

Министерство высшего и среднего специального образования БССР

Витебский технологический институт легкой промышленности.

УДК 685.31.002: 658.562

№ гос. регистрации 78 000 433

Инв. № **Б733514** 26.ФЕВ 9*

"СОГЛАСОВАНО"

гл. инженер Витебской
обувной фабрики

"Красный Октябрь"

В.А. Полищук

26 декабря 1978 г.



Проректор по научной
работе, к.т.н., доцент

В.Е. Горбачик

27 декабря 1978 г.

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА КЛЕЕВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В
ОБУВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.**

(заключительный отчет)

Тема ХД - 77 - IOI

Начальник научно-исследова-
тельского сектора

И.Е. Правдивый

Руководитель темы и ответственный
исполнитель, к.х.н., доцент

Г.Н. Солтовец

Витебск - 1978 .

Библиотека ВГТУ



Р Е Ф Е Р А Т

Отчет I том, II6 стр., 20 рисунков (I схема и 19 графиков), 25 таблиц .

Проведен обзор литературы по составу, свойствам и модифицированию найритовых и полиуретановых клеев, применяемых в обувной промышленности.

Осуществлен и обоснован выбор модифицирующих добавок, увеличивающих клеящую способность и водостойкость найритового и полиуретанового клея. Для найритовых клеев предложены и исследованы в качестве модифицирующих добавок непредельные углеводороды циклопентадиенового ряда, для полиуретановых – соединения фуранового ряда. Методом УФ-спектрофотометрии изучена кинетика совмещения модифицирующих добавок с клеями.

Разработаны технологические режимы модифицирования клеев и их использования в производстве обуви. Выполнены исследования свойств модифицированных клеев.

Новые рецептуры найритового клея -НТ и полиуретанового клея на основе Десмокола-400 опробированы в производственных испытаниях на Витебской обувной фабрике "Красный Октябрь". Испытания показали улучшение качества модифицированных клеев.

Приведены расчеты экономической эффективности.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ.

1. Гаврилюк И.А. - лаборант
2. Гулидов В.Ф. - младший научный сотрудник
3. Давыдова Л.А. - лаборант
4. Ковалева А.В. - к.х.н., доцент, младший научный сотрудник.
5. Корнийченко В.В. - лаборант
6. Матвеев В.Л. - младший научный сотрудник
7. Олейник И.Ф. - лаборант
8. Потапова К.Ф. - к.т.н., доцент, старший научный сотрудник
9. Прокопчук В.И. - старший лаборант
10. Савицкая О.Г. - младший научный сотрудник
11. Солтовец Г.Н. - к.ж.н, доцент, старший научный сотрудник
12. Сусллова Т.В. - студентка
13. Трушко Р.Н. - студентка
14. Холявко В.В. - студентка
15. Шигорева Н.И. - студентка.

1. ВВЕДЕНИЕ

Для современной обувной промышленности характерны высокие темпы, широкая химизация, внедрение новой техники и прогрессивной технологии. В соответствии с государственным планом развития народного хозяйства СССР в 1980 г. будет выработано 810,5 млн. пар кожаной обуви [1] против 655,9 млн. пар, выпущенных в 1975 г., последнем году IX пятилетки [2]. При этом 79%—81% от указанного количества будет выпущено обуви, изготовленной с применением наиболее прогрессивных химических методов крепления (клеевого, литьевого и горячей вулканизации), обеспечивающих улучшение качества, увеличение ассортимента обуви и повышение производительности труда за счет расширения возможности автоматизации и механизации обувного производства [3]. Среди химических методов крепления обуви наибольшее развитие получил клеевой: 53,8% - в 1970 г., 70,8% - в 1975 г., 72,5% - в 1980 г. [1, 4, 5]

Такое широкое распространение клеевого метода крепления обуви объясняется существенными преимуществами его перед другими методами производства обуви, а именно:

- а) простота процесса и применение несложного оборудования для его выполнения; крепление за один прием, что создает условия для его автоматизации,
- б) прочность крепления не зависит от толщины скрепляемых деталей, поэтому можно уменьшить толщину подошвы и стельки без снижения эксплуатационных свойств обуви,
- в) клеевым методом крепления можно изготавливать наиболее легкую, гибкую и изящную обувь.

Кроме того, не без основания принято считать клеевой метод нетрудоемким, а клеевую обувь - нематериалоемкой по сравнению с обувью других методов крепления [6].

Однако, наряду с общепризнанной прогрессивностью и перспективностью клеевой метод обладает некоторыми недостатками, устранение

которых является важной задачей.

В частности, остается нерешенным такой вопрос как неравномерность клеевого шва по периметру следа обуви, приводящая к местным отклейкам.

Около 25% обуви, возвращенной по рекламациям в ЧССР, имеет дефекты отклеивания подошв. Из общего количества случаев отклейки подошв 40% приходится на отклейку подошв в носочной части обуви [7]. К причинам, вызывающим этот дефект, можно отнести следующие: неправильный подбор клея для склеиваемых материалов, несоответствие качества клея требуемым нормам, недостаточный контроль качества клеев и материалов, недостаточное количество методов оценки свойств клеев и склеек, неправильная технология склеивания, неудачный профиль склеиваемых поверхностей, неправильный выбор или неудовлетворительная конструкция оборудования для склеивания; неправильно установленная норма расхода клея, нарушение технологии склеивания.

Для изготовления обуви, наряду с натуральной кожей, широко применяются искусственные материалы (резины, искусственные кожи и др.)

Приклеивание резиновых подошв к верху обуви из натуральной кожи осуществляется с помощью клеев на основе хлоропреновых каучуков (наирита - СССР, неопрена - США, бутахлора - Франция и др.) а для приклеивания этих подошв к обуви с верхом из искусственных материалов с различными полимерными покрытиями используют клеи на основе уретановых каучуков (десмоколл - 400 * ФРГ, УК-I-СССР и др.) эластостик 2006 Т - ФРГ и др. [8]

Клеевые пленки из этих каучуков характеризуются высокой адгезионной способностью, вследствие наличия в их молекулярной цепи адгезионно-активного хлора (полихлоропрены), уретановых и других групп (полиуретаны), а кристаллизация каучуков обеспечивает высокую механическую прочность пленок.

Прочность клеевого соединения, определяющая эксплуатационные свойства обуви, зависит от многих факторов, таких как природа

склеиваемых и склеивающих материалов, характер подготовки поверхностей к склеиванию, технологические режимы склеивания и др. Одним из основных факторов, влияющих на прочность склеивания, является химическая природа адгезива, поэтому чрезвычайно важным является вопрос о подборе компонентов адгезива.

Улучшение качества клеевых креплений и увеличение срока службы выпускаемой продукции является одной из главных задач обувной промышленности. В соответствии с требованиями промышленности и учетом перспективности применения клеевых методов крепления обуви в настоящей работе были поставлены следующие основные задачи:

1. Модификация наиритовых и полиуретановых клеев активными добавками с целью увеличения их прочности, влаго- и химстойкости.
2. Изучение возможности использования в качестве модифицирующих добавок наиритовых и полиуретановых клеев продуктов нефтехимической, коксохимической и гидролизной промышленности.
3. Исследования влияния технологических факторов на свойства модифицированных клеев.
4. Установление оптимальных значений отдельных факторов методом математического планирования экстремальных экспериментов.
5. На основании комплекса проведенных исследований и их анализа должны быть даны рекомендации промышленности по применению модифицированных наиритовых и полиуретановых клеев для крепления подошв к верху обуви или каких-то других операций.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Особенность процессов склеивания в производстве обуви заключается в том, что склеивают в основном материалы (натуральные и синтетические кожи, резины, ткани) обладающие способностью к большим упругим деформациям.

Поэтому для обеспечения гибкости конструкции обуви при склеивании деталей необходимо использовать клеи на основе эластомеров. Для получения быстросхватывающихся обувных клеев применяют кристаллизующиеся эластомеры (полихлоропрен, полиуретан) [3, 4 и др.]

2.1. Клеи на основе полихлоропреновых каучуков и их модификации.

Полихлоропреновые каучуки получают в результате полимеризации хлоропрена [8]. Для клеев используются полихлоропреновые каучуки, или наириты различных видов: наирит НТ (низкотемпературной полимеризации), наирит НП, наирит М, наирит НТ-Н, наирит НТ-2, наирит НАК, наирит НТ-С, наирит ОНП, наирит ПЖК и др. [8-12]. Клей на основе наиритов ОНП и ПЖК обеспечивает большую скорость схватывания и повышенную термостойкость по сравнению с клеем на основе наирита НТ, поэтому не практикуется добавка смол в состав клея [12]. Наирит НП рекомендуется для получения наиритовых клеев с увеличенным сроком хранения [9]. Наириты НТ-Н и НТ-2 обладают особенностью образования низковязких клеевых растворов по сравнению с клеями, изготовленными на основе наирита НТ [10]. Наирит НП также применяется для приготовления клеев, применяемых для основного крепления низа обуви. В состав клея вводят или один вид наирита или сочетание двух, реже трех, видов наирита [8-12]. Однако, в настоящее время наиболее распространен для наиритовых клеев наирит НТ [8]. В композиции клеевых смесей на базе наирита применяются различные

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е.Д.Балакин "Основные направления развития обувной промышленности в 1976-1980 гг.. "М."Л.И." 1977г 31с.
2. Е.Д.Балакин "О работе и задачах кожевенно-обувной промышленности" Кож-обувная промышленность, 1976, №3 стр.1-5
3. Б.Л.Краснов, А.А.Плинатус "Химизация производства обуви", М. ЦНИИТЭИлегпром, 1974, 69стр
4. Л.П.Морозова, "Повышение прочности склеивания обувных материалов." М.ЦНИИТЭИлегпром, 1975. 52с.
5. А.С.Адомайтис "Перспективы развития кожевенно-обувной промышленности в десятой пятилетки", Кож-обувная промышленность, 1977 г., № 9, стр 1-7.
6. Д.С.Мурванидзе "Основные направления развития обувной промышленности", Л.И., 1968., 68 с.
7. Б.Я.Краснов "Решение проблемы приклеивания подошв в ЧССР, ЭИ "Обувная промышленность", 1977, № 4, стр. 15-19.
8. А.С.Шварц "Химическая технология обуви" изд. Л.И. 1972 г.301с.
9. Л.П.Морозова и др. "Применение наирита НП в обувной промышленности", Кож-обув.промыш. № 11, 1974 стр. 22-23
10. В.Е.Егорычева и др. "Особенности изготовления и применения быстросхватывающего клея НТ-У повышенной концентрации", "Кож-обувная промышленность; 1973г. № 8, стр. 40-43.
11. О.Л.Буканова и др. "О стабильности обувного наиритового клен при хранении "Кож-обув.промыш.1975г. № 3 стр. 29-31
12. "Обувные клеи и отделочные материалы" Кож-обувн.промыш.1976, № 10, 42-43.
13. И.Я.Бень "Быстросхватывающие клеи в обувной промышленности", изд.Л.И. 1967 г. ст.136

14. Н.И.Лисицина, Л.П.Морозова "Оптимизация состава, обувных наиритовых клеев, "Кож-обувная пром. 1978, № 4 с.47-49.
15. Э.В.Гранская, А.С.Шварц "Разработка рецептуры полихлоропренового клея", Известия ВУЗов, Т.Л.П., 1974, №6, с.91-96.
16. Р.Д.Житецкая, Б.С.Фридман "Исследование адгезионных свойств и технологических особенностей применения клея НТ", Кож-обув. промышленность, 1974, №10, с.43-46.
17. А.Л.Сапожников "Модифицирование клея на основе полихлоропрена" Кож-обув. промышленность, 1976, №3, с.35-36.
18. А.Л.Сапожников, Л.П.Морозова "Приклеивание подошв к текстильной обуви при одностороннем нанесении клея". Кож-обувная промышленность 1976 № 8 с.16-19.
19. Справочник обувщика, том 2, изд. Л.И. 1971 г. с.378
20. Л.С. Склярский и др. Авторское свид. СССР кл.С09 у 3/12 С09 у 3/14 № 5444663, № 2174296.
21. О.Л.Буканова, Г.А.Ниязошвили и др. Авторское свидетельство СССР, кл.С09 3/12 С09 3/12 № 539930, заявл. 75г. №2168643, опуб.77.
22. Клеевые композиции на основе хлоропренового каучука. Японский патент РМХ, 1974, 8С 787П.
23. М.З.Пуоджюкинене, В.Л.Раяцкас "Свойства клея на основе наирита НТ и окиси магния." Известия ВУЗов, Т.Л.П.1975, №47 с.75-78
24. М.З.Пуоджюкинене, В.Л.Раяцкас "Наиритовые клеи с магниезиальными наполнителями "Кож-обувн.промыш. № 1, 1978г. с.45-47
25. М.З.Пуоджюкинене "Исследование и разработка высоконаполненных полихлоропреновых адгезивов для склеивания обувных материалов" Автореферат канд.диссертация, Каунас, 1978г. с.20

26. Новые клеевые композиции для производства обуви, Кож-обувн. промышленность 1976г. № 10 с.57
27. Р.Евтимова, Р.Цветков "О роли изоцианатов при возникновении адгезионного соединения между кожаными материалами и двух компонентными клеями на основе полихлоропрена "Adpasion" 1976, 20, №4 100-120
28. П.Цветков, Р.Евтимова "Взаимодействие между полиизоцианата и полихлоропреновым каучуком в двухкомпонентные полихлоропренови лепила. Кожарская и обувна промыш. 1973, 14, №7 с.3-5
29. Н.И.Лисицина, Л.П.Морозова "Оптимизация рецептов клеев на основе наирита НТ" Кож-обувн.промышленность, №1, 1978г с.37-39
30. Л.П.Морозова. "Современные клеящие материалы для производства обуви " М.Л.И. 1977г. с.31
31. А.А.Аткарский, Л.П.Морозова "Улучшение качества обуви клеевого метода крепления", Кож-обувная пром. 1978 № 9 с.32-35
32. Р.Евтимова, Н.К.Барамбойм, А.Г.Чесунова "Исследование полихлоропреновых клеев", Известия ВУЗов 1975, № 4, с 34-37
33. Справочник по клеям, вырабатываемым или применяемым на предприятиях обувной промышленности ЧССР. Готвальдов. 1974г. 225с. (Перевод № Ц-6894I).
34. Технология производства обуви, часть 7. М.ЦНИИТЭИлегпром 1978г. с.85
35. Байер А.Г. "Полиуретановые клеи для производства обуви (информация для производства клеев) с.14
36. Л.П.Морозова "Клеи для приклеивания резиновых подошв к верху обуви из искусственных материалов" М.ЦНИИТЭИлегпром 1972.с32.
37. "Технология производства обуви с верхом из синтетических и искусственных кож. 1975 с.116
38. Ю.П.Зыбин "Технология изделий из кожи" М.,Л.И. 1975г.с.45I

39. Л.М.Притикин и др. "Новый полиуретановый клей для крепления подошв к верху обуви из искусственных кож" - "Кож-обувн.пром." 1972 № 6 с.31-34
40. Л.П.Морозова "Изготовление обуви на формованных подошвах", К.О.П. № 7, 1975 с.25-27
41. Л.П.Морозова "Новые отвердители полиуретанового клея", К.О.П., №2, 1976 с.44-45.
42. Л.П.Морозова "Кинетика отверждения полиуретанового клея", К.О.П., №1, 1977 с.48-49.
43. А.В.Петравичус, В.Л.Раяцкас "Приклеивание резиновых подошв к верху обуви из искусственных кож" К.О.П., №6, 1976, с.23-25
44. А.В.Петравичус. "Создание и исследование новых клеевых композиций для искусственных обувных материалов." Автореферат диссертации. Каунас 1977. с.20
45. В.Г.Голов и др. "Модификация уретанового клея, "Кож-обувн. промыш. 1973, №8, с.43-45
46. Л.П.Морозова и др. "Применение полиуретановых клеев для основного крепления обуви с верхом из натуральной кожи. " Кож-обувная пром. 1975 № I с.32-34
47. В.А.Егорычева и др. "Склеивание резинового низа с верхом обуви из искусственной кожи без взъерошивания затяжной кромки" Кож-обувная пром. 1975 № I с.34-35.
48. А.С.Шварц, К.М.Багалова "Полиуретановый клей с улучшенными свойствами" КОП № 12, 1977 с.39-40.
49. К.М.Багалова, А.С.Шварц, "Модификация полиуретанового клея. Кож-обувная пром. 1978 № 7, с 47-48
50. К.Н.Александров и др. "Исследование кинетики синтеза уретановых эластомеров. Кож-обувная пром. 1978г. №3 с.48-51.
51. Б.Я.Краснов "Клей и клеевые методы производства обуви в СССР" 1968. с32

52. Л.М.Притыкин "О повышении эффективности крепления подошв"
КОП, №9, 1976 с.44-47
53. R. Zimmermann, F. Reines, Fette Seifen. Anstrichmitteln,
66, № 9, 670-678 (1964)
54. J. J. Germ, Chemische Werke Hüls, 9531117 (1956)
C.A. 52, 19247 (1958).
55. B. Phillip, M. Gary, G. T. Patrick, Gr. to Union Carbide Corp. U.S.
2962469 (1960), C.A. 55, 9947 (1961)
56. C. Wesley, M. Gary, J. C. T. Patrick, Gr. to Union Carbide
Corp. Brit. 859707 (1961), C.A., 55, 12924 (1961)
57. Дж. Уилкинсон, Ф. Коттон, Усп. хим. 31, №7, 838 (1962)
58. Yarrich Richard, U.S. 2952697 (1960), РИХ, 9л, 110 (1962)
59. R. L. Metcalf, Brit, 701211 (1955), C.A. 495522 (1955)
60. Японский патент 26Д, 6, №14844, РИХ, 14с, 338 (1964).
61. F. Nagawawa, S. Nakano, K. Takiguchi, T. Schiziki,
Japan, 8297 (1956), C.A. 52, 1068 (1958).
62. F. Sontag, Fette, Seifen, Anstrichmitteln,
67, №2 101-109 (1965)
63. C. W. A. Mandly, J. Oil Col. Chem. Assoc.
38, 219 (1955).
64. Проспект Tiszai Nagy Kombinat (1967), стр. 15
65. Каман Хисатака, Иноуэ Хисааки "Кабунеи Како", Polym. Appl.
1976, 25, №6, 188-196 (лп)
66. Патент США № 3962198, 1974г.
67. Н.М. Сеидов, М.А. Гейдаров "Содимеризация циклопентадиена с
дивинилом и изопреном.
Докл. А.Н. Азерб. ССР, т. 28 №6-7 1972, с. 33-26.

68. Френкель Р.Ш. "Химическая модификация каучуков", М., ЦНИИТЭнефтехим., 1975.
69. Прилуцкая Н.В. "О взаимодействии циклопентадиена с алкидными смолами", канд.диссертация, Харьков, 1959г.
70. Е.И.Ильина "Исследование в области использования дициклопентадиена для синтеза пленкообразующих", диссертация, Харьков 1969г
71. Литвиненко М.С., И.М.Насалевич "Химические продукты коксования для производства полимерных материалов", Metallurgizdat, Харьков, 1962, стр.261-266.
72. И.М.Насалевич, "Производство бензола, Госхимиздат, М (1962), ст.179.
73. П.М.Левиков, П.М.Каплина, О.Г.Полаунер, Кокс и химия, № 11, 43 (1961).
74. М.Ковач, Б.Рашкаи, Химическая промышленность , №10,12(1962)
75. Л.Я.Коляндр, Г.М.Фоменко, Л.С.Старкова , Кокс и химия, №12, 29-34 (1963) .
76. J. Cieslak, J. Ciemniowski, M. Cieslak, J. Orlowski, *Przemisl Chemistry* 40, №3, 1960, №9, 517, №10, 586 (1961)
77. К.П.Лавровский, А.М.Бродский, А.Н.Румянцев "Вестник технической и экономической информации", №7-8, 36-41, М. (1961).
78. П.А.Борисов, А.Л.Рабкина, Нефтехимия, 4, 658-662 (1964)
79. К.П.Лавровский, А.М.Бродский, А.Н.Руманцев, В.П.Буличев, В.Н.Тимкин, Нефтехимия, 5, №4, 520-527 (1965)
80. Оякэ К. и Б.Фурун "Сэкию то сэкию кагану" т.6.№4, стр.41-45 (1962).

81. *Diels and Alder, "Ann."* 460, 981 (1928).
82. А.Ренер, Ф.Видмер, А.Шультхесс "Химия и технология полимеров" №7, 90-104 (1964).
83. *Merisson J. L. These, "Univ de Paris"* 1970 г.
84. *Merisson J. L., Chauvin J., "Macromol. Chem"* 1971, 141, 161
85. В.Б.Тихомиров "Планирование и анализ эксперимента" М. Л.И. 1974 г. с257
86. В.В.Налимов, Н.А.Чернов "Статистические методы планирования экстремальных экспериментов", М. "Наука" 1965
87. Амер.патент, 2333151, С.А.38 1921 (1944)
88. Амер.патент, 236712, С.А. 39, 2765 (1945)
89. Вопросы использования пентозансодержащего сырья, Тр. Всесоюзного совещания, Рига, 1958
90. Е.В.Оробченко, И.Ю.Прянишникова "Фурановые смолы, Киев, Гостехлитиздат УССР, 1963
91. М.Е.Манжелей, В.А.Иванов Тезисы докладов на III Совещании по электрохимии органических соединений, М., 14-15 (1960)
92. Амер.патент 2633457, С.А. 40, 2681 (1946)
93. Ю.М.Маматов, Г.Д.Варламов, И.А.Бекбулатов, Авторск.свид. СССР № 510488, кл.С08 61/10, 1976.
94. А.М.Череватский, В.Г.Хозин Сб. "Современное состояние и перспективы развития НИР и производства эпоксидных смол и материалов на их основе", Донецк, 1975, 20, .

95. Э.И.Барг "Технология синтетических пластических масс,
Госхимиздат, 1954, 410,581.
96. А.Ф.Николаев "Синтетические полимеры и пластические массы
на их основе Изд."Химия", 1966, стр. 598,640,641,647.
97. Е.Ф.Морозов "Развитие производства фурфурола в зарубежных
странах", Гидролизная лесохимическая промышленность,
1977, № 3, 31.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. ВВЕДЕНИЕ	стр. 4
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
2.1. Клеи на основе полихлоропреновых каучуков и их модификации	7
2.2. Полиуретановые клеи	12
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	22
3.1. Методики эксперимента	22
3.2. Модифицирование найритового клея	27
3.2.1. Обоснование выбора модифицирующих добавок к найритовому клею	27
3.2.2. Исследование кинетики модифицирования найритового клея	34
3.2.3. Исследование влияния модифицирующих добавок на свойства найритового клея	41
3.2.4. Многофакторное исследование процесса моди- фицирования полихлоропреновых адгезивов ..	53
3.2.5. Механизм взаимодействия полихлоропрена с модифицирующими добавками	61
3.2.6. Выводы и рекомендации по применению моди- фицированных найритовых клеев	65
3.2.7. Акт производственных испытаний модифициро- ванного найритового клея	67
3.2.8. Ориентировочный расчет годового экономи- ческого эффекта	71
3.3. Модифицирование полиуретанового клея	73
3.3.1. Обоснование выбора модифицирующих добавок ..	73
3.3.2. Изучение кинетики модифицирования полиуре- танового клея	76

стр.

3.3.3. Исследование влияния модифицирующих добавок на свойства полиуретанового клея 83

3.3.4. Выводы и рекомендации по применению модифицированных полиуретановых клеев 99

3.3.5. Акт производственных испытаний новой рецептуры полиуретанового клея 100

3.3.6. Ориентировочный расчет экономического эффекта по применению модифицированного полиуретанового клея 103

4. ВЫВОДЫ 105

ЛИТЕРАТУРА 107

СОДЕРЖАНИЕ 116

