

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА СТАДИИ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

*Асп. Никуличева Н.Г.,  
к.т.н., проф. Прохоров В.Т. (ДГАС),  
д.т.н., проф. Коваленко Е.И. (НИТУ)*

Одним из путей развития в обувной промышленности является химизация производства, которая открывает путь к более успешному решению главной задачи — существенному улучшению качества выпускаемой обуви.

Среди выпускаемой обуви преуспевает клеевой метод крепления, что обусловлено его высокой производительностью, меньшей потребностью в основных материалах, более легкой сменяемостью ассортимента в соответствии с направлениями моды, что особенно важно в условиях современного сбыта обуви.

Наряду с вышесказанным, клеевой метод крепления обуви требует дальнейшего совершенствования в направлении повышения эксплуатационных свойств готовой обуви, срока ее службы и качества, что во многом зависит от надежности способов соединения деталей низа с заготовкой верха обуви.

В последнее время расширяется применение новых обувных материалов, появляются новые клеи на основе высокомолекулярных соединений; однако, проблема обеспечения эксплуатационной надежности клеевых соединений остается актуальной и сегодня, т.к. дефект "отклейка подошв" преобладает среди других дефектов, из-за которых обувь возвращается изготовителям.

Учитывая, что прочность клеевых соединений определяется прочностью адгезионной связи и когезионной прочностью адгезива, основным фактором, позволяющим изменять эти два показателя прочности, является рецептурный.

Основу большинства используемых клеев составляет полимер, помимо последнего в их состав входят различные добавки, весьма неоднородные по своей природе. При выборе добавок необходимо иметь четкое представление о влиянии этих веществ на свойства клея и прочность клеевого соединения, какие химические реакции должны протекать между адгезивом и субстратом, чтобы обеспечить надежное клеевое соединение.

Практически важно оценить не только свойства клея в данный момент, так сказать, его мгновенные свойства, но и то, как эти свойства изменяются в различных условиях эксплуатации; именно эта характеристика определяет его пригодность для изготовления обуви.

Мгновенные свойства клея могут быть измерены различными методами, арсенал которых достаточно широк и хорошо разработан /1/.

Однако, к сожалению, нет такого прибора, который позволил бы измерить одно весьма важное свойство клея, свойство, определяющее кинетику изменения мгновенных свойств клея в любых условиях, и, соответственно, срок службы его в этих условиях. Решение этого вопроса — достаточно сложная задача. Вопросы методологии такого исследования и посвящена данная статья. Необходимо научно прогнозировать, вернее — попытаться прогнозировать, ожидаемую прочность клеевых соединений еще на стадии создания рецептуры клея.

Под прогнозированием прочности клеевых соединений понимается предсказание того, на сколько изменятся исходные характеристики соединения при его длительной эксплуатации в тех или иных условиях /1/.

Анализ литературных данных показал, что существуют способы прогнозирования в основном механической прочности клеевых соединений и не существует прогнозирования химической прочности, тем более оценки адгезионных свойств композиций еще на стадии разработки.

Усилиями кафедр "Конструирование и технология изделий из кожи" Донской Государственной Академии Сервиса и "Химической технологии высокомолекулярных соединений" Новочеркасского Государственного Технического Университета проведена опытная апробация физико-химических методов анализа адгезионных свойств клеевых композиций; известные методы модернизированы для высокомолекулярных соединений.

Наиболее распространенными в обувной промышленности являются клеевые растворы, в которых, полимер, составляющий основу клея, находится в растворенном состоянии при его нанесении на склеиваемые поверхности. Такой клей и был взят за основу при проведении исследований, а именно - полихлоропреновый клей "Наирит-НТ".

Как уже отмечалось выше, в состав клея можно вводить специальные добавки, которые будут оказывать влияние на структуру прилегающего к твердой поверхности слоя полимера, а, следовательно, на адгезионную прочность.

Активность добавок, входящих в состав клея, является одним из важных вопросов в направлении регулирования свойств субстратов, что может объяснить и обеспечить адгезию клеев к поверхностям, которые считаются трудносклеиваемыми. Варьируя компоненты в составе адгезива и их количество, можно менять в широких пределах и адгезионную и когезионную прочность соединений.

Важным для адгезии фактором является полярность химической связи, которая может быть выражена в различной степени. Особенностью клея "Наирит-НТ" является его многокомпонентность. Каждый компонент, входящий в его состав, должен быть оценен на полярность химической связи, наличие свободных радикалов.

Для оценки физических свойств исходных компонентов клеев наиболее предпочтительным оказался метод оценки диэлектрических характеристик, к которым следует отнести диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\tan \delta$ .

Диэлектрическая проницаемость связана с поляризацией, т.е. возникновением определенного момента электрического в единице объема диэлектрика при его внесении в электрополе, тарировочной зависимостью. Диэлектрические потери тоже важный показатель - это та часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в форме теплоты.

Опыты показали, что в области низких частот рассеивание энергии в диэлектрике относительно невелико, но количество ее быстро увеличивается с повышением частоты.

Клей "Наирит-НТ" показал наилучшую прочность при склеивании образцов из свиной кожи. Опыты доказали, что чем выше  $\epsilon$  и  $\tan \delta$  композиции, тем больше адгезия.

В тех же случаях, когда физические методы оценки оказываются малоэффективными или неприемлемыми, их должны дополнять химические.

Экспериментальной апробации подверглись следующие физико-химические методы анализа; инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, дифференциально-термический анализ, гель-проникающая хроматография.

Инфракрасная /ИК/ - спектроскопия - один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением с поглощением энергии в инфра-

красной области спектра. Данный метод пригоден для качественного анализа полимеров, например, для определения состава сополимера, содержания функциональных групп, наличия и содержания посторонних веществ в полимере, степени ненасыщенности и др.

Ультрафиолетовая /УФ/ - спектроскопия охватывает коротковолновую область спектра оптического диапазона и, с одной стороны, примыкает к видимой области спектра, а с другой - к рентгеновской. УФ-спектры широко используются для исследований донорно-акцепторного взаимодействия в радикальной полимеризации. УФ-спектроскопия позволяет исследовать твердые полимеры и их растворы /2/.

Ценную информацию получают методом дифференциально-термического анализа /ДТА/, при котором измеряется разность температур  $T$  в исследуемого образца и инертного эталона. В качестве последнего используют вещество, не претерпевающее термических превращений в данном температурном интервале.

Превращения, происходящие в полимерах при изменении температуры, подразделяются на две группы - физические и химические. Особенно часто с помощью ДТА исследуется процесс плавления полимеров и их химические превращения. Кроме того, ДТА широко применяют для оценки термостабильности и деструкции полимеров /2/.

Для определения молекулярно-массового распределения использовался метод гель-проникающей хроматографии /ГПХ/, как наиболее распространенный и пригодный для всех без исключения полимеров. Использование ГПХ позволяет стандартизировать полимерные материалы, контролировать их качество, связать молекулярно-массовое распределение с эксплуатационными свойствами полимеров. ГПХ - способ разделения смеси вещества с различным размером молекул, основанный на их разной способности проникать в поры материала /2/.

Перечисленными выше методами исследовались тепловые эффекты, возникающие в клее "Наврит-НТ", что особенно важно при проведении термоактивации клеевых пленок перед приклеиванием подложки.

ИК-спектр /рис.1/ и УФ-спектр /рис.2/ показали, что при термообработке клеевых пленок при  $100^{\circ}\text{C}$  в структуре клеевых композиций не происходит особых изменений, т.е. исходная структура сохраняется.

Результаты ДТА /рис.3/ также подтвердили стабильность клея "Наврит-НТ" вплоть до  $275^{\circ}\text{C}$ . Начиная с  $280^{\circ}\text{C}$  наблюдается интенсивный экзотермический пик с максимумом при  $348^{\circ}\text{C}$ . Данный пик связан с термоокислительной деструкцией полихлоропрена по двойным связям.

Хроматограммы клея "Наврит-НТ" представлены на рис.4.

Опытные данные гель-проникающей хроматографии показали, что при температурной обработке  $150^{\circ}\text{C}$  наблюдается значительное возрастание молекулярной массы /табл.1/, что свидетельствует о процессе сшивки хлоропренового каучука при термообработке. При более высоких температурах, в частности при  $250^{\circ}\text{C}$ , протекают глубокие деструкционные процессы, приводящие к резкому снижению молекулярной массы, т.е. при этих температурах хлоропреновый каучук полностью теряет свои характеристики, т.е. становится термически нестабильным.

Таблица 1. Определение молекулярных масс клея "Наврит-ВТ" методом гель-проникающей хроматографии.

Показатель	Режим термобработки, °С		
	23	150	250
1	2	3	4
Среднечисловая молекулярная масса, $M_n$	609,92	3229,28	892,23
Средневесовая молекулярная масса, $M_w$	2556,44	49391,27	6811,84
Средняя молекулярная масса, $M_z$	13922,29	78431,35	9363,50
Степень полидисперсности, $T_1 = M_w/M_n$	4,19	15,29	7,63
Степень полидисперсности, $T_2 = M_z/M_w$	5,45	1,58	1,38

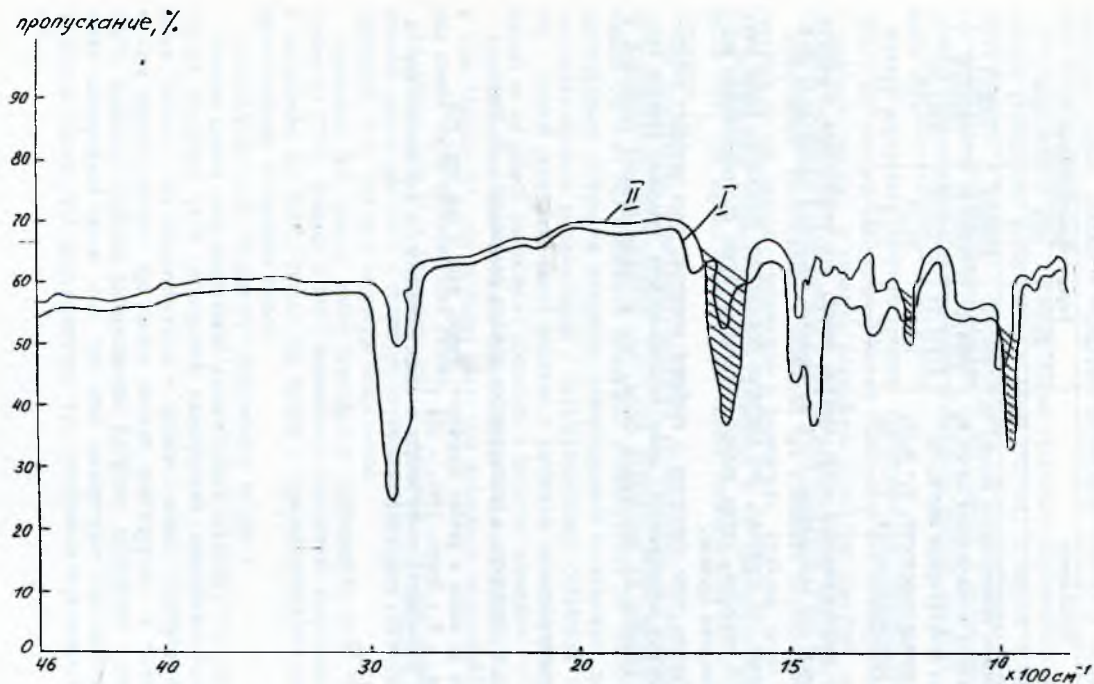
Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что термическая обработка клеевых пленок при температуре 100°C не изменяет структуры полимерного материала.

Результатами ГПХ доказано, что подбирая температуру обработки, можно выйти в область оптимума, когда данной температуре будет соответствовать максимальная энергия адгезии.

Таким образом, зная структуру и свойства вещества, имея методику определения активности ингредиентов, можно спрогнозировать поведение клеевых композиций в процессе их жизненного цикла, что и предполагается проделать в дальнейшем.

### Литература:

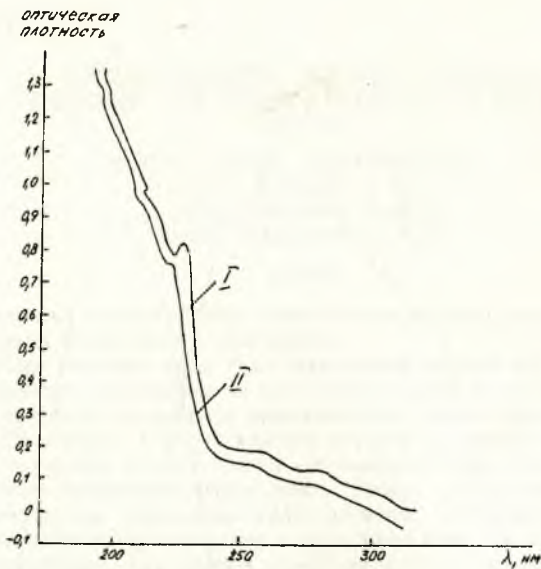
1. Фрейдли А.С. Прочность и долговечность клеевых соединений. -М: Химия, 1981.- 272 с.
2. Практикум по химии в физике полимеров: Учебн. изд. / Под ред. В.Ф. Куренкова. - М.: Химия, 1990. - 304 с.
3. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Пер. с англ. ч.1. - М.: Мир, 1983. 384 с.



I - пленка «Наврита-НТ» (сушка при комнатной температуре).

II - «Наврит-НТ», нагретый до 100°C.

Рис. 1. ИК - спектр пленки из «Наврита-НТ».



I - пленка после удаления растворителя (сушка при комнатной температуре);  
 II - пленка при термообработке 100°C.

Рис. 2. УФ-спектр пленки из «Ваврита-НТ» в гексане

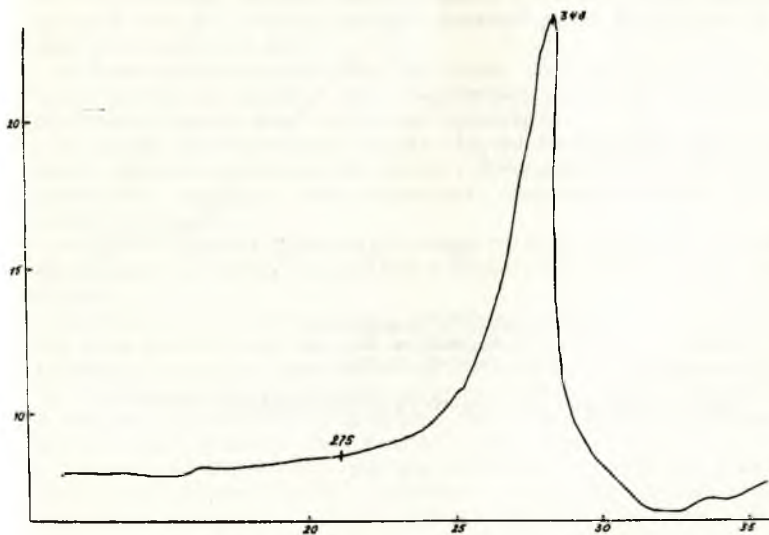
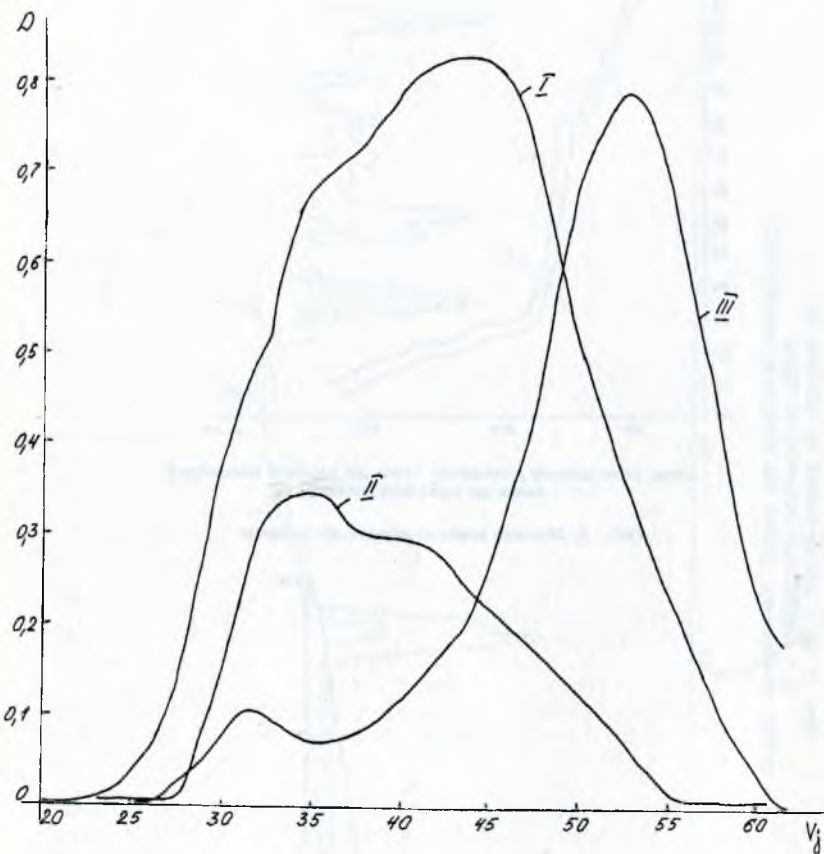


Рис. 3. Дифференциально-термический анализ пленки из «Ваврита-НТ».



I - «Вапрат-ВТ» без термообработки;  
 II - «Вапрат-ВТ» при 150°C;  
 III - «Вапрат-ВТ» при 250°C.

Рис. 4. Хроматограммы клея «Вапрат-ВТ» при различных температурах обработки