

Л. Л. Никитина, О. Е. Гаврилова, Г. И. Гарипова

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОЧНОСТИ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕТАЛЕЙ ОБУВИ*Ключевые слова: адгезив, прочность, склеивание, клеевое соединение, обувные материалы.*

Прочность клеевых соединений определяется прочностью адгезионной и когезионной связей в клеевом соединении. Обеспечение прочности клеевых соединений деталей обуви во многом обуславливается подготовкой склеиваемых поверхностей, реологическими свойствами клея, параметрами склеивания, механическими свойствами элементов клеевого соединения, параметрами среды и воздействий, конструкцией клеевых соединений и размерами элементов, временем с момента получения клеевого соединения. В статье рассматриваются современные полимерные клеи, используемые в производстве обуви, и обеспечение их адгезионной и когезионной прочности.

Keywords: adhesive, durability, pasting, glutinous connection, shoe materials.

Durability of glutinous connections is defined by durability of adhesive and kogezeive communications in glutinous connection. Ensuring durability of glutinous connections of details of footwear is in many respects caused by preparation of stuck together surfaces, rheological properties of glue, pasting parameters, mechanical properties of elements of glutinous connection, parameters of the environment and influences, a design of glutinous connections and the sizes of elements, time from the moment of receiving glutinous connection. In article the modern polymeric glues used in production of footwear, and ensuring their adhesive and kogezeive durability are considered.

В производстве и ремонте обуви широкое применение нашло клеевое соединение деталей. Так более 80% всей производимой обуви изготавливают клеевым методом крепления низа с использованием полихлоропропеновых и полиуретановых клеев, в производстве более 60% обуви используется затяжка заготовок верха полихлоропропеновым клеем или клеями-расплавами, практически в каждой паре обуви использованы клеи в виде водных дисперсий полимеров, латексов каучуков и эмульсий. Малая зависимость прочности склеивания от толщины скрепляемых деталей, отсутствие нарушений целостности соединяемых материалов, высокая эластичность большинства клеевых швов, удовлетворительная долговечность и надежность клеевых соединений – все это дает преимущества клеевым соединениям.

В производстве обуви клеевые соединения используются как для основного (прикрепление затяжной кромки к стельке, соединение заготовки верха с низом обуви при клеевом методе крепления, крепление каблучков), для вспомогательного крепления деталей (соединение деталей заготовки перед соединением их ниточным способом, загибка краев деталей и т.п.), так и для второстепенного скрепления деталей (вклеивание вкладных стелек, наклеивание этикеток, приклеивание подкладки и т.д.).

Соответственно клеи классифицируются по назначению на клеи для: основного скрепления, обеспечивающие высокую прочность соединения деталей; вспомогательного (предварительного) скрепления, облегчающие основное скрепление нитками, гвоздями, винтами, скобками; второстепенного скрепления, не требующие высокой прочности склеивания деталей вследствие малых сил, влияющих на их соединение при эксплуатации. В производстве обуви используют следующие фазовые состояния клеев: жидкие (растворы и водные дисперсии клеящих веществ) и твердофазные (термопластичные клеи-расплавы);

Условия эксплуатации обуви предъявляют к клеевым швам требования высокой стойкости к механическим (многократный изгиб, растяжение), химическим (действие кислот, масел, пота, влаги) и атмосферным (повышенные и пониженные температуры, инсоляция, озонирование) воздействиям. Соответствие клеевых соединений требованию высокой стойкости к механическим воздействиям относится основным креплением деталей и обеспечивается их прочностью.

Для описания механизма разрушения используются основные положения механики деформируемых сред. При таком подходе клеевой материал рассматривался как упругое тело. Для теоретических расчетов прочности используют значения модули упругости, модули потерь и значения тангенсов угла диэлектрических потерь. Для определения механизма разрушения строят термомеханические кривые, которые позволяют определить области перехода клеевого материала из стеклообразного состояния в высокоэластическое и в вязкотекучее.

Для практических целей разработаны стандартные методы испытаний прочности клеевых соединений, которые позволяют определить нагрузку, при которой происходит разрушение клеевого соединения. Для более точного определения прочности клеев, кроме испытаний на лабораторных образцах, проводят стендовые испытания, которые приближены к реальным условиям эксплуатации клеесборной конструкции. При испытаниях клеевого соединения используют стандартные лабораторные образцы. При этом цель таких испытаний – не только определение прочности клеевого соединения, но и оценка характера его разрушения, который может быть: адгезионным, при котором разрушение происходит по границе раздела «клей – склеиваемая поверхность»; когезионным, т.е. непосредственно по клеевому шву; смешанным.

Ввиду того, что подошвы отклеиваются в основном из-за отслаивания их от затяжной кромки, стандартными методами являются расслаивание склеек (определение клеящей способности) и испытание прочности клеевого крепления подошв обуви при последовательном их отслаивании.

Клеящую способность (ВТУ 4570 – 57) определяют на стандартных склейках, составленных из полосок непористой цветной резины и ткани (кирзы двухслойной). Размеры рабочего участка склеек равны 25×100 мм. На рабочий участок склеек дважды наносят испытуемый клей. Клей сушат 60 мин при температуре 20°C под вытяжной вентиляцией. Склейки активируют, нагревая при температуре $100 - 110^{\circ}\text{C}$ в течение 1 – 3 мин, и прессуют по соответствующим режимам. Полоску расслаивают через 24 ч. Для этого один свободный конец склейки (40×25 мм) заправляют в верхний зажим динамометра, второй – в нижний. При движении нижнего зажима склейка последовательно расслаивается. В соответствии с ВТУ 4570 – 57 клеящая способность наиритового клея должна быть не менее $2,4 \text{ кН/м}$ ($2,4 \text{ кгс/см}$) или не менее $6,0 \text{ кгс/2,5 см}$. Этот норматив может быть принят и для других обувных клеев. Согласно ГОСТ 9292—59 определяют также прочность клеевого крепления подошвы. Обувь с предварительно отслоенной (или неприклеенной) пяточной частью закрепляют в специальном приспособлении к динамометру. При движении нижнего зажима динамометра последовательно отслаивается подошва в геленочной, пучковой и носочной частях. За прочность клеевого крепления подошвы принимается средняя нагрузка отрыва, H (кгс).

При лабораторных испытаниях партии образцов всегда имеет место разброс данных. Величины разброса зависят от погрешностей измерений, которые подразделяются на систематические (ошибок данного типа при грамотном проведении эксперимента можно избежать) и случайные (существуют всегда и относятся к погрешностям измерения). Для увеличения достоверности результатов экспериментальных исследований требуются проведение большого числа опытов и грамотная обработка полученных результатов.

Результаты экспериментальных исследований на стандартных образцах не всегда позволяют прогнозировать прочность клеевых соединений в реальных конструкциях. Это связано с большим влиянием технологии склеивания. В производственных цехах, где проводятся операции склеивания, например в авиационной промышленности, существует строгая методика контроля не только за температурой воздуха в помещении, но и регулируется чистота рабочих помещений (рабочие работают в белых халатах, а не в замасленных спецовках), влажность и другие параметры. При склеивании в таких условиях разброс данных будет небольшим.

В технологии вопрос о прочности клеевых соединений, как правило, рассматривается на феноменологическом уровне. При таком подходе

целесообразно выделяют ряд наиболее существенных факторов, на которые технолог может влиять непосредственно, например, изменяя состав, технологические параметры склеивания, конструктивные параметры клеевого соединения. Выделяют конструктивные, технологические и эксплуатационные факторы, влияющие на прочность клеевого соединения. Конструктивные факторы обуславливаются разной конструкцией клеевых швов (геометрическими размерами и характером соединений элементов конструкций), исходной структурой и свойствами материалов адгезива и субстрата (адгезионными и физико-механическими). Характер поверхностей склеиваемых материалов после предварительной механической обработки, вязкость, время и вид сушки клея, количество остаточного растворителя, температура и время активации клеевых пленок, время и давление прессования, время выстоя после прессования и др. – все это технологические факторы, влияющие на прочность клеевых креплений. К эксплуатационным факторам относятся характер статических и динамических деформаций клеевых скреплений при эксплуатации изделий из кожи, температурные и атмосферные воздействия, действие воды и агрессивных сред, длительность эксплуатации и др.

Прочность клеевых соединений главным образом определяется прочностью адгезионной связи и прочностью адгезива в клеевом соединении. Существенное значение для обеспечения прочности клеевых соединений имеет подготовка склеиваемых поверхностей, реологические свойства клея, параметры (режимы) склеивания, механические свойства элементов клеевого соединения, параметры среды и воздействий, конструкция клеевых соединений и размеры элементов, время, прошедшее с момента получения клеевого соединения.

К реологическим свойствам клея относится прежде всего вязкость клея, как известно, зависящая от концентрации и температуры и обуславливающая его способность растекаться по поверхности субстрата (при условии смачивания). Существует оптимум вязкости, который может быть различным в зависимости от вида клея и его смачивающей способности по отношению к данному субстрату. При нанесении на склеиваемые поверхности клеев высокой вязкости обычно не обеспечивается достаточно хорошее их растекание, а значит, и достаточный контакт, а в итоге – адгезия. Для очень маловязких клеев вследствие малой их концентрации, как правило, требуется многократное нанесение, что усложняет технологический процесс. Сложности вызывает и получение клея малой вязкости путем нагрева его до высокой температуры. На прочность клеевых соединений может влиять время сушки клея, нанесенного на субстрат (для клеев-растворов и клеев-дисперсий), время температура его термоактивации, время и давление прессования. Параметры склеивания должны выбираться прежде всего с учетом свойств адгезива. Более чувствительны к условиям

склеивания, как правило, структурирующиеся адгезивы.

Воздействие некоторых факторов на прочность склеивания специфично. При склеивании пористых материалов с неровной поверхностью, с глубокими крупными открытыми порами, какими является большинство обувных материалов, выявляется экстремальная связь между толщиной клеевой пленки и прочностью склеивания. Оптимальная толщина клеевых пленок для обувных материалов колеблется в пределах 0,15 – 0,30 мм. При склеивании пористых материалов поры заполняются сначала клеящим веществом, а затем на поверхности материала образуется клеевая пленка. Поэтому, если толщина пленки меньше оптимальной (поверхностные пленки несплошные), происходит так называемая «голодная» склейка, прочность которой мала. Когда образуется сплошная поверхностная пленка, тогда и наступает оптимальное состояние. Дальнейшее увеличение толщины клеевых пленок, как и при склеивании гладких металлических поверхностей, снижает прочность склеивания.

Воздействие некоторых факторов на прочность склеивания очень велико. Так, прочность склеивания опойка хромового дубления с подошвенной кожей нитроцеллюлозным клеем без обработки лицевых поверхностей составляет 0,63 - 1,2 кН/м, при смывании аппретуры – 1,0 - 1,6 кН/м, при взъерошивании лицевых поверхностей – 5,9 - 8,4 кН/м. Механическая обработка позволяет увеличить прочность склеивания в 5 – 8 раз в результате механического сцепления. При эксплуатации одним из важнейших факторов оказывается температура окружающей среды. Прочность большинства обувных клеев, имеющих термопластичные свойства, с повышением температуры среды значительно уменьшается.

Расширение и обновление ассортимента подошвенных материалов требует разработки новых клеевых веществ для обеспечения эксплуатационной надежности клеевых соединений. В зависимости от характера протекающих процессов и способов выполнения операций подготовки поверхности к склеиванию производят физико-механическую обработку, химическую модификацию и ионизирующее облучение поверхности полимерных материалов. Вследствие термопластичной природы подошв на основе дивинилстирольных термоэластопластов (ТЭП) их нельзя подвергать механической обработке, так как возможно образование «наплывов» и изменение их формы. Поэтому поверхность обрабатывают галогенирующим составом (2-3 %-м раствором дихлорамина в ацетоне или этилацетате). Установлено также, что не только ТЭП, но и такие резины марок «Стиронип» и «Кожволон», поверхность которых перед нанесением клея традиционно взъерошивают, будучи обработанными теми же, что и ТЭП галогенирующими растворами, хорошо склеиваются с другими обувными материалами без взъерошивания. В некоторых случаях химическая обработка этих материалов

может оказаться даже предпочтительней механической.

На прочность клеевых соединений влияют разные факторы, многие из которых взаимосвязаны. Связь большинства факторов с прочностью склеивания имеет экстремальный характер. Поэтому говорят об оптимальных режимах склеивания, имея в виду, что лишь в определенном диапазоне значений факторов достигается максимальная прочность склеивания. Основным фактором, позволяющим изменять как адгезионную прочность, так и прочность адгезива в клеевом соединении, является рецептурный. Варьируя компоненты в составе адгезива и их количество, можно менять в широких пределах и адгезионную, и когезионную прочность клеевых соединений. В качестве адгезивов в производстве обуви используются нитроцеллюлозные, казеиновые, декстриновые, мучные, каучуковые, перхлорвиниловые и полиизо-бутиленовые клеящие составы, а также поливинилацетат, полиамиды и полиуретаны. Кроме клеев из натурального каучука и гуттаперчи для склеивания деталей обуви применяют композиции на основе натрийбутадиенового, бутадиен-стирольного и некоторых других синтетических каучуков.

Полиизобутиленовые клеи нашли применение для склеивания межподкладки, вкладной стельки, для обтяжки деревянного клиновидного каблука текстилем и при выполнении некоторых других вспомогательных операций. Клеи готовят как из полиизобутилена, так и из его смесей с натуральным каучуком. Кроме клеев-растворов находят применение и клеящие пленки на основе синтетических каучуков, получаемые каландрованием. Известны пленки из синтетических каучуков и также из смесей термопрена с гуттаперчей. Пленки из синтетических каучуков применяются при производстве обуви методом горячей вулканизации.

Перхлорвиниловые клеи хорошо склеивают различные материалы, применяемые при изготовлении обуви. Клеи не вызывают усадки резиновой подошвы. Они обычно представляют собой растворы перхлорвиниловой смолы (20 - 29 вес. ч.) в смеси растворителей (бутилацетат, ацетон, бензин). Известны перхлорвиниловые клеи, содержащие добавки перекиси или гидроперекиси бензоила, а также йода и хлорного железа. Кроме того, перхлорвиниловые клеи, применяемые в производстве обуви, предложено пластифицировать нитрильным каучуком или наиритом.

Растворы поливинилацетата в этилацетате в сочетании с нитратом целлюлозы могут быть использованы для склеивания пористых и губчатых материалов.

Полиамидные клеи используются для склеивания материалов, применяющихся в производстве обуви. Склеивание производится без нагревания. Клеевые соединения на полиамидных клеях более прочны и эластичны, чем клеевые соединения на перхлорвиниловых и нитроцеллюлозных клеях. Для склеивания деталей

обуви находят применение пленки или расплавы смешанных полиамидных или полиамидоэфирных смол.

Для склеивания верхних и нижних деталей обуви, для крепления подошвы к верху, для ремонтных работ и других целей используются метилполлиамидные клеи. В производстве обуви широко применяются клеи на основе хлоропренового каучука-наирита НТ, а также используют клеи без растворителей на основе низкомолекулярных полиамидов. К ним добавляют эпоксидные смолы, канифоль, полиизобутилен. При применении термопластичных клеев требуется специальное оборудование для расплавления клея, нанесения его на склеиваемые детали и для прессования. Для приклеивания задников обуви используют водные дисперсии полиакриловой кислоты, поливинилацетата и сополимеров полиакриловой кислоты, а также полихлоропреновые латексы. Для приклеивания подошв к верху из поливинилхлоридной искусственной кожи применяется латекс сополимера хлоропрена и акрило-*R* нитрила.

За рубежом применяются также двухкомпонентные каучуковые клеи, основным компонентом которых является раствор натурального, бушдиен-нитрильного или полихлоропренового каучуков в органических растворителях, вторым компонентом служит полиизоцианат. Двухкомпонентные клеи применяются для приклеивания подошв из заменителей к верху обуви из натуральной и искусственной кожи. Для приклеивания резиновых подошв используют полиуретан. В связи с автоматизацией процессов производства обуви разрабатывается технология одностороннего нанесения клеев на склеиваемые поверхности, в частности клеев в виде расплавов. Клеи могут наноситься заранее и снова расплавляться перед склеиванием. Расплавы широко применяются для Клеевой затяжки обуви на полуавтоматическом оборудовании. В состав расплавов входят полиэфир, полиамидные смолы и другие вещества.

Для обеспечения прочности клеевого соединения трудносклеиваемых поверхностей и исключения операций химической модификации поверхности к обувным клеям применяют модифицирующие добавки (клеевые композиции на основе полиуретановых каучуков, содержащие модифицирующие добавки 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила, 4,4'-азо-бис-4-цианпентонола, 4,4'-азо-бис-4-цианвалериановой кислоты и ДХА технического марки ДТХ-2).

С целью улучшения адгезионных свойств и термостойкости в клеи вводят бутилфенолоформальдегидные, глифталевые и кумароноинденные смолы. Для повышения прочности крепления резиновых подошв наиритовыми клеями в их состав вводят бутадиевстирольный каучук и другие компоненты. Для крепления резиновых подошв разработан клей марки КПИ-5 на основе бутадиев-нитрильного каучука СКН-26, наирита А и НТ,

перхлорвинилового смолы, белой сажи, окиси цинка и альтакса. На основе уретанового каучука УК, представляющего собой продукт взаимодействия полибутиленадипината и толуилендиизоцианата. разработан клей марки УК-Б-2, содержащий в своем составе трифенилметантриизоцианат и ускоритель. На основе этого же полиуретана разработан клей, содержащий в качестве отвердителя полиизоцианат. За рубежом в обувной промышленности используются главным образом клеевые композиции из быстро кристаллизующихся полихлоропреновых каучуков (в США – неопрены АС и АД, в Германии – пербунан С). В состав клеев, применяющихся для крепления резиновых и кожаных подошв к верху обуви, входят различные смолы – алкилфенолоформальдегидные, терпенфенольные, кумароно-инденные и др. В качестве растворителей применяют бензол, толуол, ксилол, хлорированные углеводороды.

Исследователями установлено возрастание прочности клеевых соединений легированным клеем составляет более 60% по сравнению с креплением клеем не легированным. Легированные клеи получают регулированием структуры и свойств полимерных систем путем модификации малыми добавками веществ различной природы, в том числе и веществами, несовместимыми с модифицируемыми полимерами и их системами. Установлено, что для повышения прочности склеивания различных обувных материалов лучшим является клей, содержащий 1-2% водные растворы ПАВ и 1-1,5 масс.ч. на 100 масс.ч. клея.

Клеевой метод сборки обуви является наиболее перспективным. Дальнейшему совершенствованию производства обуви клеевого метода крепления способствует применение новых видов обувных клеев. Для обеспечения гибкости обуви при склеивании отдельных ее деталей используют преимущественно клеи на основе эластомеров. В обувной промышленности склеивают в основном полимерные материалы, обладающие способностью к большим упругим (высокоэластическим) деформациям.

В последние годы плазменные технологии широко применяются в различных отраслях. Плазмохимические методы применяются, в том числе, при производстве изделий из кожи. Главное преимущество этого метода заключается в отсутствии химических превращений на обрабатываемой поверхности, что доказано результатами проведенных в КНИТУ многочисленных исследований с использованием рентгеноструктурного анализа. Такая модификация свойств клеевых соединений позволит повысить качество производимой обуви, увеличить её прочность и долговечность.

Литература

1. Никитина Л.Л. Современные полимерные материалы, применяемые для низа обуви / Л.Л.Никитина, Г.И.Гарипова, О.Е.Гаврилова // Вестник технологического университета. – 2011. - №6 – С.150-155.

2. *Перепёлкин К.Е.* Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности / К.Е.Перепёлкин //Российский химический журнал. – 2002, т. XLVI. – № 1 – С.31-48.
3. *Никитина Л.Л.* Полимерные материалы в обуви с улучшенными эргономическими характеристиками / Л.Л.Никитина, Т.В. Жуковская, Р.М. Галялутдинова //

Вестник технологического университета. – 2012, Т.15 - №7 – С.121-124.

4. Характеристика анатомо-биомеханического состояния стопы: Методическое пособие. Часть II – М.: МГАЛП, 1998.

© **Л. Л. Никитина** – канд. пед. наук, доц. кафедры конструирования одежды и обуви КНИТУ; **О. Е.Гаврилова** – канд. пед.наук, ст. препод. той же кафедры; **Г. И. Гарипова** – канд. тех. наук, доц. кафедры конструирования одежды и обуви КНИТУ, naik@bk.ru.