае полного высыхания клеевых пленок, производят их термоактивацию. Возможно использование при одностороннем нанесении клея (нанесение клея на одну из склеиваемых поверхностей). Клеевое соединение водостойкое
----------------	---	--	---

Клей должен храниться в плотно закрытой таре при температуре +15 °С +25 °С в течение 12 месяцев. Клей не морозостоек: при температурах ниже +10 °С повышает вязкость и замерзает.

Модифицированные клеи имеют повышенную морозостойкость – (+5 °С). При нормальных температурных условиях клеи приобретают вязко – текучее состояние. При необходимости для размораживания применяют водяную баню. Качество клея после размораживания не снижается.

ТЕМА 8. ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ КЛЕЙ

8.1 Область применения, торговые марки полиуретановых клеев

Полиуретановый клей является сильнополярным клеем с высокой адгезией практически ко всем обувным материалам. Полиуретановые клеи отличаются универсальностью и позволяют получать высокопрочные клеевые соединения, эластичные, термостойкие, стойкие к действию жиров, масел, бензина.

Полиуретановый клей применяется для ответственных соединений:

- приклеивание подошв из полимеров: полиуретанов, термоэластопластов, поливинилхлоридов;
- приклеивание подошв из различных материалов к верху обуви из ИК и СК, жированных кож;
- промазывание затяжной кромки следа верха обуви при изготовлении обуви литьевого метода крепления.

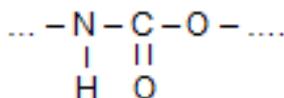
Полиуретановый клей может использоваться и вместо полихлоропренового для приклеивания резиновых и кожаных подошв к верху обуви из кожи и текстильных материалов.

Торговые марки полиуретановых клеев:

- клей «Луч ПУ» № 3040 – 3110, в основном используются № 3062 и 3072, Минск;
- Десмоколл № 170-630, в основном в РБ используются № 400, 530. Изготавливаются в Германии ф. «Бауер»;
- ПУ, Монофлекс, Эластик-2006Т, УК, СКУ, КП, Витур, Сурелл, изготавливается в России;
- Alkor, Pliobond, Италия; Ultraflex, Австрия; Бониколь ТЭР, Польша.

8.2 Состав и свойства полиуретанового клея

Основу полиуретанового клея составляют полиуретаны, содержащие в полимерной цепи сильнополярную и активную уретановую группу



В обувной промышленности могут применяться одно- и

двухкомпонентные полиуретановые клеи-растворы. Простейшим вариантом однокомпонентного клея является раствор уретанового эластомера (обычно 18–20 % концентрации).

В случае же двухкомпонентного клея первый состав представляет собой раствор уретанового эластомера (18–20 % концентрации), а второй состав – раствор изоционата (обычно той же концентрации). Оба состава смешиваются непосредственно перед применением, так как жизнеспособность такого клея составляет не более 4–6 часов (в зависимости от вида изоционата и его количества), а затем в результате структурирования вязкость клея повышается и он становится непригодным к использованию.

Типовые рецепты двухкомпонентного клея представлены в таблице 8.1.

Таблица 8.1 – Состав полиуретанового клея

Компонент	Рецепт, массовых частей		Назначение
	<i>a</i>	<i>б</i>	
Десмоколл 400	18–20	–	клеящее вещество, пленкообразователь
Эластик 2006	–	15–16	клеящее вещество, пленкообразователь
Полиизоционат марки Б	0,5–2,0	1–4	отвердитель
Этилацетат	65–80	70–85	растворитель клеящего вещества
Ацетон	2–15	0–15	растворитель клеящего вещества и отвердителя

Рецепт *a* и *б* используется при приклеивании резиновых и кожаных подошв к верху обуви из натуральных кож и ИК и СК.

Рецепт *a* используется при приклеивания полиуретановых подошв к верху обуви из натуральных кож и ИК и СК, для промазки верха обуви в литьевых методах крепления.

Важной характеристикой уретанового каучука является его способность к кристаллизации. Слабокристаллизующийся каучук – Десмаколл 176, среднекристаллизующийся – Десмаколл 400 и сильноокристаллизующийся – Десмаколл 500, 510, 530, 540. Высокая скорость кристаллизации обеспечивает короткие режимы прессования (20–30 с) при получении высокой прочности склеивания. Для клея на основе Десмоколл 400 высокая прочность склеивания достигается при прессовании 60 с.

Изоционаты обеспечивают высокую прочность клеевого соединения, высокую термостойкость и эластичность.

Полиизоцианат марки Б представляет собой смесь диизоцианатдифенилметана и полиизоцианатов большой молекулярной массы. Полиизоцианат при температуре выше 10 °С представляет собой темную жидкость со специфическим запахом. При температуре ниже 10 °С полиизоцианат начинает кристаллизовываться, но при нагревании выпавшие в осадок вещества растворяются.

В полиуретановые клея помимо основного пленкообразователя можно вводить различные добавки, улучшающие его адгезионные и технологические свойства. Для повышения адгезии к обувным резинам в клей добавляют хлорированный полихлоропрен (хлорнаирит, аллопрен Р-40) в виде раствора в ацетоне. При этом сокращается время сушки клеевой пленки после нанесения клея.

Введение наполнителя диоксида кремния (аэросил-175) повышает начальную прочность склеивания, а для однокомпонентного клея и терmostойкость. Введение в клей небольших количеств перхлорвиниловой смолы повышает его начальную липкость.

В качестве модификатора для повышения адгезионной способности в полиуретановый клей можно вводить дихлорамин. Это эффективно для клеевого крепления подошв из дивинилстирольных термоэластопластов (ТЭП). При этом происходит модифицирование поверхности ТЭП, без чего адгезия к этим материалам недостаточна.

8.3 Достоинства и недостатки полиуретанового клея

Достоинства:

– полиуретановый клей обладает высокой адгезией к большинству обувных материалов, а также имеет высокую когезионную прочность клеевых пленок;

– полиуретановый клей обладает высокой терmostойкостью, водо-, масло- и бензостойкостью. Рекомендуется к применению для обуви специального назначения;

– применение полиуретанового клея помогает существенно расширить ассортимент подошвенных материалов, так как имеет высокую адгезию к различным материалам;

– полиуретановый клей обладает высокой адгезией к материалам близким по химическому составу (полиуретаны, термоэластопласты), что позволяет в некоторых случаях прикреплять низ обуви к верху обуви без механической обработки;

– полиуретановый клей повышает прочность крепления низа обуви в обуви литьевого метода крепления;

– высокие силы когезии и высокая скорость кристаллизации клеевой пленки позволяет сокращать производственный цикл изготовления обуви (время после приклеивания подошвы и снятие обуви с колодки минимальное);

– полиуретановый клей обладает высокой стойкостью к старению.

Недостатками клея является их токсичность, так как полиизоционат является токсичным веществом. На поверхности клеевой пленки может образовываться конденсат, то есть происходит поглощение влаги из окружающей среды. Короткое время открытой выдержки, короткая жизнеспособность клея.

Отличительной особенностью клеевых пленок полиуретанового клея является то, выполняется операция – освежения клеевой пленки. Выполняется, если время пролежки намазанных деталей перед выполнением операции «активация клеевой пленки» более одних суток (выходные, праздники, сменность). Освежение клеевой пленки осуществляется клеем 5 % концентрацией с последующей пролежкой 7–10 мин.

Для устранения одного из главных недостатков полиуретанового клея – токсичности – можно использовать способ блокировки изоционата. Блокированные изоционаты получают при взаимодействии изоционатов с соединениями, содержащими подвижный атом водорода, который является блокиратором. При нагревании клеевого соединения свыше 100 °С (процесс термоактивации клеевой пленки) происходит обратный процесс с выделением активного изоционата, который сшивает структуру уретанового каучука.

Данный способ не нашел большого распространения в обувном производстве, так как при коротких режимах термоактивации клеевых пленок, она нагревается в среднем до температуры 60 °С, что является не достаточным для перевода изоционата в активное состояние.

Однако, применяемые чаще всего изоционаты Десмодур и полиизоционат Б нелетучи, поэтому относительно безопасны.

Одним из недостатков полиуретановых клеев является трудность в механизации их нанесения, так как изоционаты обладают высокой химической активностью и способны вступать в реакции с металлами и резинами. Возникает проблема загрязнения оборудования и сложность его очистки.

При сушке клеевой пленки полиуретанового клея инфракрасными лучами есть вероятность пожароопасности, так как этот клей имеет в своем составе пожароопасные органические растворители.

8.4 Получение полиуретанового клея

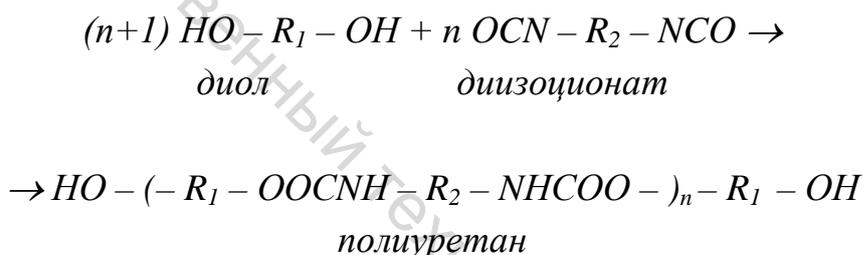
Для получения полиуретанового обувного клея используется два компонента: 20 % раствор уретанового каучука и 20 % раствор отвердителя.

В качестве уретанового каучука используются простые или сложные полиэфиры (диолы), содержащие концевые гидроксилсодержащие группы (ОН): HO – R – OH: десмаколлы, эластомеры и др.

В качестве отвердителя используют изоцианаты: диизоцианат, триизоцианат торговой марки «Десмодур-20», лейконат (Россия), полиизоцианат марки Б.

После введения отвердителя жизнеспособность клея составляет 4–6 часов. Поэтому особенностью двухкомпонентного клея является то, что смешение осуществляется непосредственно на рабочем месте из расчета 3–9 частей отвердителя на 100 частей полиуретана, то есть первого компонента.

После смешивания компонентов происходит реакция присоединения



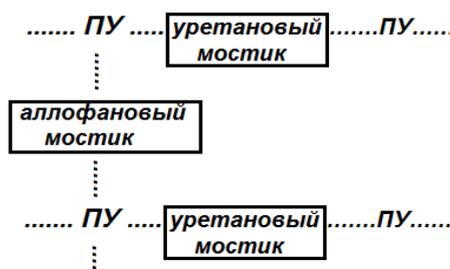
Реакция происходит между группами ОН и NCO за счет оттяжки водородного атома к азоту.

Структура и свойства полиуретанового клея зависят от исходных веществ, структуры радикалов R₁ и R₂, от молекулярного веса синтетического полимера и от соотношения гидроксильных и изоцианатных групп.

После приклеивания подошвы и прессования происходит процесс сшивания макромолекул полиуретана. Реакция происходит при взаимодействии групп ОН с группами NHO, с образованием, так называемых уретановых мостиков. Соотношение групп ОН к группам NHO равно примерно 1:1. Кроме этого возникают связи между NH-группами с группами NHO с образованием аллофанатных мостиков.

Макромолекулы клеевого шва оказываются сшитыми редкими, но прочными связями, которые практически не снижают эластичности клеевого шва.

Активные изоцианатные группы взаимодействуют также с активными группами субстрата.



Обувная промышленность получает уретановые эластомеры в гранулированном виде (гранулы янтарного цвета). Изготовление клея осуществляется в клеемешалке. Гранулы полимера растворяют в растворителе. Продолжительность растворения от 6 до 10 часов при перемешивании. В качестве растворителя используется один этилацетат или в смеси с ацетоном. Растворитель добавляют в 2 приема: вначале 1/3 и потом 2/3 от всего количества.

Если подогреть клеемешалку до температуры 35–45 °С, время растворения можно сократить. После завершения растворения получается однокомпонентный клей, готовый к применению. Если технологией предусмотрено применение двухкомпонентного клея, в полученный клей-раствор перед применением добавляют изоцианаты, которые поступают в виде 20 %-го раствора в ацетоне.

Для увеличения жизнеспособности клея рекомендуется добавлять структурирующую добавку – ализорин, в расчете 0,01 массовых частей. В этом случае жизнеспособность увеличивается до 3 суток. Это позволяет вводить второй компонент клея в химцехе.

8.5 Ассортимент полиуретановых клеев

Полиуретановый клей может состоять из одного компонента – уретанового каучука в смеси растворителей (ацетон + этилацетат). Клей называют однокомпонентным, он обладает рядом достоинств:

- не токсичен, так как не содержит изоцианатов;
- возможностью использовать его при автоматизированной намазке клеевой пленки, так как не содержит реакционноспособных изоцианатов, вступающих в реакцию с металлами, резинами.

По прочности склеивания однокомпонентный клей уступает двухкомпонентному, но как правило, прочность остается в пределах нормативной. При температуре от отрицательной до 30–40 °С прочность клеевых соединений, полученных с применением одно- и двухкомпонентных

клеев, практически одинакова, но при температуре выше 30–40 °С прочность однокомпонентного клея начинает падать. Однокомпонентный клей уступает двухкомпонентному и по показателю начальной прочности (скорости схватывания), термостойкости и стойкости к действию пластификаторов и жиров. Однокомпонентные полиуретановые клеи могут применяться в тех случаях, когда повышенная термостойкость и стойкость к действию пластификаторов и жиров не является обязательным требованием к клеевым соединениям.

Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств в состав клея вводятся специальные добавки. Для повышения начальной прочности, термостойкости в состав однокомпонентного клея вводится аэросил (диоксид кремния). Аэросил ускоряет кристаллизацию уретанового каучука, то есть выполняет роль отвердителя.

В состав однокомпонентного вводятся полимеры в расплавленном состоянии (полипропилен до 10 массовых частей). Такой клей менее дорогой и обладает высокой начальной прочностью.

Для повышения адгезии при приклеивании резиновых подошв в первый компонент клея вводится 50 % раствор хлорнаирита в этилацетате (аллопрен) в количестве 3–8 %.

Полиуретановый клей может изготавливаться в виде дисперсии, это является перспективным направлением. Такие клеи нетоксичны и непожароопасны. Водные дисперсии полиуретанов можно получить различными методами: диспергированием в смеси ацетона с водой, диспергированием на стадии образования полимера или в расплаве.

Фирма «Байер» выпускает водную дисперсию полиуретана для изготовления одно- и двухкомпонентных клеев под названием Десмокол КА 8066 (40 % концентрации в воде).

Экспериментально разработан метод, при котором изоцианаты вводятся в состав клея в виде микрокапсул. При повышенной температуре микрокапсула разрушается и изоцианат становится активным. По своим свойствам такой клей обладает всеми свойствами двухкомпонентного клея, но не токсичен и имеет высокую жизнеспособность.

Ассортимент полиуретановых клеев, изготавливаемых на ЧПУП «Химическое производство» г. Минск, представлен в таблице 8.2.

Клеи 3062М, 3062М2, 3072М, 3072М2 – модифицированные, имеют повышенную морозостойкость. При температуре ниже + 5 °С повышают вязкость, белеют и замерзают.

Таблица 8.2 – Ассортимент полиуретановых клеев марки «Луч ПУ»

Показатели	Торговая марка «Луч ПУ»					
	3062	3062М, 3062М2	3072	3072М, 3072М2	3082	3110
Назначение	Для склеивания подошв из поливинилхлорида (ПВХ), полиуретана (ПУ), термоэластопласта (ТЭП), кожеподобной резины (КПР), тунита и термотунита, маслобензостойкой резины (МБС) с верхом обуви из натуральных, синтетических и искусственных материалов (ИС) и (СК)					
Основа	Полимер, функциональные добавки					Полимер
Концентрация, %	15,0 – 16,5		16,5 – 17,5		17,5 – 18,5	12,0–13,0
Прочность склеивания через 24ч, Н/мм, не менее	5,0					-
Область применения	Применяется как однокомпонентный, так и двухкомпонентный с отвердителем					
	Для однократной намазки	Для однократной намазки; для второй намазки		Для однократной намазки	Для первой намазки в комбинации с клеем для второй намазки	
Свойства	Характеризуется высокой адгезией к трудно склеиваемым материалам (резина МБС, ТЭП, ПВХ и др); термостойкие; имеют высокие показатели первоначальной прочности при сдвиге и расслаивании					
Условия хранения	В плотно закрытой таре при температуре от + 15 до + 25 °С в течение 12 месяцев					

Не модифицированные клеи при температуре ниже + 8 °С повышают вязкость, белеют и замерзают. При нормальных температурных условиях клеи приобретает вязко-текучее состояние. Для размораживания клея используют водяную баню. Свойства клея после размораживания не меняются.

8.6 Технология применения полиуретанового клея

В технологии использования полиуретанового клея имеются все типовые этапы применения клеев.

1 этап. Подготовка клея. Растворение первого и второго компонента в растворителях. Уретановые эластомеры поступают в виде гранул янтарного цвета. В клеемешалку загружается эластомер и 1/3 растворителя от общего количества. Осуществляется перемешивание и после получения однородной массы добавляется оставшийся растворитель. Время растворения 7–8 часов при комнатной температуре. Для некоторых видов полиуретанов до 10 ч. Для ускорения растворения осуществляется подогрев клеемешалки теплой водой с температурой 35–40 °С.

После завершения растворения получается однокомпонентный клей.

Для получения двухкомпонентного клея в полученный клей перед применением добавляют отвердитель, который поступает обычно в виде 20 % раствора изоционата в ацетоне. Введение второго компонента (отвердителя) 3 – 9 частей в первый компонент. После введения отвердителя осуществляют перемешивание до равномерного распределения с последующей выдержкой в течение 10 мин. Жизнеспособность клея составляет 4–6 часов. Потеря жизнеспособности клея выражается в появлении побеления его поверхности.

2 этап. Подготовка поверхности субстрата. Подготовка следа обуви включает такие операции, как удаление складок на затяжной кромке, взъерашивание, горячее формование, шлифование поверхности затяжной кромки, обеспыливание.

Для заготовок из ИК и СК может выполняться матовое шлифование – снятие глянцевого поверхностного слоя, без нарушения основной части полимерного поверхностного слоя или протирание растворителем.

Для велюра, спилка и текстиля после выполнения операций по удалению складок и формованию следа обуви выполняется только обеспыливание поверхности.

Подошвы из поливинилхлорида обрабатывают раствором этилацетата с бензином, из ТЭП галогенируют хлорсодержащими веществами, из ПУ – взъерашивают.

Могут не подвергаться механической обработке следующие материалы: СК на основе полиуретанов и полиэфиров, полиуретановые подошвы не окрашенные, материалы на основе поливинилхлорида. Поверхности этих материалов промываются растворителями.

3 этап. Намазка клеевой пленки. Сушка клеевой пленки.

Намазка клеевой пленки может осуществляться двукратная и однократная. Двукратная намазка целесообразна для материалов с высокой пористостью, тогда возможно глубокое проникновение клея в материал. Это детали из натуральной кожи, текстильных материалов, пористого полиуретана. В основном используется двукратная намазка. Первая намазка клеем концентрацией 8–10 %, вторая клеем концентрации 18–20 %.

Однократная намазка может использоваться для ИК с поливинилхлоридным покрытием, для подошв резиновых не пористых, кроме резины «Стиронип».

Сушка после первой намазки 10–15 мин, после второй и однократной 60–90 мин. Время сушки может быть сокращено за счет повышения температуры сушки и конвекции до 7 и 20 мин соответственно, для первой и второй сушки. Не рекомендуется повышать температуру сушки клеевой пленки выше 50 °С, так как интенсивное испарение растворителя приводит неоднородному формированию клеевой пленки адгезива.

Для двухкомпонентных клеев, содержащих активные структурирующие агенты, длительная выдержка после нанесения клея не рекомендуется, так как в клеевой пленке могут произойти процессы структурирования, в результате чего она может потерять липкость и аутогезионную способность. Поэтому, если при склеивании двухкомпонентными клеями выдержка длилась около суток, следует выполнять операцию «освежение клеевых пленок» малоцентрированным (5 %) раствором того же клея.

4 этап. Активация клеевой пленки может осуществляться «тепловым ударом» и при более мягких режимах.

«Тепловой удар»: температура 180–230 °С, продолжительность 2–6 с.

Мягкий режим: температура 90–130 °С, продолжительность 20–60 с.

Температура на клеевой пленке должна составлять 55–60 °С.

5 этап. Прессование.

Режимы прессования: давление 0,25–0,45 МПа, время 40–60 с. Режимы прессования зависят от плотности подошвы.

– для полиуретановых подошв: давление 0,25–0,3 МПа, в течение 40–60 с;

– для резиновых подошв: давление 0,3–0,35 МПа, в течение 60–90 с;

– кожаных подошв, монолитной резины: давление 0,35–0,45 МПа, в течение 60 – 90 с;

6 этап. Выстой. Выдержка обуви после прессования не менее 30 мин.

ТЕМА 9. КЛЕИ НА ОСНОВЕ ТЭРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ (ТЭП)

9.1 Область применения, состав и получение клея на основе ТЭП

Клей на основе ТЭП используется для:

- приклеивания подошв из термоэластопластов к заготовке из натуральных кож;
- при изготовлении обуви методом литья, когда в качестве литьевой композиции используется термоэластопласт.

Известен клей на основе дивинилстирольных термоэластопластов.

Таблица 9.1 – Состав клея на основе дивинилстирольных термоэластопластов

Ингредиент	Рецепт, мас. ч.		Назначение
	<i>a</i>	<i>б</i>	
1 Полимер дивинилстирольный ДСТ-30-814	17	22,3	Клеящее вещество, основной пленкообразователь
2 Бутилфенолформальдегидная смола 101-К	-	8,9	Дополнительный пленкообразователь, повышает адгезионную способность клея
3 Смола инденкумароновая смола	8	-	
4 Хлорнаирит	-	2,2	Адгезионноактивная добавка
5 Канифоль	2	-	Пластификатор
6 Полиизоционат	0–1,5	-	Отвердитель
7 Этилацетат	33–36	34	Растворитель
8 Ацетон	0–16,5	-	
9 Бензин	22	32,6	

Рецепт *a* наносят на след обуви при литье низа обуви из ТЭП, рецепт *б* используется при клеевом методе крепления подошвы из термоэластопластов.

Раствор полиизоционата в виде 20–50% раствора в ацетоне вводят непосредственно перед применением.

Клеи на основе ТЭП являются быстросхватывающими. Высокая адгезия клеев на основе ТЭП к подошвам из термоэластопластов объясняется их химическим сходством. Обладает высокой адгезией к натуральной коже верха обуви и не пригоден для склеивания ИК и СК с ПУ и ПВХ покрытием.

В зоне контакта адгезива с субстратом происходят диффузионные процессы, которые могут привести к исчезновению границы раздела и образованию прочной адгезионной связи. Глубина взаимной диффузии зависит от температуры, продолжительности и величины давления в зоне контакта, а также от физического состояния адгезива и субстрата.

Для обеспечения когезионных свойств клеевой пленки используют ТЭП с содержанием стирола 20–25%.

Способ получения. Полимер дивинилстирольный в виде крошки или пленки загружают в клеешалку, заливают 1/3 растворителя (этилацетат + бензин в соотношении 1:1). После получения однородной массы добавляют оставшийся растворитель. Остальные ингредиенты вводят в виде растворов в растворителе. Допускается вводить все ингредиенты в размельченном виде одновременно с полимером. Клей используется через 24 ч после приготовления. При температуре 18–20 °С срок годности составляет 25–30 суток. Раствор полиизоционата в ацетоне вводят непосредственно перед применением.

9.2 Технология применения клея на основе ТЭП

1 этап. Подготовка клея. Для восстановления нормативной вязкости в клей вводят растворитель и тщательно перемешивают.

2 этап. Подготовка поверхности субстратов. Заготовка из натуральной кожи подготавливается традиционным способом. Подошва из ТЭП галогенируется. Галогенирующий раствор наносится щеткой, при сушке подошвы переворачиваются ходовой поверхностью вверх. Продолжительность сушки до 4 часов. Эффект галогенирования сохраняется до 4 ч. Оптимальные режимы для галогенирования: влажность не более 65 %, в затемненном помещении с вытяжкой.

3 этап. Намазка затяжной кромки и неходовой поверхности подошв.

Намазка затяжной кромки для обуви клеевого метода крепления двукратная: первая намазка клеем концентрации 16–18 %, продолжительностью сушки 5–10 мин; вторая клеем концентрации 30–35 %, продолжительностью сушки 45–60 мин. Подошвы промазывают однократно клеем концентрации 30–35%, сушка 45–60 мин.

При литевом методе крепления затяжную кромку промазывают однократно, время сушки 2–3 мин.

4 этап. Термоактивация: $T = 100–120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30–40\text{ с.}$, или $T = 170–230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 4–8\text{ с.}$

5 этап. Прессование при давлении 0,25 МПа, продолжительность 30–60 с.

6 этап. Технологический выстой не менее 30 мин.

10 ТЕМА. КЛЕЙ НА ОСНОВЕ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА (РЕЗИНОВЫЙ)

10.1 Область применения клея на основе натурального каучука

Клей на основе натурального каучука (резиновый) используется в основном для вспомогательного склеивания.

Основное использование клея на основе натурального каучука:

- сборка подкладки с верхом обуви (намазка межподкладки, кожподкладки, боковинки и др.);
- загибка деталей верха ручным способом;
- вклеивание вкладной стельки;
- наклеивание на каблуки и комбинированные стельки обтяжек;
- предварительная накладка резиновых подошв, набоек и каблуков;
- для затяжки гусариковой обуви.

10.2 Состав клея на основе натурального каучука и его свойства

Таблица 10.1 – Состав клея на основе натурального каучука

Ингредиент	Рецепт			Назначение
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
1 Каучук натуральный	6–10	9–14	8–14	Клеящее вещество
2 Бензин	90–94	76–88	85–92	Растворитель
3 Канифоль	–	3–10	–	Пластификатор
4 Сера	–	–	0,24–0,42	Вулканизатор
5 Белила цинковые	–	–	0,24–0,42	Ускоритель вулканизации
6 Антистатическая присадка	0–0,002	0–0,0028	0–0,0028	Для снятия статического электричества

Рецепт *a* – для сборки заготовки верха, дублирование межподкладки, загибки деталей, предварительной накладки подошв, обтяжки стелек, вклеивание вкладных стелек.

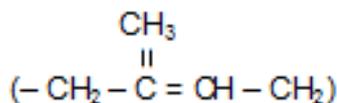
Рецепт *b* – для сборки заготовки из искусственных и синтетических кож, для дублирование межподкладки с верхом из синтетической кожи, для загибки

края деталей в заготовках из искусственной и синтетической кожи, накладки кожаных подошв в допдельной обуви, окантовка стелек, обтяжка каблучков.

Рецепт 2 – затяжка гусариковой обуви, предварительное наклеивание резиновой набойки к кожаному каблучку.

Натуральный каучук добывают из сока гевеи в странах Юго-Восточной Азии методом подсочки. Из млечного сока методом коагуляции извлекают твердый каучук и консервируют методом копчения.

Натуральный каучук представляет собой 1,4 – цис – полиизопрен. По химической природе является термопластичным эластомером растительного происхождения $(C_5H_8)_n$.



В настоящее время клей на основе натурального каучука используется для вспомогательного склеивания при сборке заготовке.

Свойства клея на основе натурального каучука:

– высокая липкость клеевых пленок в сухом состоянии. Поверхности, на которые нанесен клей, можно склеить при контактном давлении спустя несколько недель после его нанесения;

– старение каучука происходит в результате окислительной деструкции (присоединение кислорода), при этом уменьшается его прочность и эластичность;

– при взаимодействии натурального каучука с серой происходит процесс вулканизации, соединение через атомы серы длинных макромолекулярных связей с образованием сетчатых структур. Это придает каучуку высокую эластичность в широком интервале температур.

Достоинства:

– обладает хорошей адгезией к большинству обувных материалов (натуральная кожа, резина, картон);

– клеевые соединения обладают хорошими эксплуатационными свойствами (водонепроницаемые, эластичные, не жесткие);

– высокая технологичность: не требуется подготовка субстрата, высокая скорость схватывания и начальная прочность, склеивание осуществляется без высокого давления, можно выполнять машинную намазку.

Недостатки:

– недостаточная бензо- и маслостойкость;

– высокая пожароопасность, повышает загазованность помещений;

- клей склонен к самопроизвольному структурированию, что вызывает потери клея (повышение вязкости, наплывы на банках);
- клеи на основе невулканизированных каучуков разрушаются при температуре около 66 °С, вулканизированные клеи стойки до 93 °С.

10.3 Метод приготовления и методика применения клея на основе натурального каучука

Натуральный каучук (20–30 кг.) пропускают через вальцы три, четыре раза до образования шкурки толщиной 3–5 мм. Для ускорения процесса можно осуществлять термопластификацию натурального каучука при температуре 50–60 °С в течение 16–20 ч. с последующим однократным пропуском через вальцы. Ингредиенты вулканизации вводят в каучук на вальцах.

Пластифицированный каучук нарезают на мелкий куски, загружают в клеешалку и заливают половиной растворителя и добавляют раствор антистатической присадки. Для ускорения растворения используются нагрев водой ($T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$). По мере растворения заливают остальной бензин.

Для снижения вязкости в клей рекомендуется добавлять спирт этиловый в количестве 1–2 % от массы клея.

Используется упрощенная технология применения: однократная намазка без активации клеевой пленки.

После намазки клеевую пленку высушивают при температуре окружающей среды в течение 15–45 мин. Детали с высушенной пленкой склеивают вручную или под давлением в зависимости от применяемого оборудования.

10.4 Ассортимент клеев на основе натурального каучука

Клей резиновый Луч НК 1010; 1025 имеет концентрацию 8,5–13,5 %.

Применяется для сборки заготовок обуви, кожгалантереи, одежды из натуральной кожи (загибка краев деталей, намазка тесьмы, наклеивания межподкладки, соединения деталей верха и подкладки, наклеивания боковинок и других операций).

Клей имеет хорошую адгезию к натуральной коже, текстилю, картону и другим материалам, применяемым в производстве обуви, галантереи, одежды.

Клей резиновый Луч НК 1020 имеет концентрацию 12,5–16,9 %, **Луч НК 1021** – 17,0–17,5 %.

Применяется для сборки заготовок из натуральных, искусственных и синтетических материалов при пошиве обуви, галантереи, одежды. Для затяжки обуви строчечно-клеевого и рантоклеевого методов крепления, окантовки стелек, вклеивания вкладных стелек и других операций.

Клеи содержат канифоль, характеризуются повышенной липкостью, имеет хорошую адгезию к натуральной, искусственной, синтетической коже, текстилю, картону и другим материалам, применяемым в производстве галантереи, одежды, обуви.

Прочность склеивания резинового клея марки Луч НК через 24 часа – не менее 1,0 Н/мм. Клей представляет собой однородную массу светло-серого или светло-бежевого цвета.

Клей необходимо хранить в плотно закрытой таре при температуре (15–25) °С в течение 12 месяцев. Клей морозостоек – не замерзает, но повышает вязкость при температуре ниже +5 °С. При нормальных температурных условиях клей приобретает первоначальное вязко-текучее состояние.

11 ТЕМА. ОБУВНЫЕ КЛЕИ ДЛЯ ВСПОМОГАТЕЛЬНОГО И ВТОРОСТЕПЕННОГО СКЛЕИВАНИЯ

11.1 Карбоксиметилцеллюлозный клей (КМЦ)

Карбоксиметилцеллюлозный клей представляет собой раствор карбоксиметилцеллюлозы в воде.

Карбоксиметилцеллюлоза – порошкообразный или волокнистый продукт белого цвета, хорошо растворяющийся в воде.

Образует вязкий раствор, обладает хорошими клеящими свойствами. Карбоксиметилцеллюлозный клей биостоек, не токсичен, стоек к действию жиров, масел и органических растворителей.

Область применения:

- наклеивание этикеток;
- в качестве загустителя латексных клеев;
- вклеивание вкладных стелек.

Клей готовят вводя карбоксилметилцеллюлозу в кипящую воду, перемешивают без дальнейшего подогрева до получения однородной густой массы. Если клей предназначен для наклеивания этикеток, то дополнительно вводят тальк.

Технология применения заключается в однократном нанесении клея на одну из склеиваемых поверхностей, выдержки клеевой пленки 1–2 мин и прессованием с небольшим давлением.

11.2 Нитроцеллюлозный клей (клей АГО)

Нитроцеллюлозный клей представляет собой прозрачный густой коричневый раствор нитроцеллюлозы в органических растворителях. В качестве растворителей при изготовлении нитроцеллюлозных клеев применяют ацетон, этилацетат, бутилацетат.

Область применения:

- насадка каблучков;
- наклеивание геленков (пластмассовых);
- заделка дефектов обуви.

Нитроцеллюлоза после удаления растворителей дает жесткую, хрупкую пленку, поэтому в раствор вводят мягчители (пластификаторы). Обычно для этой цели применяют дибутилфталат, а также камфору и касторовое масло.

Для понижения вязкости раствора клея его разбавляют этиловым спиртом и бензолом.

Нитроцеллюлозный клей готовят путем продолжительного набухания измельченной нитроцеллюлозы в растворителях и последующего размешивания в клеешалке с добавлением мягчителей.

При насадке каблучков и наклеивания геленков клей наносят на одну из склеиваемых поверхностей и осуществляют механическое крепление каблучков и прессование геленков.

При заделке дефектов осуществляют шлифование дефекта абразивным полотном малой зернистости №10. Осуществляется обеспыливание поверхности. Дефект заполняют промазывая его клеем 2–4 раза с последующей сушкой после каждого нанесения 15 мин. При помощи горячего утюжка при температуре 90–100 °С создают грунт для последующего ретуширования.

11.3 Перхлорвиниловый клей

Перхлорвиниловый клей представляет собой раствор перхлорвиниловой смолы в органических растворителях. Перхлорвиниловую смолу получают путем хлорирования поливинилхлоридной смолы.

Перхлорвиниловая смола растворяется в ацетоне, ацетатах, дихлорэтане, толуоле и др., совершенно не растворяется в этиловом и бутиловом спиртах.

Перхлорвиниловая смола должна отвечать следующим требованиям: 1 вес. ч. смолы должна полностью растворяться при нормальной температуре в 2 вес. ч. смеси из бутилацетата, ацетона и толуола.

Перхлорвиниловый клей готовят растворением перхлорвиниловой смолы в ацетоне и в этил- и бутилацетате или в их смеси с бензином.

Клеи по рецептам *а* и *б* применяют в производстве рантовой стельки с искусственной губой; по рецептам *в* и *г* – для герметизации низа юфтевой обуви.

Рецептура перхлорвинилового клея представлена в таблице 11.2.

Таблица 11.2 – Рецепт перхлорвинилового клея

Компонент	Рецепт мас. ч.			
	<i>а</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>
Смола поливинилхлоридная хлорированная ПСХ-К	20–30	20–30	23–25	10–12
Этилацетат	70–50	0–35	37–28	71–45
Бутилацетат	0–10	10	15	10–20
Ацетон	-	40–15	-	-
Нефрасы С2-80/120 и С3-80/120	0–20	30–20	15–20	8–20
Дибутилфталат			10–12	1–3
Углерод технический	-	-	0,03	-

Способ приготовления. В мешалку заливают необходимое количество растворителей, затем при помешивании засыпают небольшими порциями смолу и перемешивают до полного ее растворения, после чего в готовый раствор вводят дибутилфталат. Углерод технический вводят в готовый раствор клея после предварительного его перетиравания в небольшом количестве клея.

В готовом клее определяют сухой остаток, клеящую способность и вязкость.

Метод применения. Для приклеивания искусственной губы рантовой стельки из тесьмы к кожаному слою клей, приготовленный по рецепту *a* и *б*, наносят на кожаный слой стельки и тесьмы двукратно – сначала клей 11–15 % концентрации, затем клей 20–25 % концентрации.

Клеевую пленку после каждой намазки сушат в течение 40–60 мин при температуре окружающей среды или в течение 30 мин при температуре 40–42 °С.

Перед приклеиванием губы кожаную стельку разогревают под инфракрасными лампами при температуре 80–100 °С в течение 20–24 с.

Кожаный слой с текстильной лентой склеивают на прессе при температуре 260–270 °С.

При клеевой затяжке клей наносят на носочную часть заготовки под затяжку и на стельку однократно, сразу же без предварительной сушки поверхностей, промазанных клеем, носочную часть затягивают на колодку пластинами и закрепляют металлическим гребешком.

При герметизации низа юфтевой обуви на ее след наносят клей по рецепту *з*, а на лицевую сторону подложки (обувь с кожаной подложкой на резиновой подошве), приготовленный по рецепту *в*, и без подсушки клеевой пленки передают на операцию «Прикрепление подошв».

Клеи перхлорвиниловые: «Луч ПХК» 2071; 2072; 2073 применяется при изготовлении рантовых стелек с искусственной губой в обуви рантоклеевого метода крепления и герметизации низа рабочей обуви с верхом из юфти клеегвоздевого метода крепления.

Клея имеют высокие адгезионные свойства по отношению к коже, тканям поливинилхлориду и не имеют адгезии к обычным видам подошвенной резины. Высокие когезионные свойства клеевых пленок обеспечивают прочное склеивание. Высохшие клеевые пленки требуют активации растворителем.

Клей перхлорвиниловый «Луч ПХК» 2071 имеет концентрацию 8,5–19,5 %, «Луч ПХК» 2072 имеет концентрацию 24–25 % и «Луч ПХК» 2073 – 34–35 %.

Клей необходимо хранить в плотно закрытой таре при температуре +15 °С +25 °С в течение 12 месяцев.

11.4 Каучуко-перхлорвиниловый клей

Рецептура каучуко-перхлорвинилового клея приведена в таблице 11.3.

Таблица 11.3 – Рецептура каучуко-перхлорвинилового клея

Химматериалы	Рецепты (мас. ч.)		
	<i>а</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
Каучук синтетический бутадиеннитрильный СКН-26	6–10	7–12	5–8
Смола поливинилхлоридная ПСХ-К	6–10	5–8	7–12
Смола идеен-кумароновая	0–0,6	-	-
Хлорное железо	0–3	0–3	0–3
Этилацетат марки А	44–76,4	35–77	35–77
Ацетон	44–0	35–0	35–0
Бензин	-	18–0	18–0

Примечание: в случае применения клея по рецепту *а* для крепления резиновых подошв к верху обуви из искусственных кож непосредственно перед применением в клей вводят 20 % раствор полиизоцианата марки Б (ТУ 6-03-375-75) в ацетоне марки ч.д.а. (ГОСТ 2603-71) или в техническом ацетоне марки А в количестве 7–10 % от массы клея.

Метод приготовления. Каучук СКН-26 вальцуют в течение 5–6 мин на охлажденных вальцах. Затем постепенно засыпают смолу и вальцевание продолжают еще 15–20 мин. Толщина готовых листов смеси 1,5–2 мм.

Нарезанный пластикат загружают в мешалку и заливают растворителями. Продолжительность растворения при непрерывном перемешивании 2–3 ч.

Хлорное железо и инден-кумароновую смолу добавляют в клей перед его употреблением в виде 20 % раствора в этилацетате марки А.

Область применения. Клей по рецептам *а* без полиизоцианата марки Б, а также *б* и *в* применяют для склеивания кожаного и текстильного слоёв рантовых стелек.

Клей по рецепту *а* с полиизоцианатом марки Б применяют для приклеивания резиновых подошв к верху обуви из искусственных кож. При изготовлении открытой обуви клеевого и строчечно-клеевого методов крепления.

Метод применения. При изготовлении рантовых стелек. Склеиваемую бахтормяную сторону склейки тщательно взъерошивают металлическими шарожками или щётками и очищают от пыли, длинных и рыхлых волокон. После обработки стелька должна иметь ровную, коротковорсистую поверхность.

Клей наносят по периметру кожаной стельки, за исключением пяточной части, на одну сторону текстильного слоя, в качестве которого применяется трёхслойная кирза (ГОСТ 2291-67, арт. 6887) или специальная тесьма из рантовой ленты.

Намазка каждой склеиваемой поверхности двукратная. Для намазки кожаной стельки применяется клей 18–20% концентрации – для первой намазки, и 18–20% концентрации – для второй намазки.

Сушка клеевой плёнки после каждой намазки в течение 1 часа проводится до полного исчезновения липкости.

Два слоя стелек склеивают на машинах типа ПГИ-О при температуре разогрева клеевого слоя на ленте – 200–220 °С. Рекомендуется выдержка подготовленного полотна в течение 1 суток.

До запуска в производство приготовленную рантовую стельку выдерживают в цеховых условиях не менее 2 часов.

При приклеивании подошв. След обуви должен быть тщательно подготовлен, на затяжной кромке должны отсутствовать бугры и складки.

Затяжная кромка перед намазкой клеем механической обработке не подвергается. Резиновые подошвы должны быть предварительно отшлифованы с тщательным удалением пыли. Намазка затяжной кромки и подошвы однократная клеем 20 % концентрации.

Сушка клеевой плёнки на обеих склеиваемых поверхностях в течение 1,0–1,5 часа при температуре окружающей среды. Допускается выдержка намазанных клеем подошв в течение 1–3 суток.

Режим активации клеевой плёнки: на затяжной кромке и на подошве при температуре 105–120 °С составляет 1,5–2 мин.

Режим прессования: при давлении 0,30–0,35 МПа не менее 60 с; выдержка обуви после прессования не менее 30 мин.

11.5 Декстриновые, декстриново-мучные, казеиновые и мездровые клеи

Ранее находили применение при изготовлении обуви (ручная клеевая затяжка обуви, склеивание кожаных фликов), изготовление коробок. Казеиновый и мездровый клей используются в качестве загустителя латексных клеев. В настоящее время практически полностью заменены искусственными и синтетическими клеями.

Декстрин получают из крахмала путем его термической обработки в течение 5–6 часов при температуре 180–190 °С. Декстриновый клей представляет собой водный раствор декстрина 20–70 % концентрации.

Казеин получают из обезжиренного молока при действии на него кислот. Казеиновый клей представляет собой водный раствор казеина с добавлением аммиака, карбамида и фенола. Мездровый клей получают растворением мездры в воде.

ТЕМА 12. ЛАТЕКСНЫЕ КЛЕИ

Латексы с физической точки зрения представляют собой коллоидные системы, дисперсная фаза которых состоит из частиц (глобул) сферической формы. Коллоидно-химические характеристики латексов: размер глобул, вязкость, концентрация, или количество сухого остатка, агрегативная устойчивость, существенно влияют на технологическое поведение латексов.

Устойчивость латекса обуславливает адсорбированный на поверхности глобул защитный слой, препятствующий самопроизвольной коагуляции. В состав этого слоя входят анионные, катионные или поверхностно-активные вещества (эмульгаторы).

Исключение из состава клеев органических растворителей уменьшает токсичность клея и пожароопасность процесса склеивания. Латексы вырабатывают централизованно, вследствие чего обувные предприятия освобождаются от трудоемких процессов приготовления клеевой смеси и ее растворения. В отличие от растворов каучука латексы имеют при высоком (не менее 48 %) содержании сухого вещества низкую вязкость, что способствует более глубокому прониканию адгезива в поверхностный слой текстильных материалов и кож и его упрочнению.

Наиболее широко при производстве обуви используются клеи на основе хлоропренового латекса – ЛНТ-1. Получают хлоропреновый латекс эмульсионной полимеризацией хлоропрена при низкой температуре.

Используется также клей на основе бутадиен-стирольного латекса и поливинилацетатный клей.

Латексные клеи в основном используют для второстепенного (менее ответственного) склеивания.

12.1 Достоинства и недостатки латексных клеев

Достоинства:

- обладают хорошими технологическими свойствами (при использовании для второстепенного склеивания не требуют специальной сушки, активации, прессования, однократно наносятся);
- исключаются трудоемкие процессы изготовления и растворения клеевой смеси;
- являются быстросхватывающими;
- имеют небольшую стоимость;
- простые по составу;
- негорючие, так как в виде дисперсионной среды используется вода;
- имеют хорошую адгезию к обувным материалам (кожевенным, текстильным, искусственным и синтетическим);
- непожароопасны;
- менее токсичны по сравнению с клеями на основе органических растворителей (клеи на основе хлоропренового латекса могут обладать некоторой токсичностью вследствие присутствия в них остатков мономера хлоропрена).

Недостатки:

- при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ латексы «вымерзают», расслаиваются и коагулируют;
- при интенсивном взбалтывании они могут терять агрегативную стабильность.

12.2 Клеи на основе хлоропренового латекса

12.2.1 Состав клея и область его применения

Клеи на основе хлоропренового латекса относятся к синтетическим клеям группы клеев-дисперсий на водной основе.

Наирит ЛНТ-1 представляет собой водную дисперсию полихлоропрена, полимеризованного при низкой температуре. ЛНТ-1 – это жидкость молочного цвета с серым или желтым оттенком.

В качестве загустителя используют казеиновый клей (10–15 %), мездровый клей (5–10 %) или карбоксилметилцеллюлозу (15–20 %).

Таблица 12.1 – Рецептура клея на основе хлоропренового латекса

Компоненты	Рецепт					Назначение
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	
Наирит ЛНТ-1	100	100–50	100	-	70	клеящее вещество, основной пленкообразователь
Наирит Л-14-НТ	-	-	-	100	-	
Латекс СКС-65-ГП	-	-	-	-	30	дополнительный пленкообразователь
Поливинилацетатная дисперсия	-	0–50	-	-	-	клеящее вещество, основной пленкообразователь
Загуститель	0–10	0–10	-	-	-	неактивный наполнитель
Этилацетат	-	-	2–5	0–5	-	Растворитель
Нефрасы С2-80/120 и С3-80/120 (бензин БР-1 и БР-2)	-	-	3–7	0–7	-	
Вещества вспомогательные ОП-7 или ОП-10	-	0–10	-	-	-	поверхностно- активное вещество
Азотная кислота (2,5 %)	-	-	0–9	-	-	активатор структурирования
Вода	-	0–30	-	-	-	дисперсная среда

Наирит ЛНТ-1 характеризуется следующими показателями:

Содержание коагулюма, %, не более1,0

Содержание сухого вещества, %, не менее.....48,0

Щелочность в пересчете на аммиак, %0,4–0,6

Содержание свободного хлоропрена, %, не более.....0,25

Вязкость по Денлопу.....1,5–4,0

В связи с наличием свободного хлоропрена в наирите ЛНТ-1 рабочие места для намазки деталей латексом, сушки намазанных деталей и разогревания клеевых пленок должны быть укрыты и оборудованы местной вытяжной вентиляцией. Содержание хлоропрена в рабочей зоне не должно превышать допустимой концентрации 2 мг/м³.

При длительном воздействии на кожу наирит ЛНТ-1 вызывает раздражение и дерматит, поэтому желательно, чтобы клеенамазочные операции

были механизированы. При ручной намазке следует применять щетки с удобными, легко очищающимися рукоятками.

Для загибки краев деталей заготовки используется наирит Л-14-НТ с низким содержанием свободного хлоропрена (не более 0,1 %). Наирит Л-14-НТ заправлен нетемнеющим противостарителем НГ-2246.

Клей на основе хлоропренового латекса используется для второстепенного склеивания:

- клей по рецепту *а* применяют для основного крепления кожаных и резиновых подошв к верху кожаной и текстильной обуви, крепления войлочных подошв в домашней обуви, приклеивания кожаных подложек в рангово-клеевой обуви, обтяжки каблучков, при изготовлении ранговой стельки с искусственной губой;

- клей по рецепту *б*, *г*, *д* используется для намазки кожкартонных формованных, полуформованных и плоских задников, вклеивания подносков;

- клеи по рецептам *в*, *з* применяют преимущественно для загибки краев деталей верха обуви.

12.2.2 Способ получения клея на основе хлоропренового латекса

Синтетические латексы получают из соответствующих каучуков методом эмульсионной полимеризации в воде с добавлением мономеров, эмульгаторов и катализаторов. Макромолекулы синтезированного каучука свертываются в глобулы. За счет своих малых размеров и действия эмульгаторов глобулы находятся в латексе во взвешенном состоянии. При удалении воды глобулы слипаются и образуют монолитную клеевую пленку.

Для приготовления клея по рецептам *а* и *б* в латекс добавляют раствор карбоксилметилцеллюлозы КМЦ, подогретый до температуры 30–35 °С. При приготовлении клея по рецепту *б* в клей добавляют воду и препарат ОП–7. В клей по рецепту вводят раствор азотной кислоты и смесь растворителей этилацетат и бензин. Клей получают тщательным перемешиванием всех ингредиентов. После введения азотной кислоты жизнеспособность клея составляет один день.

12.2.3 Технология применения клея на основе хлоропренового латекса

Технология применения клея на основе хлоропренового латекса зависит от назначения операции и склеиваемых материалов. Для доведения до нужной степени вязкости в клей добавляется загуститель.

Приклеивание подошв, подложек.

1 этап. Подготовка субстратов. Выполняется механическая обработка кожаных заготовок, кожаных подошв и подложек (взъерашивание, шлифование, обеспыливание).

2 этап. Нанесение клеевых пленок: двукратное с продолжительностью сушки после каждой намазки 30–60 мин при температуре окружающей среды.

3 этап. Активация клеевых пленок.

Мягкий режим: температура 85–90 °С, время 1–2 мин;

«термоудар»: температура 200–250 °С, время 2–3 с.

4 этап. Прессование.

Давление 3,0–3,5 МПа, продолжительность не менее 40 с.

5 этап. Технологический выстой не менее 30 мин.

При клеевой затяжке, обтяжке каблучков, дублировании деталей верха, сборке рантовой стельки используется однократное нанесение клеевой пленки.

При выполнении операций обтяжки каблучков склеиваемые детали промазывают однократно клеем по рецептам *а* и *б*, сушку клеевых пленок осуществляют в течение 1–2 мин. после чего производят приклеивание.

При вклеивании задников и подносков клей по рецепту *б* наносят однократно методом окунания с подбрызгиванием при помощи пульверизатора. Сушка клеевой пленки 0,5–2 мин. Склеивание осуществляется прессованием с одновременным воздействием температуры, при этом выполняется формование пяточной части заготовок. Подноски вклеиваются термодублированием.

Операция «загибка края деталей верха обуви» с применением клеев на основе хлоропреновых латексов производится без сушки клеевой пленки.

При склеивании стелечных узлов осуществляется однократная намазка клеем на обе склеиваемые поверхности. Сушка в течение 30–40 мин, прессование с одновременным воздействием температуры.

12.3 Клеи на основе бутадиен-стирольного латекса

Бутадиен-стирольные латексы получают совместной полимеризацией дивинила и стирола в водной эмульсии. Применяемые марки клеев: СКС-30, СКС-45, СКС-50, СКС-65. Наиболее широко применяется латекс СКС-65-ГП. Символы в марке латекса обозначают: СКС – синтетический бутадиен-стирольный каучук, содержащий 65 % связанного стирола; ГП – глубокая полимеризация. В латекс СКС-65-КГП добавлен канифольный эмульгатор.

Клеи на основе бутадиен-стирольного латекса используются для второстепенного (менее ответственного) склеивания: наклеивание межподкладки, боковинок; вклеивание задников, подносков; вклеивание вкладных стелек, подпяточников.

Таблица 12.2 – Состав клея на основе бутадиен-стирольного латекса

Ингредиент	Рецепт, масс. ч.		Назначение
	<i>а</i>	<i>б</i>	
Латекс СКС-65ГП	100	100	Основной пленкообразователь, клеящее вещество
Карбоксил метил целлюлоза КМЦ (20 %)	6–10	5–10	Загуститель
Препарат ОП-7	0–3	-	Поверхностно-активное вещество
Канифоль сосновая	-	2–4	Повышает липкость
Бензин		4–8	Растворитель канифоли
Вода	0–30	0–30	Дисперсная среда

Для повышения прочности клея на основе бутадиен-стирольного латекса возможны добавки диоксида кремния (Аэросил 300).

Уступает по клеящей способности полихлоропреновым латексам.

Метод приготовления. Загуститель, подогретый до температуры 35–45 °С заливают в клеешалку, затем при перемешивании добавляют латекс, разбавленный раствором поверхностно-активного вещества. Для приготовления клея по рецепту *б* в загущенный латекс постепенно добавляют раствор канифоля в бензине.

Технология применения. При вклеивании задников и подносков клей наносят с обеих сторон окунанием или кистью, вкладные стельки, подпяточники намазывают однократно с одной стороны и сразу же вставляют в обувь. Склеивание производят без сушки и активации клеевой пленки.

12.4 Поливинилацетатный клей

Для изготовления поливинилацетатных клеев используют поливинилацетатную дисперсию, которую получают эмульсионной полимеризацией винилацетата.

Поливинилацетатный клеи используются для второстепенного (менее ответственного) склеивания:

- для дублирования верха обуви с подкладкой;
- вклеивания подносков и задников;
- склеивание стельки с полустелькой.

Таблица 12.3 – Рецептура поливинилацетатного клея

Компоненты	Рецепт					Примечание
	<i>а</i>	<i>б</i>	<i>в</i>	<i>г</i>	<i>д</i>	
Поливинилацетатная дисперсия непластифицированная	100	-	-	-	-	клеящее вещество, основной пленкообразователь
Наирит ЛНТ-1, или Л-14-НТ	-	100	100	100	100	клеящее вещество, дополнительный пленкообразователь
Дибутилфталат	5–15	-	5–10	-	-	повышает эластичность клеевых пленок
Загуститель	0–20	0–20	-	20	-	загуститель
Вещества вспомогательные ОП-7 или ОП-10	0–5	0–5	-	-	-	поверхностно-активное вещество, повышает адгезию
Тальк марки А	-	-	-	15	-	наполнитель
Вода	0–100	0–100	-	-	-	дисперсная среда
Смола 101К	-	-	-	-	8	пластификатор

В качестве загустителя применять казеиновый клей (18–20 %), раствор карбоксиметилцеллюлозы (15 %) или тальк. Смолу 101 К вводят в клей в виде 50 % раствора в этилацетате марки А.

Область применения. Клеи по рецептам *а*, *б* применяют для наклеивания боковинок, вклеивания подносков, задников, склеивания стельки с полустелькой; клей по рецепту *в* – для дублирования деталей верха обуви; по

рецепту ε – для укрепления носочной части детской обуви; по рецепту δ – для вклеивания вкладных стелек.

Метод применения. Клей наносят на склеиваемые поверхности вручную окунаем или на клеенамазочных машинах. Склеивание производят без подсушки клеевой пленки.

ТЕМА 13. ОБУВНЫЕ КЛЕИ - РАСПЛАВЫ

13.1 Область применения, ассортимент клеев-расплавов

Клеями-расплавами принято называть термопластичные полимеры, приобретающие вязкотекучее состояние и адгезионные свойства при нагревании и быстро восстанавливающие твердое состояние при охлаждении.

Исключение органических растворителей для придания вязкотекучего состояния адгезиву значительно ускоряет процесс склеивания в результате ликвидации предварительной сушки намазанных клеем деталей.

Хорошее склеивание клеями-расплавами возможно только на специальном оборудовании, обеспечивающем дозированное и равномерное нанесение расплавленного клея на поверхности и их быстрое соединение.

Клеи-расплавы применяются для ответственного и вспомогательного соединения:

- закрепление затяжной кромки на основной стельке при клеевой затяжке;
- загибка краев деталей верха;
- предварительное крепление каблука;
- окантовка стелек;
- изготовление термопластичных каркасных деталей (задники, подноски, геленки);
- изготовление термопластичной межподкладки.

Существенным ограничением в применении клеев-расплавов является необходимость их подогрева в процессе склеивания, что обуславливает возможность их использования только с материалами, термическое воздействие на которые не будет провоцировать изменение формы и цвета изделия.

Выбор клея-расплава для операций обувного производства зависит от типа оборудования и требований технологии.

При изготовлении обуви используются следующие клеи-расплавы:

- полиэфирные;

- полиамидные;
- на основе сополимеров ЭВА;
- на основе полибутилметакрилата (ПБМА).

Клеи-расплавы поступают в готовом к применению виде, и их состав, как правило, на обувных предприятиях не корректируется.

Наиболее распространены при производстве обуви клеи-расплавы на основе полиамидов и полиэфиров.

13.2 Достоинства и недостатки клеев-расплавов

Достоинства клеев-расплавов:

- экологически безопасны, не имеют в составе органических растворителей, безвредны для работающих, нелетучие;
- не пожароопасные и не взрывоопасные;
- экономичные;
- являются идеальными материалами для механизации и автоматизации процесса склеивания;
- процесс склеивания отличается малой энергоёмкостью, высокой производительностью;
- обладают высокими технологическими свойствами, легко наносятся, не проникают вглубь субстрата, склеивание осуществляется одновременно с нанесением;
- обладают высокой адгезией к обувным материалам;
- прочность склеивания достигается за счет одностороннего нанесения клеевой пленки;
- отпадает необходимость сушки и активации клеевой пленки, тем самым сокращается производственный цикл, сокращаются производственные площади;
- высокая скорость схватывания и скорость отверждения адгезива;
- при длительном хранении не меняют своих свойств.

Недостатки:

- клеевой шов обладает относительно большой жесткостью и приобретает хрупкость во времени (старение клеевой пленки);
- вследствие высокой вязкости клеев-расплавов наблюдается недостаточное затекание клея в поры и углубления материалов, что может повлиять на прочность склеивания;

- не исключена вероятность термодеструкции субстратов при образовании клеевого соединения;
- затруднено выполнение некоторых последующих операций, например, срезание складок на затяжной кромке, шлифование и взъерашивание затяжной кромки. Клеевой шов изнашивает режущие инструменты;
- в клеях-расплавах под нагрузкой и особенно при одновременном воздействии температуры проявляется ползучесть;
- необходимо использовать сложное специальное оборудование для их нанесения;
- усложняется обслуживание технологического оборудования из-за наличия клеенамазочных устройств;
- необходимо строгое соблюдение технологических параметров при склеивании (температура, время).

13.3 Состав клеев-расплавов

Состав клеев-расплавов варьируется в зависимости от требований, предъявляемым к ним.

Клей-расплав может состоять из полимера в чистом виде, если он обладает хорошими показателями адгезии, термостабильности, текучести в расплавленном виде, в основном же в клеевые композиции вводят различные модифицирующие добавки для корректирования их свойств с учетом предъявляемых требований.

В состав клеев-расплавов входят следующие компоненты:

1. Термопластические полимеры (основа клеев-расплавов).

Используются обычно сильнополярные полимеры с достаточной термостойкостью, эластичные. Наиболее широко применяются полиэферы, полиамиды, сополимеры этилена с винилацетатом, поливинилацетат, полиэтилен. Применение полиэтилена в составе клеев-расплавов объясняется его низкой стоимостью.

2. Адгезионно-активные смолы. Используют в рецептурах клеев-расплавов для повышения их адгезии в расплавленном состоянии, смачивания склеиваемых поверхностей и снижения вязкости, повышения термостойкости. В качестве адгезионных компонентов используют канифоль и её производные, битумы, инденкумароновые и фенолоформальдегидные смолы. Смолы должны хорошо совмещаться с основным полимером. Наиболее широкое применение находят эфиры глицерина и канифоли.

3. Стабилизаторы. Используют для придания термостабильности. Применяют соединения меди, калия, хрома, оксиды магния.

4. Пластификаторы. Вводятся для повышения эластичности клеевой пленки, текучести в расплавленном состоянии. Используются фталаты, сульмамиды, касторовое масло. Пластификаторы улучшают пластичность клеев-расплавов.

5. Наполнители. Вводятся в состав клея для снижения стоимости, повышения начальной прочности и когезионной прочности адгезива, снижения хрупкости. Используются тальк, каолин, углеводородные смолы. Воски, парафины добавляют для придания клеям-расплавам водостойкости.

13.4 Свойства клеев-расплавов

Клеи-расплавы изготавливают в виде гранул, цилиндров (блоков), жгутов (прутков) в зависимости от их на значения и применяемого оборудования.

Гранулы удобны при транспортировке и дозировании. Гранулы засыпаются в специальные бачки для разогрева, установленные на соответствующем оборудовании, где расплавляются и по трубопроводам подаются к механизму подачи клея на склеиваемую деталь.

Клеи, склонные к хладотекучести, во избежание слипания целесообразно выпускать в виде цилиндров (блоков). Они насаживаются на шток в задней части затяжных машин. При нагревании цилиндр медленно плавится, начиная снизу. Расплавленный клей по трубопроводам поступает к механизму нанесения клея на детали.

Недостатками гранул и цилиндров является то, что клей-расплав длительное время должен находиться в вязкотекучем состоянии при высоких температурах – 100...200 °С и выше, что изменяет свойства клея, он подгорает.

В связи с этим более удобной формой является пруток, с круглым сечением около 4 мм, который наматывается на бобины. Пруток подается без нагрева к механизму нанесения клея, где за несколько секунд расплавляется в нужном количестве и наносится на деталь.

Короткий период нагрева снимает требования к термостойкости, сохраняются свойства клея, снижается расход энергии на нагрев клея-расплава, по сравнению с клеем в гранулах в 4 раза.

Технологические параметры клеев-расплавов зависят от вида полимера, ингредиентов клеевой композиции, толщины клеевого слоя, температуры окружающей среды. Адгезионные и когезионные свойства клеев-расплавов

зависят от химического строения звеньев макромолекул, структуры макромолекул и их молекулярной массой.

Высокомолекулярные соединения, используемые в качестве основы клеев-расплавов, должны иметь узкую область перехода из стеклообразного состояния в вязкотекучее. Чем более ограничена эта область, тем быстрее затвердевает клеевая пленка и тем выше скорость схватывания клея-расплава. Хорошее склеивание клеями-расплавами возможно только на специальном оборудовании, обеспечивающем дозированное и равномерное нанесение расплавленного клея на поверхности и их быстрое соединение.

Выбор клея-расплава для операций обувного производства зависит от типа оборудования и требований технологии. Важнейшими характеристиками, имеющими значение при выборе клея-расплава и разработке технологических режимов склеивания, являются следующие: температура плавления клея, интервал между температурой плавления и температурой размягчения, термостабильность клея, текучесть расплава (индекс расплава), прочность клеевых соединений, время схватывания (затвердевания, открытое время), хрупкость пленок. Эти характеристики зависят от природы и физических свойств пленкообразователя.

Температура плавления клея-расплава характеризует его переход в вязкотекучее состояние ($T_{пл}$). Для обувных клеев-расплавов температура плавления колеблется от $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до более $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Термостабильность выражается критической температурой начала термодеструкции ($T_{стб}$).

Внутри интервала температуры плавления и температуры деструкции устанавливают рабочую температуру (T_p).

Рабочая температура (температура переработки) – это температура, при которой клей приобретает наилучшие реологические и технологические свойства для образования клеевого соединения. Как правило, рабочая температура больше температуры плавления $T_p \cong T_{пл} + (20-30)\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Время схватывания (открытое время). Время схватывания зависит от вида полимера и ингредиентов клеевой композиции, толщины клеевого слоя, рабочей температуры клея, температуры окружающей среды. Оптимальное значение для клеев-расплавов на операциях клеевой затяжки 3–5 с, на загибке краев деталей – около 2 с.

Наиболее часто при производстве обуви используются полиэфирные, полиамидные и клеи-расплавы на основе сополимеров ЭВА.

Полиэфирные клеи-расплавы по внешнему виду не прозрачные, белого цвета. Образуют прочные, стойкие к ползучести и водостойкие клеевые соединения, обладают высокой адгезией к обувным материалам. Температура переработки полиэфирных клеев-расплавов 220–260 °С.

Полиамидные клеи-расплавы – прозрачные желтовато-коричневых оттенков. Более эластичны и лучше текут при более низких температурах, но образуют менее прочные соединения, чем полиэфирные клеи-расплавы. Температура переработки полиамидных клеев-расплавов колеблется от 135–150 до 200–220 °С.

Клеи-расплавы на основе сополимеров ЭВА отличаются высокой эластичностью клеевых швов, даже при низких температурах (до – 57 °С), имеют высокую адгезию к обувным материалам, но термостойкость клеевых соединений не высокая.

13.5 Клеи-расплавы на основе полиамидов

13.5.1 Область применения и свойства клеев-расплавов на основе полиамидов

Клеи-расплавы на основе полиамидов поступают на обувные предприятия в виде прозрачных гранул прямоугольной или цилиндрической формы, крошки, цилиндров, брикетов, жгутов (прутков) от светло-желтого до светло-коричневого цвета.

Полиамидные клеи-расплавы используют для загибки краев деталей, обтяжки деталей низа (стельки, полустельки, платформы и др.), изготовление термоклеевых подкладочных и межподкладочных материалов с точечным нанесением клея-расплава, затяжки пяточной и геленочной частей обуви, наплавления подносков.

Температура переработки полиамидных клеев-расплавов колеблется от 135–150 до 200–220 °С. Полиамидные клеи-расплавы с более высокой температурой плавления используются для клеевой затяжки носочно-пучковой части обуви.

Температура размягчения некоторых марок полиамидных клеев-расплавов по методу «кольца и шара» представлена в таблице 13.1.

Таблица 13.1 – Характеристика полиамидных клеев-расплавов

Марка клея	Форма выпуска	Температура размягчения по методу «кольца и шара», °С
1	2	3
№ 521 (ф.«Ламбиотте»)	гранулы или цилиндры от светло-желтого до желтого цвета	105
№ 622 (ф.«Ламбиотте»)	гранулы от светло-желтого до желтого цвета	155
PAS-5052 (ф. «Хем-Пласт»)	то же	153
PAS/AP (ф. «Хем-Пласт»)	»	104
Ойремид 930 (ф. «Шеринг»)	»	105
Термодур 2064 (ф.«Изар-Хеми»)	гранулы или цилиндры от светло-желтого до желтого цвета	120
RTR-32 (ф.«ХемПласт»)	пруток от светло-желтого до желтого цвета	173
750- GR 03,8 (ф. «Хем-Пласт»)	то же	176
Ойремид 1170 0 4,0 (ф. «Шеринг»)	»	175

При выполнении операций обтяжки и клеевой затяжки носочно-пучковой части обуви клей расплавляется в бачке или обойме машин при температуре 180–190 °С и автоматически наносится на носочно-пучковую часть стельки в момент затяжки, после чего затяжными пластинами производится запрессовывание затяжной кромки, ее формование и склеивание со стелькой

Температура нагрева затяжных пластин 60–120 °С. Давление носочного упора 0,3–0,5 МПа (3–5 кгс/см²). Продолжительность операции затяжки 4–10 с.

При затяжке геленочной части обуви клей расплавляется в бачке или обойме машины при температуре 130–160 °С и автоматически подается из сопла на стельку, после чего с помощью вращающегося валика происходит склеивание затяжной кромки со стелькой.

В качестве дикарбоновых кислот используют димеризованные кислоты растительных масел, а в качестве диаминов – этилендиамид, ароматические диамины. Комбинируя различные диамины и дикарбоновые кислоты, можно получить полиамидные клеи-расплавы с разнообразными свойствами.

13.5.3 Ассортимент полиамидных клеев-расплавов

Клеи-расплавы изготавливают на основе низкомолекулярных полиамидов молекулярной массой от 2000 до 6000, известные под названием олигоамиды (версамиды, версалонны). Олигоамиды получают в результате реакции поликонденсации димеризованных кислот растительных масел с диаминами.

Температура плавления полиамидного клея-расплава зависит от исходных компонентов, их соотношения и условий проведения реакции. При использовании алифатических диаминов типа этилендиамина получают клей, имеющий температуру плавления 100–110 °С, который применяют для загибки краев заготовки верха обуви и затяжки геленочной части обуви.

Путем совмещения двух полиамидных смол с различным содержанием аминогрупп и воздействия на них в течение продолжительного времени повышенной температуры в результате реакции переамидирования можно получить полиамидный клей-расплав, имеющий температуру плавления 180–200 °С такой полиамидный клей можно использовать для клеевой затяжки носочно-пучковой части обуви.

В настоящее время на рынке имеется достаточно широкий ассортимент полиамидных клеев-расплавов. Характеристика клеев расплавов представлена в таблицах 13.2–13.3.

Таблица 13.2 – Характеристика полиамидных клеев-расплавов

Торговая марка	Изготовитель	Геометрическая форма	Температура плавления, °С	Рабочая температура	Время схватывания, с	Примечание
1	2	3	4	5	6	7
Бостик Бе-Бе-Род 101	ф. «Бостик» (Англия, Германия)	в виде прутка	97–102	135–150	до 2	для загибки краев деталей
Эйреמיד 930	ф. «Шеринг» (Германия)	в виде гранул	105–115	160–180	1	для загибки краев деталей

Окончание таблицы 13.2

1	2	3	4	5	6	7
Эйремид 2145	ф. «Шеринг» (Германия)	цилиндры	138 – 148	190–210	до 2	затяжка геленочной части
ХЕ 2601	ф. «Шеринг» (Германия)	в виде прутка	175–185	200–220	до 3	для затяжки верха обуви

Компания «Essemi adesivi industrial» (Италия) выпускает полиамидные клеи-расплавы в виде гранул и гибкого прутка для загибки, окантовки и затяжки заготовок верха обуви.

Таблица 13.3 – Характеристика полиамидных клеев-расплавов

Марка клея	Внешний вид	Температура переработки, °С	Применение
RT/G 34	гранулы	190	машинная затяжка заготовки
RT/F 31В	пруток	240	затяжка бочков и пяточной части
RT/F 33В	пруток	220	затяжка бочков
RT/G 11	гранулы	130	загибка и окантовка деталей верха
RT/G 13	гранулы	145–150	загибка деталей верха, окантовка
RT/G 14	гранулы	160–165	для ПВХ и других синтетических материалов
RT/F 93	пруток	145–150	загибка деталей верха, окантовка

13.6 Клеи-расплавы на основе полиэфиров

13.6.1 Область применения и свойства клеев-расплавов на основе полиэфиров

Клеи-расплавы на основе полиэфиров применяются для клеевой затяжки верха обуви как обеспечивающие прочное клеевое крепление и обладающее высокой адгезией к обувным материалам, а также при изготовлении каркасных

деталей обуви. В основном используется для затяжки носочно-пучковой части обуви.

Полиэфирные клеи-расплавы обладают следующими свойствами:

- обеспечивают прочное клеевое соединение;
- имеют высокую адгезию к обувным материалам;
- имеют высокую температуру плавления, по сравнению с полиамидными клеями-расплавами;
- клеевые пленки стойкие к ползучести;
- характеризуются большим открытым временем;
- имеют узкий интервал температур размягчения;
- отличаются теплостойкостью;
- отличаются водостойкостью;
- отличаются высокой вязкостью;
- по сравнению с полиамидными клеями-расплавами образуют более жесткие клеевые пленки.

Клеи-расплавы выпускают в виде гранул или прутков. Рабочая температура плавления этих клеев в среднем составляет 230–240 °С.

Марки полиэфирных клеев-расплавов и температура размягчения по методу «кольца и шара» представлена в таблице 13.4.

Таблица 13.4 – Характеристика полиэфирных клеев-расплавов

Марка клея	Форма выпуска	Температура размягчения по методу «кольца и шара», °С
КР-16-20 (ТУ 6-05-11-БО-75)	гранулы от белого до бежевого цвета	210–225
Динаполь 242 (ф. «Динаполь Нобель»)	гранулы белого цвета	208
Бостик 7242 (ф. «Бостик»)	гранулы белого цвета	210
Термоцемент R-2007 (ф. «Фана-Хеми»)	гранулы белого цвета	205
Ойремид 2520 (ф. «Шеринг»)	гранулы белого цвета	210
Термоцемент ST-63 (ф. «Фана-Хеми»)	3,8-4,0 мм пруток белого цвета	180
Динаполь S-361-РОД (ф. «Динаполь Нобель»)	3,8-4,0 мм пруток белого цвета	180

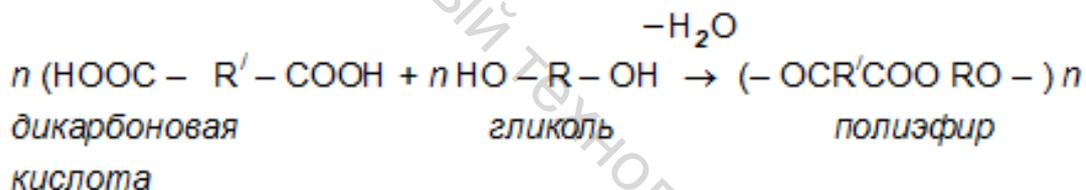
Расплавление клея в рабочих органах машины (бачке или обойме) производят при температуре 210–240 °С. Расплавленный клей автоматически наносится на носочно-пучковую или пяточную часть стельки в момент затяжки, после чего затяжными пластинами запрессовывается затяжная кромка, формование ее и склеивание со стелькой.

Температура нагрева пластин 60–120 °С. Давление носочного упора 0,3–0,5 МПа. Продолжительность операции затяжки 6–10 с.

13.6.2 Получение полиэфирных клеев-расплавов. Состав

Для производства клеев-расплавов используются сложные полиэфиры, в полимерной цепи которых имеется сложная эфирная связь: $\begin{matrix} -C-O- \\ || \\ O \end{matrix}$ Наличие сильнополярной связи обеспечивает высокие адгезионные и прочностные свойства.

Получают клеи методом поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями, обеспечивающими образование линейного полиэфира



В качестве дикарбоновых кислот используют тетрафталевою, изофталевою, ортофталевою, адипиновую, себациновую и др., а в качестве гликолей – этиленгликоль, 1,4 – бутиленгликоль и др. В зависимости от применяемых кислот и гликолей могут быть получены полиэфиры с разными свойствами.

Хорошими качествами обладают клеи-расплавы на основе полиэфиров (с молекулярной массой 50 000), полученных в результате реакций взаимодействия этилен- или бутиленгликоля с дикарбоновыми кислотами или их производными.

По сравнению с полиамидными клеями полиэфирные клеи-расплавы образуют более жесткую клеевую пленку, имеют более высокую температуру плавления и вязкость.

Для улучшения технологических свойств клеев-расплавов осуществляется модификация их химического состава. Так применяя

изофталевою кислоту можно снизить температуру плавления полиэфирного клея-расплава до 210 °С. А используя 1,4-бутандиол получают более эластичный клей-расплав.

13.6.3 Ассортимент полиэфирных клеев-расплавов

В таблице 13.5 представлена характеристика полиэфирных клеев-расплавов.

Таблица 13.5 – Характеристика полиэфирных клеев-расплавов

Торговая марка	Изготовитель	Геометрическая форма	Температура плавления, °С	Рабочая температура, °С	Время схватывания, с	Назначение
КР-16-20	Северо-Донецкий химзавод (Украина)	гранулы	205–212	240–250	до 3	затяжка верха обуви
Динаполь S.36.1	ф. «Хюлс», (Германия)	пруток	176–180	220–240	3–4	затяжка верха обуви
ХЕ 2518	ф. «Шеринг», (Германия)	пруток	175–185	220–260	до 2	затяжка верха обуви
САР 183	(Италия)	пруток	175–185	230–260	3–4	затяжка носочно-пучковой части обуви

Клеи-расплавы на основе аморфных полиэфиров можно использовать для изготовления термопластических подносок, подкладки и межподкладки с предварительно нанесенным клеевым слоем.

13.7 Клеи-расплавы на основе сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА)

13.7.1 Область применения и свойства клеев-расплавов на основе сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА)

СЭВА характеризуется повышенной прозрачностью, нетоксичностью, устойчивостью к старению и стабильностью при переработке.

Технологические и конструкционные свойства этих клеев могут

варьироваться в широком диапазоне, поэтому они применимы для различных технологических операций:

- загибки краев деталей верха;
- клеевой затяжки,
- приклеивания подошв (с нанесением клея на одну из склеиваемых поверхностей);
- установки каблучков (с последующим механическим закреплением);
- наплавления термопластических подносков на бахтармяную сторону союзок.

Особенно перспективны эти клеи для получения различных обувных материалов (межподкладочных, подкладочных) с предварительно нанесенным клеевым слоем (в виде точек, полос, сетки).

Свойства:

- высокая эластичность даже при пониженных температурах (до -57°C);
- высокие удлинения клеевых пленок (могут достигать сотен процентов);
- имеют низкую температуру плавления от 50°C до свыше 100°C ;
- устойчивость к многократному изгибу;
- высокая адгезия к обувным материалам верха и низа обуви;
- образуют водостойкие клеевые пленки;
- являются доступным сырьем по сравнению с другими термопластичными адгезивами;
- имеют низкую вязкость в расплавленном состоянии (при наложении подошвы она не фиксируется, а скользит по поверхности);
- не отличаются высокой термостабильностью при длительном нагревании, поэтому в состав вводятся термостабилизаторы.

Этиленвинилацетат лёгкий и упругий материал, обладающий хорошими амортизирующими свойствами, превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах, обладает повышенной адгезией к различным материалам.

Технология использования клея при приклеивании подошв заключается в следующем: на неходовую поверхность подошв с помощью специального оборудования наносится равномерно термопластический клей-расплав в виде порошка марки «Гарекс термо 200». Клей имеет температуру плавления: $90-100^{\circ}\text{C}$, рабочую температуру $190-200^{\circ}\text{C}$, время схватывания до 3 с.

Подошва помещается в термоактиватор ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$). В другую секцию термоактиватора помещается полуфабрикат обуви для прогревания заготовки до температуры $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подошву накладывают на полуфабрикат и прессуют при давлении 2 МПа в течение 10–20 с.

Преимущества клеев-расплавов для приклеивания подошв:

- исключается загрязнение боковой поверхности полуфабриката;
- экономное использование клея;
- значительное повышение производительности труда за счет уменьшения операций по чистке обуви и исключения клеенамазочных операций.

Метод не находит широкого применения в связи с возникающими трудностями при наложении подошвы и большой величине давления прессования. Клеи-расплавы обладают плохой аутогезией, скользят при соединении полуфабриката обуви и подошвы.

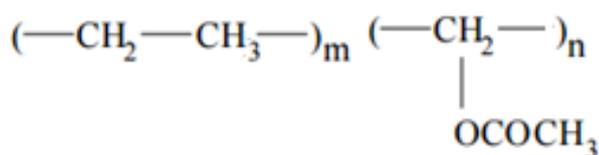
Основными производителями клеев-расплавов на основе СЭВА в РФ являются компании ОАО «Хенкель-Эра», ЗАО «Кристалл», ЛХПХ «ОргХим», ООО «Эрготек», ООО ПКП «Апекс», ООО «ПРОК».

Известны отечественные СЭВА под маркой «Сэвилен» таких производителей как, ООО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург, а также импортные марки: «Эльвакс» (США), «Левапрен» (Германия).

Различные марки СЭВИЛЕНА имеют и ряд близких показателей. Среди них следующие: относительное удлинение при разрыве от 600 до 800 %; температура хрупкости от -75 до $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$; твердость по Шору от 85 до 95 МПа.

13.7.2 Получение и состав клеев-расплавов на основе сополимеров этилена и винилацетата

Сополимер ЭВА имеет следующее строение:



Сополимеры этилена и винилацетата получают их совместной полимеризацией по свободнорадикальному механизму.

Сополимеры этилена с винилацетатом различаются содержанием винилацетата (ВА), который варьируется в диапазоне 10–60 % (таблица 13.6).

Таблица 13.6 – Физико-механические свойства Сэвилена

Показатель	Содержание винилацетата в сополимере, %			
	5–7	9–14	17–22	24–30
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,93	0,934	0,944	0,950
Индекс расплава	1–5	2–10	25–70	100–300
Температура хрупкости, °С	-100	-100	-50	-
Прочность при растяжении, Н/см ²	1500–1200	1400–1000	1200–800	500–400
Относительное удлинение, %	800–700	800–600	800–700	600–500
Твердость по Шору	98	90	80	76

Оптимальным содержанием винилацетата для подошвенно-прикрепительных клеев-расплавов является 25–33%. Дальнейшее увеличение содержания винилацетата приводит к снижению прочности, уменьшению твердости и теплостойкости, а при содержании менее 25 % сополимер отличается низкой адгезией.

Наибольшего значения прочности при расслаивании достигается при содержании винилацетата 26–30 масс. ч. (рисунок 13.1).

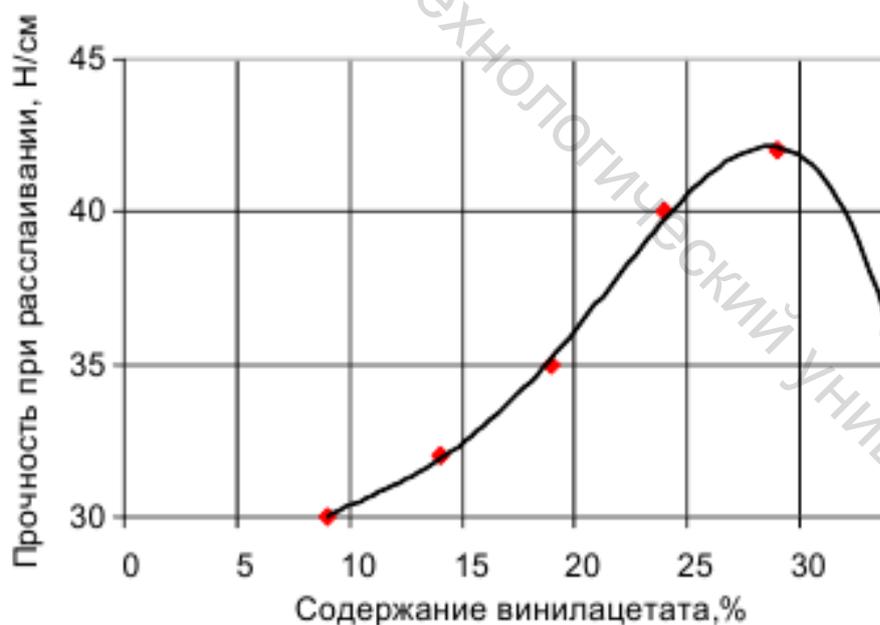


Рисунок 13.1 – Зависимость прочности при расслаивании СЭВА от содержания винилацетата

Сополимеры могут быть получены при любом соотношении исходных компонентов. При 100 % винилацетата получается поливинилацетат. Из-за высокого содержания винила этиленвинилацетат приобретает высокую устойчивость к маслам, растворителям, озону и высокой температуре. Сополимеры с низким содержанием ацетата обладают свойствами, близкими к свойствам полиэтилена низкой плотности.

Состав клея КР-ЭВА представлен в таблице 13.7.

Таблица 13.7 – Состав клея КР-ЭВА

Ингредиент	Рецептура, масс. ч.	Назначение
Сополимер ЭВА (этиленвинилацетат)	100	основной пленкообразователь
Канифоль	40	пластификатор
Фосфорное соединение ФП – 23	2	стабилизатор

Клеи-расплавы на основе СЭВА могут иметь значительное количество различных добавок, которые вводятся для регулирования адгезионных и механических свойств клеевых пленок, вязкости клеев.

Вводятся до 50 % добавок (смолы, эфиры канифоли, парафин, воск, наполнители).

Для повышения адгезионных характеристик в сополимер ЭВА вводят канифоль в количествах 35–45 масс. ч. и нефтеполимерные смолы. Содержание различных компонентов может варьироваться в зависимости от назначения клея-расплава.

Список использованных источников

1. ГОСТ 21463-87 Обувь. Нормы прочности : Введен с 1.01.87. – Москва: Изд-во стандартов, 1987. – 12 с.
2. ГОСТ 22307-78 Клеи обувные. Испытание прочности клеевых соединений на сдвиг и расслаивание: Введен с 1.01.78. – Москва : Изд-во стандартов, 1978. – 5 с.
3. Морозова, Л. П. Обувные клеи / Л. П. Морозова.– Москва : Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 128 с.
4. Морозова, Л. П. Клей на основе термоэластопластов для приклеивания подошв к верху обуви / Л. П. Морозова, Г. С. Горьковская. – Москва, 1978. – 26 с.: ж. – (Обувная пром-сть: Обзор / ЦНИИТЭИЛегпром; Вып.1)
5. Практикум по технологии изделий из кожи : Учебное пособие для студ. вузов легкой пром-сти / Под ред. В. Л. Раяцкаса. – Москва : Легкая и пищевая пром-сть, 1981. – 279 с.: Ил.
6. Раяцкас, В. Л. Механическая прочность клеевых соединений кожевенно-обувных материалов / В. Л. Раяцкас. – Москва : Легкая индустрия, 1976. – 192 с.
7. Раяцкас, В. Л. Технология изделий из кожи : Учебник для вузов : В 2-х ч. 2 / В. Л. Раяцкас, В. П. Нестеров; Под ред. В. А. Фукина. – Москва : Легпромбытиздат, 1988. – 320 с.
8. Справочник обувщика (Технология) / Под ред. А. Н. Калиты. – Москва : Легпромбытиздат, 1989. – 416 с.
9. Технология производства обуви. Ч. 7 : Рецепттура клеев, отделочных и вспомогательных материалов. Методы их приготовления и применения. – Москва : ЦНИИТЭИЛегпром, 1978. – 88 с.
10. Шварц, А. С. Химическая технология изделий из кожи / А. С. Шварц, Ю. М. Гвоздев. – Москва. : Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 344 с.
11. Айрапетян, Л. Х. Справочник по клеям / Л. Х. Айрапетян, В. Д. Заика. – Москва, 1980. – 304 с.
12. Басин, В. Е. Адгезионная прочность / В. Е. Басин. – Москва, 1981. – 320 с.
13. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Данилов, В. А. Шерстнев. – Москва : Химия, 1981. – 374 с.
14. Казалне, А Реакция полимеров под действием напряжений : пер. с англ. / А. Казалне, Р. Портер; под ред. А. Я. Малкина. – Ленинград : Химия, 1983. – 440 с.

15. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – Москва : Химия, 1983. – 440 с.

16. Технология изготовления обуви с использованием клеев-расплавов повышенной экологичности / В. Т. Прохоров [и др.] ; под общ. ред. д.т.н., проф. В.Т. Прохорова ; ФГБОУ ВПО «Южно-Рос. гос. ун-т экономики и сервиса» – Шахты: ФГБОУ ВПО «ЮРГУЭС», 2012. – 169 с.

17. <http://luchchemical.net>

Витебский государственный технологический университет

Учебное издание

Фурашова Светлана Леонидовна

КЛЕЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ОБУВИ

Курс лекций

Корректор *Н.В. Медведева*
Компьютерная верстка *Д.А. Грибанов*

Подписано в печать 12.05.17 Формат 60x90 1/16.
Усл. печ. лист. 3.31. Уч.-изд. лист 4.3 Тираж 60 экз. Заказ № 157

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет» 210035, г. Витебск, Московский пр-т, 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования «Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/172 от 12 февраля 2014 г.