

УДК 681.312.8

## ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ФОРМОВАННЫХ ПОДОШВ ИЗ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

*П.С. Карabanов, Г.А. Бороздина*

*Новосибирский технологический институт  
Московского государственного университета  
дизайна и технологии*

Для обеспечения прочности клеевого крепления подошв из композиций на основе термоэластопластов требуется подбор для каждой композиции технологических режимов склеивания и параметров модификации поверхности. Однако даже при правильном выборе режимов клеевого крепления наблюдаются значительные колебания прочности склеивания, а в ряде случаев даже отклейка подошв. Это свидетельствует не только о трудностях контроля параметров клеевого крепления, но и о наличии недостаточно изученных факторах обеспечения прочности склеивания. К таким факторам относятся структура поверхностного слоя и микрорельеф поверхности склеивания.

При литье под давлением термопластичные полимеры деформируются под действием высоких напряжений сдвига и интенсивно охлаждаются в литьевой форме. Это приводит к образованию многослойной по сечению изделий структуры, которая определяется технологическими режимами переработки [1]. Известно, что структура поверхностного слоя литьевых изделий может оказывать существенное влияние на прочность сварных и адгезионных соединений литьевых изделий из кристаллизующихся полимеров [2].

Для изучения структуры поверхностного слоя отливали образцы в виде пластин (120×80×3 мм) из подошвенных композиций на основе термоэластопластов Sofpren арт. 199N11576 (твердость  $H=76$  у.е.) и арт. 199N11560 ( $H=60$  у.е.). Образцы формовали при двух температурных режимах: режиме  $R_1$  (температура расплава  $T_p=135^\circ\text{C}$ , формы  $T_\phi=3^\circ\text{C}$ ) и режиме  $R_2$  ( $T_p=175^\circ\text{C}$ ,  $T_\phi=20^\circ\text{C}$ ). Режим  $R_1$  способствовал ориентации структуры полимера и ее фиксации в литьевой форме при охлаждении изделий в значительно большей степени, чем режим  $R_2$ .

Структуру поверхностного слоя изучали на поперечных срезах отлитых изделий на сканирующем электронном микроскопе JSM-T20 «Jeol». Микроскопический анализ показал наличие поверхностного слоя, структура которого отличается от внутренних областей изделий. При этом четко просматривается зависимость толщины и морфологии этого слоя от режимов литьевого формования изделий. На рисунке 1 представлены микрофотографии поперечных срезов образцов, отлитых в режимах  $R_1$  и  $R_2$ .

Образование поверхностного слоя обусловлено сдвиговыми деформациями слоев полимера при заполнении полости формы, что приводит к ориентации структуры блоксополимера, фиксируемой быстрым охлаждением расплава. Толщина ориентированного поверхностного слоя определяется температурными режимами переработки и типом термоэластопласта. Установлено, что толщина ориентированного слоя наибольшая в более твердом термоэластопласте 199N11576. Очевидно, повышенное содержание в нем полистирола в большей степени способствует формированию ориентированной структуры в поверхностном слое.

Микроскопические исследования показали, что помимо разницы толщины поверхностного слоя и различия его строения, в слоях изделий, отлитых в режиме  $R_1$ , в большей степени формируются дефектные структуры, чем в образцах, отформованных в режиме  $R_2$ . По-видимому, эти дефекты есть результат сдвига между слоями движущегося потока и уже затвердевшего полимера, а также скольжения последнего относительно стенок литейной формы. Эти дефектные образования при литье в режиме  $R_1$ , быстрее фиксируются вследствие низкой температуры формы, а нарастание давления после заполнения формы не в состоянии их устранить из-за низкой температуры внешнего слоя полимера. Формирование указанных дефектов ослабляет поверхностный слой, что может привести к снижению адгезионной прочности.

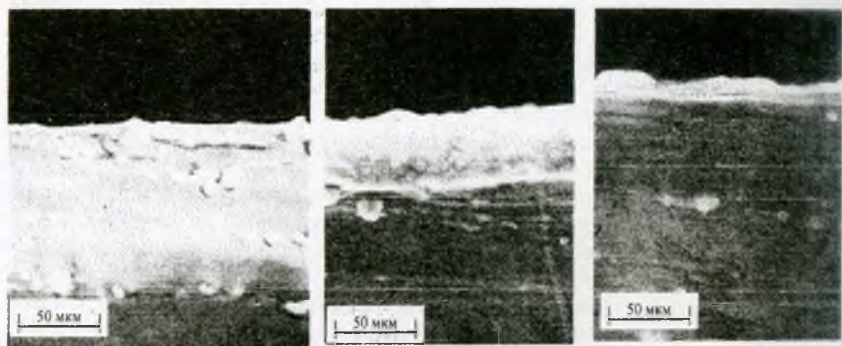


Рисунок 1 – Микрофотографии поперечных срезов литейных изделий, отлитых в режимах  $R_1$  (а),  $R_2$  (б) и отожженных при  $80^{\circ}\text{C}$  (в).

Рассмотренный механизм образования дефектных структур согласуется с результатами исследования приповерхностного слоя литейных изделий, проведенного в работе [3]. В этой работе установлено, что в приповерхностных слоях из-за особенностей процесса заполнения форм образуются области аномальной анизотропии, являющиеся очагами микротрещин при механической нагрузке. При этом показано, что для предотвращения образования областей аномальной анизотропии, ослабляющих поверхностный слой, следует повышать температуру литья и формы.

На рисунке 1, в показан поперечный срез образца, отожженного при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Из иллюстрации следует, что структура поверхностного слоя отожженного образца мало отличается от внутренних областей изделия вследствие релаксации ориентированной структуры полимера.

Для оценки влияния структуры поверхностного слоя на прочность клеевых соединений склеивали образцы литейных изделий с двухслойной кирзой полиуретановым клеем на основе «Десмоколл – 530». С целью изучения эффекта механического удаления поверхностного слоя часть литейных образцов обрабатывали абразивным полотном для снятия слоя толщиной 0.2 – 0.3 мм. Для определения влияния отжига на прочность склеивания готовили склейки с образцами, отожженными при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 120 минут.

Галогенирование поверхности образцов и их склеивание проводили по общепринятой технологии. Прочность клеевых соединений оценивали методом расслаивания склеек. Результаты этой оценки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сопоставление прочности клеевых соединений

Подошвенная композиция	Толщина поверхностного слоя, мкм		Характер обработки образцов	Прочность клеевого крепления, кН/м		Повышение среднего значения показателя необработанных образцов, %
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
199N11576	40-53	12-16	без обработки	5,31 ± 0,31	6,38 ± 0,38	20,1
			шлифование	5,62 ± 0,38	6,43 ± 0,43	-
			отжиг	6,64 ± 0,43	6,78 ± 0,49	-
199N11560	47-55	23-28	без обработки	4,93 ± 0,32	5,51 ± 0,29	11,7
			шлифование	4,67 ± 0,40	5,42 ± 0,37	-
			отжиг	5,77 ± 0,44	5,83 ± 0,42	-

Из данных таблицы следует, что структурные характеристики поверхностного слоя являются дополнительным фактором прочности клеевого крепления литевых изделий. По современным представлениям адгезия – это прежде всего поверхностное явление. С этим положением хорошо согласуются полученные результаты, иллюстрирующие разную прочность склеивания образцов из одного и того же полимера, но имеющие различную структуру поверхностного слоя.

Разная прочность клеевого крепления литевых изделий обусловлена, во-первых различной степенью дефектности структуры полимера в поверхностном слое. Это приводит к когезионному разрушению клеевых соединений по ослабленному поверхностному слою субстрата, что снижает показатель прочности клеевого крепления.

Кроме того различия прочности склеивания образцов можно объяснить разной степенью насыщенности полярных групп, которые образуются при галогенировании поверхности. Согласно Н.И. Москвитину [4] макромолекулы субстрата могут ориентироваться относительно поверхности частокolloидом, плашмя, по смешанному типу или иметь дезориентированное состояние. Поэтому поверхностная энергия одного и того же субстрата может быть различна в зависимости от структуры поверхностного слоя.

Очевидно, что ориентация структуры поверхностного слоя образцов, отформованных в режимах R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>, относится к смешанному типу. Однако структура поверхностного слоя образцов, полученных в режиме R<sub>1</sub>, в большей степени приближается к ориентации плашмя, которая дает меньший эффект адгезии [4]. К этому следует добавить, что химическое модифицирование субстрата, поверхностный слой которого содержит внутренние напряжения, обуславливает неоднородность его структуры, что снижает адгезионную прочность [5]. Поэтому отжиг образцов, приводящий дезориентированному состоянию поверхностного слоя, способствует повышению адгезионной способности поверхности.

Влияние структуры поверхностного слоя на прочность клеевых соединений проявляется в большей степени в изделиях из композиции 199N11576, что обусловлено отмеченным выше большим снижением степени ориентации ее структуры при повышении температуры переработки. Этот вывод подтверждается повышением адгезионной способности литевых изделий, подвергнутых отжигу, который приводит к релаксации ориентационных напряжений и получению более однородной морфологической структуры (рис. 1, в). Однако механическое сдавливание поверхностного слоя литевых изделий не приводит к существенному повышению прочности их склеивания, а для композиции 199N11560 даже ухудшает показатель. Негативное влияние взъерошивания на прочность склеивания многих композиций на основе термоэластопластов отмечено и в других работах и объяснялось деструктивными процессами при механической обработке поверхности.

Однако увеличение истинной площади контакта склеиваемых поверхностей можно достичь не только механической обработкой. Одним из путей решения этой задачи является создание микрорифлений на поверхности склеивания при литевом формовании изделий.

Для изучения эффекта рельефной поверхности на прочность клеевого крепления изготавливали вкладыши в литевую форму для формования образцов в форме пластин на литевом агрегате SP-375. Геометрические параметры рельефных поверхностей представлены на рисунке 2. Отлитые образцы литевых изделий с различным поверхностным рельефом галогенировали, склеивали с двухслойной кирзой и определяли прочность склеек методом их расслаивания. Результаты анализа представлены в таблице 2.

Из полученных данных следует, что наибольшее повышение прочности склеивания достигается при мелком рифлении склеиваемой поверхности глубиной 0,3-0,6 мм. При одинаковой глубине рифлений имеется корреляция повышения прочности клеевого крепления от увеличения площади склеиваемой поверхности.

Следует отметить, что увеличение глубины рифлений с 0,6 до 1,2 мм не только не приводит к повышению прочности склеивания, но даже дает отрицательные результаты. Это может быть связано с условиями нанесения клеевого слоя, термоактивации и распределения давления при прессовании, а также разными условиями перераспределения напряжений в клеевом слое при расслаивании склеек и влиянием масштабного фактора клеевого соединения.

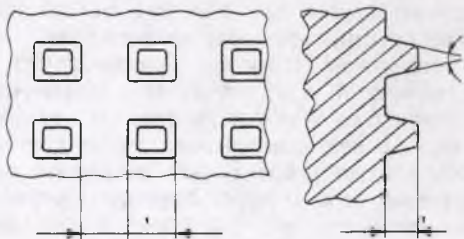


Рисунок 2 – Рифленая поверхность вкладышей литевой формы

Таблица 2 – Прочность клеевого крепления образцов с различными параметрами рифления

Вариант рифления	Параметры рифления				Относительное увеличение поверхности контакта, %	Прочность клеевого крепления, кН/м		Повышение среднего значения прочности, %
	h, мм	a, мм	b, мм	$\alpha$ , град		Рифленая поверхность	Гладкая поверхность	
1	00,3	0,5	0,5	33-5	60	7,54 ± 0,47	7,47 ± 0,44	22,0
2		1,0	1,0		30	7,02 ± 0,42		13,6
3	00,6	0,5	0,5		120	7,42 ± 0,51		20,1
4		1,0	1,0		60	6,87 ± 0,38		11,2
5	11,2	0,5	0,5		240	6,96 ± 0,39		12,6
6		1,0	1,0		120	6,65 ± 0,44		7,6

Таким образом, выявлены резервы повышения прочности клеевого крепления формованных подошв из термоэластопластов за счет регулирования структуры поверхностного слоя и создания рифленой поверхности в области их адгезионного контакта с верхом обуви.

Список использованных источников.

1. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. – Л.: Химия, 1983. -288с.
2. Калинин Э.Л., Кацевман М.Ш. Влияние структуры поверхностного слоя литевых изделий из термопластов на прочность адгезионных и сварных соединений //Пласт. массы. – 1976. - №2. – С. 20-21
3. Науменко А.С. Анизотропия приповерхностного слоя литьевого блока из термопласта //Пласт. массы. – 1981. - №3. – С. 38-39
4. Москвитин Н.И. Склеивание полимеров. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 304с.
5. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. – М.: Химия, 1988. – 192с.