

УДК 685.31-83

О. П. КОЗАРЬ, Ю. В. МИГАЛИНА

Мукачівський державний університет

В. В. ОЛІЙНИКОВА, В. П. КОНОВАЛ

Київський національний університет технологій та дизайну

**ОБГРУНТУВАННЯ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КЛЕЙОВИХ
КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМОСТІЙКОСТІ**

В роботі розглядаються питання підвищення термічних показників поліуретанових клейових композицій, які використовуються взуттєвою промисловістю, шляхом дослідження існуючих і обґрунтування розробки нових.

Ключові слова: поліуретанова клейова композиція, модифікатор, цеоліт, теплостійкість.

Збільшення асортименту та підвищення вимог до спеціального взуття потребує створення різноманітних термостійких клеїв з широкою гамою властивостей характерних для взуттєвої промисловості. У зв'язку з тим, що поряд з термостійкістю ці клеї повинні мати високі фізико-механічні характеристики, еластичність, невисоку вартість компонентів, не виділяти шкідливих токсичних продуктів, мати здатність затвердівати при невисоких температурах і тиску. До недавнього часу сукупність перерахованих властивостей вдавалося забезпечити тільки для нетермостійких взуттєвих клеїв. Так, вже давно застосовуються клеї на основі поліуретану з високими адгезійними властивостями до більшості матеріалів, але одним з основних недоліків є невисока термостійкість (до 60°C).

Вимогам клейового кріплення взуттєвих штучних і синтетичних матеріалів найбільш повно відповідають поліуретанові клеї.

Використання для синтезу поліуретанів сполук різних класів і різної хімічної природи (диізоціанатів, гліколей, простих і складних олігоєфірів, діамінів) обумовлює таку різноманітність їх структур і властивостей, якого немає в жодному з інших класів полімерів. Поліуретани можуть бути термопластичними або терморективними, еластичними або крихкими, спіненими або твердими[1].

Покращенню властивостей і створенню нових поліуретанових композицій присвячено безліч авторських свідоцтв[2].

Поряд зі збільшенням випуску взуття клейового методу кріплення підвищуються вимоги до його якості та асортименту. Використання нових штучних і синтетичних матеріалів різного хімічного складу для верху і низу взуття клеєного методу кріплення і наявність великого асортименту взуттєвих виробів, а також підвищення атмосферних температурних показників приводить до підвищення температури асфальту і тим самим погіршуючи надійність клеєвих взуттєвих з'єднань потребують створення різноманітних теплостійких клеїв з широкою гамою властивостей. Ці клеї повинні забезпечувати не тільки високу міцність клеєвого з'єднання у вихідному стані, але і збереження міцнісних показників в процесі роботи при підвищених температурах, володіти здатністю затвердівати при невисоких температурах і тисках, не виділяти в процесі затвердіння леткі продукти і мати високі фізико-механічні характеристики.

З підвищенням споживачами вимог до якості спеціального взуття і високою конкурентоздатністю виробників на нашому ринку вишукуються і використовуються імпорتنі дорогі

теплостійкі клеєві композиції, які вимагають високої культури виробництва і відповідної оснастки, яка б забезпечила точне виконання заданих режимів.

Вітчизняні взуттєві виробництва не оснащені прогресивними технологіями, а технічні міри приточно-втяжної вентиляції недостатні, що є основною причиною неможливості використання деяких компонентів для підвищення теплостійкості композиції.

Тому, *актуальним* є питання підвищення термічних показників клейових речовин, які використовуються вітчизняною промисловістю, шляхом дослідження існуючих і розробки нових клейових композицій.

У вітчизняній взуттєвій промисловості найбільше використання знаходять клеї-розчини на основі поліуретанового каучуку. Поліуретанові клеї достатньо універсальні і можуть бути використані замість хлоропренових клеїв, непридатних для приклеювання поліуретанових і гумових підошов до верху взуття із штучних та синтетичних шкір.

В зв'язку з цим *метою даного дослідження* є обґрунтування необхідності модифікації вітчизняних поліуретанових клейових композицій і розробка оптимальних складів для подальшого вивчення фізико-механічних показників термостійкості.

Результати та їх обговорення

Шляхом раціонального підбору уретанового еластомеру з введенням добавок, які сприяють адгезії, можна отримувати клейові речовини з хорошими властивостями, а також змінювати фізико-механічні показники в залежності від необхідних властивостей клейового з'єднання.

Розглянемо існуючі термостійкі клеї у взуттєвій промисловості. Існують різні класи термостійких клеїв – епоксидні і фенолформальдегідні, елементоорганічні і неорганічні (фосфатні, керамічні, металеві), клеї на основі ароматичних полімерів, що містять гетероцикли; які мають різні сфери застосування. Поняття «термостійкий клей» є відносним і може інтерпретуватися по-різному в залежності від того, для якої мети його застосовують. Для взуттєвої промисловості термін «термостійкий клей» означає здатність витримувати температурні навантаження в межах 100°C.

Розширення обсягу застосування клейових з'єднань в різних сферах промисловості і підвищення вимог, пропонує до клейових з'єднань, призвело останнім часом до створення великої кількості марок клеїв на основі синтетичних смол різних типів, модифікованих наповнювачами та іншими добавками.

В даний час нараховується близько ста марок вітчизняних синтетичних клеїв, які мають різні фізико-механічні і технологічні властивості. Залежно від здатності витримувати більші або менші теплові навантаження клеї можуть бути розбиті на три групи [3]:

- клеї, які витримують тривалий вплив температур близько 60°C.
- теплостійкі клеї, які витримують тривалий або короткочасний вплив температур порядку 100°C.
- високотеплостійкі клеї, які витримують короткочасний вплив температур до 300°C.

Застосовувані в інших промисловостях антипірени, для додання негорючості або здатності до самозагасання, можна рекомендувати для виготовлення взуттєвих клейових композицій.

Найбільш відомими є пентабромфторбензол використовуваний самостійно або в поєднанні з іншими сполуками, о,о-ди (2,3-дибромпропіл) метилфосфонові кислоти загальної формули $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br})_2$.

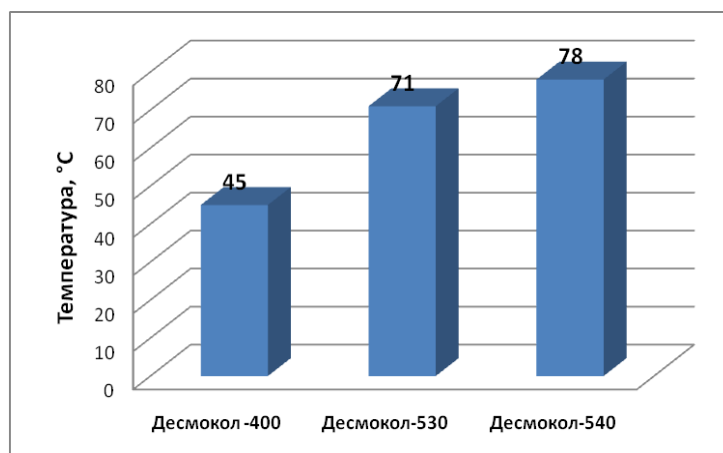


Рис. 1. Температура розм'якчення поліуретанового каучука типу «Десмокол» марок 400, 530, 540 (зусилля зсуву 0,18 МПа)

До нового класу речовин, що уповільнюють горіння, відносяться комплекси амінів з металами: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_3$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2$; $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{BF}_4)_2$; $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_2$. Нетоксичною вогнестійкою добавкою є борат цинку марки 2335 та оксид сурми (III) [4].

За кордоном, найбільш відомі фірми, що займаються виробництвом клейових композицій та їх складових – «Вауег», «Тіволлі», «Henkel», «Loctite», «Teroson» (Німеччина).

Фірми Henkel, Loctite, Teroson є світовими лідерами у виробництві клеїв і сировини для їх виробництва. Провідними фахівцями концерну Henkel розроблені такі марки промислових клеїв: CHEMOSIL, CUVERTIN, FLOCKIL, MELONIL, TEROSTAT.

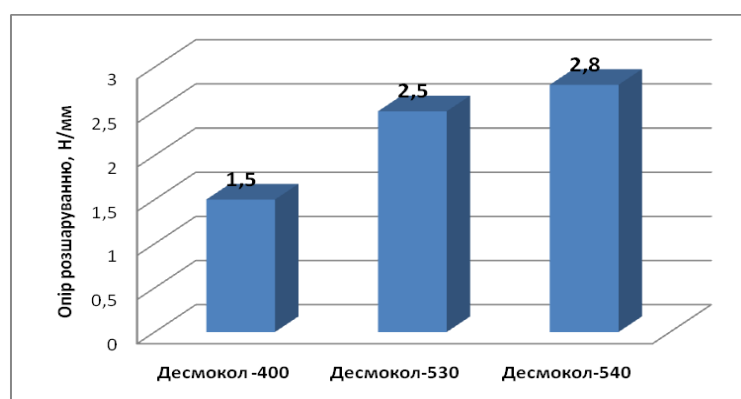


Рис. 2. Порівняльна характеристика показників початкової міцності уретанового каучуку типу «Десмокол» марок 400, 530, 540

Фірмою «Вауег» виготовляються клеї, що застосовуються на вітчизняному ринку, що представляють собою суміш поліуретанового каучуку типу «Десмокол» і ізоціонатів, які містять вулканізуючу суміш типу «Десмодур».

«Десмодур» – це торгове найменування поліізоціонатів. Вільні ізоціонатні групи, що містяться в типах Десмодура, можуть реагувати з реакційно-здатними атомами водню.

Ця реакційна здатність використовується для зшивання клеїв з метою підвищення завдяки цьому їх когезійної міцності і покращення їх адгезії до матеріалів, які погано піддаються склеюванню.

Однак цей клей включає дефіцитні і токсичні компоненти і не забезпечує високу міцність клейового з'єднання.

Для підвищення початкової міцності і термостійкості однокомпонентних взуттєвих клеїв фірмою «Вауег» були розроблені спеціальні марки уретанового каучуку – Десмокол-530 і Десмокол-540 [1]. Клеї на основі Десмокол-530, 540 мають сильнішу кристалізацію і міцність зв'язку, кращу адгезію до багатьох матеріалів і підвищену гідролітичну стійкість, ніж широко використовуваний в взуттєвому підприємстві уретановий каучук марки Десмокол-400. Порівняльна характеристика показників початкової міцності та температури розм'якшення показана на рис. 1–2. Температурні та міцнісні характеристики Десмоколу-530, 540 в два рази перевищують показники Десмоколу-400 (рис.3.)

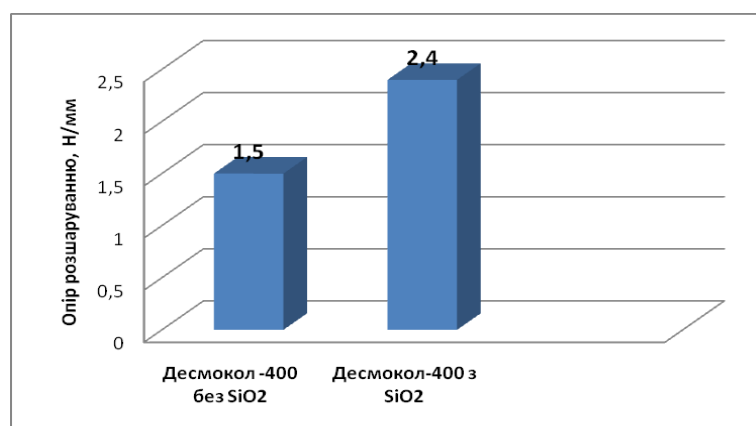


Рис. 3. Порівняльна характеристика показників початкової міцності уретанового каучуку типу «Десмокол-400» з і бездодавання SiO₂

Слід зазначити, що термостійкість клейових з'єднань, отриманих за допомогою однокомпонентних поліуретанових клеїв, набагато нижче, ніж термостійкість клейових з'єднань із застосуванням двокомпонентних поліуретанових клеїв.

Останнім часом зарубіжними фірмами розробляються нові високотеплостійкі клейові композиції, здатні витримувати теплові навантаження близько 300-500°C. До числа високотеплостійких клейових композицій на основі органічних смол відносяться:

- фенольно-епоксидні клеї і його модифікації, клеї марок FPL-878 і FPL-881;
- фенольно-каучукові клеї AF-31, Метлбонд 4021 і Метлбонд 304;
- поліамідно-фенольні клеї Хідакс 967 і Хідакс 1033;
- поліуретан Десмокол 530, модифікований Sb₂O₃(КНУТД, Україна).

За наявними відомостями з іноземної преси [5], для склеювання високотеплостійких матеріалів застосовуються керамічні та неорганічні клеї на основі борної кислоти, фтористого фосфату, хлорокису, двоокису кремнію та інших окисів елементів VI групи.

Однак ці клейові композиції низькоеластичні і тому не рекомендуються для сполук, що піддаються впливу нерівномірного відриву і ударних навантажень, для виробів, що мають контакт з людським організмом, тобто для виробництва взуття.

Висновки

Таким чином, є необхідність у вивченні питання створення нових клейових композицій, які б в якості модифікатора містили природні, екологічно чисті компоненти і при цьому підвищували термостійкість, були економічно вигідними та дозволяли скоротити тривалість технологічного процесу.

Автори вважають доцільним продовжувати вивчати застосовувані теплостійкі матеріали та можливі модифікатори поліуретанових клейових композицій, з метою виготовлення спеціального взуття, яке витримувало б високі температурні навантаження.

Розробка конструкції спеціального вогнестійкого взуття та технологічного процесу, з використанням нових модифікованих клейових композицій, нових теплостійких матеріалів та нових видів енергії для сушіння та активації клейових плівок потребують додаткових досліджень.

Список використаної літератури

1. Багалова К.М., Шварц А.С., Баранов В.Г. Полиуретановый клей с улучшенными свойствами //Кожевенно-обувная промышленность, 1987, № 12, с.39 – 40.
2. Авторское свидетельство №1348363, кл. С 09 J 175/06, 1987.
3. Петрова А.П. Термостойкие клеи. – М.: «Химия», 1977. – 200с.
4. Лисицины И.И., Морозова Л.П., Фридман В.В. Оптимизация рецептов обувных клеев //Кожевенно-обувная промышленность, 1978, № 4, с.49 – 51.
5. Techn. Informationsblatter, 1998, 32с

Стаття надійшла до редакції 26.06.2012

Обоснование модификации полиуретановых клеевых композиций для повышения термостойкости

Козарь О.П., Мигалина Ю.В.

Мукачевский государственный университет

Олейникова В.В., Коновал В.П.

Киевський національний університет технологій і дизайну

В работе рассматриваются вопросы повышения термических показателей полиуретановых клеевых композиций, используемых обувной промышленностью, путем исследования существующих и обоснование разработки новых.

Ключевые слова: полиуретановая клеевая композиция, модификатор, цеолит, теплостойкость.

Rationale for modification polyurethane adhesive compositions for increasing thermal

Kozar O., Migalina Y.

Mukachevo state university

Oliynykova V., Konoval V.

Kyiv national university of technologies and design

This article deals with improving of thermal performance polyurethane adhesive compositions used by footwear industry through research of existing and developing of new adhesives.

Keywords: polyurethane adhesive composition, modifier, zeolite, heat.