

УДК 685.31

**ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ПРИРОДИ СКЛЕЮВАННЯ ТА ВЗАЄМОДІЇ
НВЧ-ЕНЕРГІЇ З КЛЕЙОВИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ**

В.В. ОЛІЙНИКОВА, А.І. БАБИЧ, О.А. ВУШТЕЙ, О.В. МАРУЩЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

У роботі розглянуто хімічну природу адгезії поліуретанових клеїв із вмістом триоксида сурми, вплив НВЧ-енергії на міцність склеювання поліуретанової підошви до верху взуття. Клеї повинні забезпечувати не лише високу міцність клейового з'єднання, але і збереження міцнісних показників в процесі роботи при підвищених температурах. Важливим є дослідження можливості використання НВЧ-енергії для полімеризації клейової плівки клеїв із вмістом триоксида сурми

Домінуючим у вітчизняному взуттєвому виробництві є клейовий метод кріплення внаслідок найбільш високої продуктивності праці, економічної ефективності і можливості швидкої зміни фасонів взуття. При клейовому методі потрібні мінімальні витрати на обладнання, менші виробничі площі та витрати на основні матеріали.

Поряд із збільшенням випуску взуття клейового методу кріплення підвищуються вимоги до їх якості і асортименту. Вживання нових штучних і синтетичних матеріалів різного хімічного складу для верху і низу спеціального взуття клейового методу кріплення і наявність великого асортименту взуттєвих виробів, виготовлення яких неможливе без вживання термостійких клеїв, а так само підвищення атмосферних температурних показників, що призводять до збільшення температури асфальту і, тим самим, погіршуючи надійність клейових взуттєвих з'єднань вимагає створення всіляких термостійких клеїв з широкою гаммою властивостей. Ці клеї повинні володіти здатністю затверджуватися при невисоких температурах і тиску, не виділяти в процесі затвердження летких продуктів і мати високі фізико-механічні характеристики.

До недавнього часу сукупність перерахованих властивостей вдавалося забезпечити лише для деяких нетермостійких клеїв.

Актуальним і важливим з точки зору прогресивних технологічних процесів і ресурсозберігаючих технологій є дослідження можливості використання СВЧ - енергії для полімеризації клейової плівки цих клейових композицій в технології взуття.

Об'єкти та методи дослідження

Теоретичні уявлення про міцність клейових з'єднань шкіряно-взуттєвих матеріалів розроблені В.Л. Раяцкасом. Ним запропоновані методи математичного опису залежності міцності клейових з'єднань, вживаних у виробництві взуття, від температури і швидкості деформації.

Теоретичні дослідження проблеми базуються на основних положеннях технології виробництва взуття, теоретичної механіки, теорії адгезії, основ надзвичайно високих частот. Необхідно на практиці дослідити *можливості використання НВЧ-енергії для полімеризації клейової плівки клеїв із вмістом триоксида сурми.*

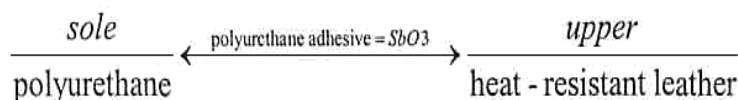
Постановка завдання

Дослідження і розробка нових пожежобезпечних поліуретанових клейових композицій з підвищеною теплостійкістю для кріплення низу взуття, розробка технології виготовлення спеціального взуття клейового методу кріплення із застосуванням НВЧ-енергії і є метою роботи.

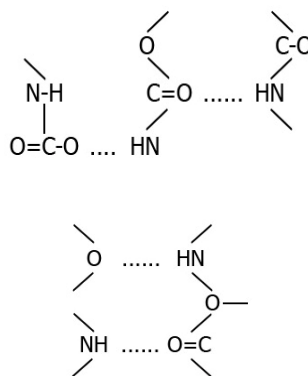
Результати та їх обговорення

Відомо, що поліуретанові клеї відрізняються високою адгезією до багатьох субстратів, особливо полярних. [1-3]

Міцність адгезійного кріплення низу і верху комбінованого матеріалу залежить від сили взаємодії його макромолекул з адгезивом. Наявність полярних функціональних груп в макромолекулах адгезива забезпечує досягнення високої адгезії до субстратів, що так само містять полярні групи.[4]

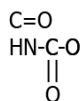


Наявність різних функціональних груп в поліуретанах створює великі можливості для утворення міжмолекулярних водневих зв'язків трьох типів:



В утворенні водневих зв'язків беруть участь протонодонорна група NH уретана і протоноакцепторні групи кисню в простій ефірній і карбоксильній групах.

Адгезію можна підвищити правильним підбором функціональних груп адгезива і субстрата за ознакою їх донорно-акцепторних властивостей. Максимальна адгезія буде у тому випадку, коли комбіновані функціональні групи адгезива і субстрата знаходяться досить далеко в донорно-акцепторному ряду. У нашому випадку шкіра складається в основному з колагену з типовими донорними аміно- і гідроксильними групами. У поліуретані адгезійно активними акцепторними групами є групи:



Отже, така комбінація призводить до високої адгезійної міцності.

При з'єднанні полімерів близької хімічної будови може виникати адгезійний зв'язок в результаті дифузійних процесів на кордоні розділу. Зрештою взаємна дифузія молекулярних ланцюгів контактуючих полімерів може зумовити зникнення кордону розділу і міцність зв'язку двох полімерів визначатиметься їх когезійною міцністю. Тому високої міцності склеювання можливо досягти при використанні клею на основі полімеру, однорідного по хімічному складу з склеюваним матеріалом.



Так само відбувається взаємодія поліуретанового клею з функціональними групами самої шкіри (пептидний зв'язок), що забезпечує високу адгезію:

Розтікання адгезива на поверхні субстрата є важливою умовою виникнення адгезійного зв'язку. Підвищення температури полегшує протікання першої стадії процесу і сприяє повнішому контакту. Тому, підвищення температури повинно сприяти збільшенню адгезії.

Антипирени вводять в (епоксидні) клейові композиції для надання їм негорючості або здатності до самозатухання. Найбільш широко вживаним для цих цілей з'єднанням є тріоксид або інші з'єднання сурми. Вогнестійкі композиції отримують при введенні 2-8% з'єднань сурми [5,6].

Фізична природа взаємодії НВЧ - енергії з клейовими композиціями.

Для сушки і активації клейової плівки, в нашій роботі застосовується НВЧ-установка.

Випаровування розчинника в процесі сушки за допомогою НВЧ-енергії умовно можна розділити на три стадії.

У початковій стадії відбувається його швидке випаровування з поверхневих шарів клейової плівки, що формується. В результаті цього підвищується концентрація, а отже, і в'язкість адгезива. Таким чином на поверхні утворюється щільніший його шар (так би мовити скориночка) з меншим вмістом розчинника ніж у всій масі. Потім настає друга стадія, в якій переважає дифузія розчинника з нижніх шарів плівки, що формується, до поверхні. При цьому товщина щільнішого шару поступово зростає в глибину, до субстрата. В такий спосіб через більш менш тривалий час випаровується основна частина, але не весь розчинник: у клейовій плівці його може залишитися навіть до 10 % від початкової кількості. Цей залишковий розчинник випаровується зазвичай вже після утворення клейового з'єднання протягом довгого часу (третя стадія). Міцність клейових з'єднань при цьому збільшується. Певна частина розчинника може видалитися з клейової плівки і через субстрат, що залежить від здатності субстрата набухати в розчиннику або його пропускати.

При проектуванні або проведенні операції сушки з використанням НВЧ - установки можна задавати температуру повітря, швидкість і напрям теплового потоку. Інтенсивність випаровування розчинників при цьому має бути такою, щоб охолодження поверхні, що відбувається, не викликало б конденсації вологи на ній, оскільки це знижує адгезійну і аутогезійну здатність клейової плівки. Далі, при виборі технологічних режимів сушки клейових плівок слід врахувати вимоги до клейового з'єднання. Якщо воно відразу ж після, утворення повинно володіти високою міцністю, тоді слід сушити клейову плівку до повного видалення розчинника (деяка кількість залишкового розчинника при цьому в увагу не береться). Це, наприклад, необхідно в клейовому кріпленні підошов при виготовленні взуття за інтенсивною технологією, коли відсутня операція пролежка після пресування. Навпаки, для менш відповідальних клейових з'єднань (наприклад, при клеюванні задника в заготовку, склеюванні зовнішніх деталей верху з підкладкою) не вимагається високої початкової міцності і, отже, час сушки мінімальний. Тривалість сушки, очевидно, залежить від кількості клею, нанесеного на склеюєму поверхню (від товщини плівки), а це у свою чергу залежить від виду склеюємого матеріалу, і особливостей його поверхні.

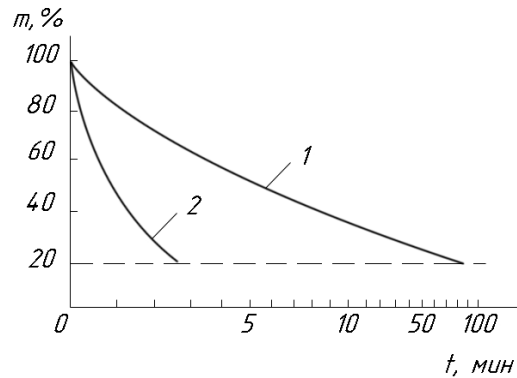


Рис.1 Криві сушки модифікованої поліуретанової композиції з підвищеними термічними показниками на поверхні термостійкої шкіри:
1- при 10% НВЧ; 2-при 20% НВЧ + обдуви

Сушка клейових плівок при високій температурі не завжди раціональна. Інколи охолодження може потребувати більшого часу, чим це необхідно для самої сушки, особливо якщо клейова плівка знаходиться на масивній деталі, такій, наприклад, як формована підошва. У той же час інтенсифікація процесу охолодження має обмежені можливості, так як може викликати конденсацію вологи на поверхні клейової плівки.

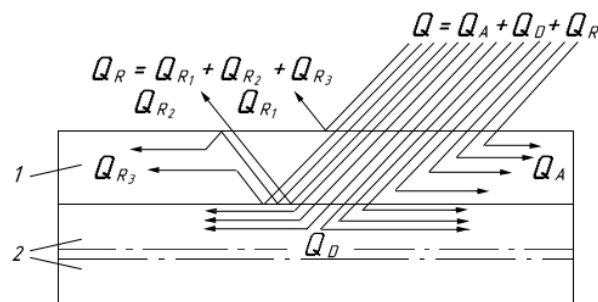


Рис. 2 Схема механізму нагріву плівок у НВЧ-установці:
1 – адгезив; 2 – субстрат

Ефективним також є поєднання основної сушки взуття з сушкою клейової плівки в НВЧ - установці.

При нагріві клейових плівок НВЧ - випромінюванням (рис.2) потік променистої енергії Q частково відбивається $Q_{R1,2}$ частково поглинається клейовим шаром Q_A , Q_{R3} , а частково - субстратом Q_D , нагріваючи їх .

$$Q = Q_A + Q_D + Q_{R1} + Q_{R2} + Q_{R3}$$

Ефект сушки, по суті, залежить від складових потоку Q_A Q_D Q_{R3} , які розрізняються довжиною хвилі.

Для сушки клейових плівок на субстратах слід застосовувати 20% енергій випромінювання в діапазоні довжин хвиль, які пропускає клейовий шар, а поглинає субстрат.

Вимоги до НВЧ – випромінювачам для термоактивації протилежні, що відповідає суті цього процесу, яка полягає в тому, щоб тимчасово (всього на декілька секунд) повернути клейовій плівці на субстраті клейкість і аутогезійну здатність яку вона втратила в процесі формування при видаленні розчинника (або дисперсійної середи), тобто нагрівом короткочасно перевести клейову плівку у в'язкотекучий або ж високо пластичний стан. Отже, при термоактивації важливо нагрівати клейову плівку і перш за все її поверхневий шар (який потім і вступає в аутогезійний або при однобічному нанесенні клею у адгезійний контакт) і якомога менше тепла передати субстрату.

Таким чином, для сушки клейових плівок слід застосовувати НВЧ - випромінювачі при 20% енергії випромінювання, плюс обдувши в області діапазону довжин хвиль, для яких клейова плівка прозора, а для термоактивації 100% випромінювань в області довжин хвиль, що поглинаються клейовою плівкою.

При 100% НВЧ досягається температура 200-250°C і на протязі 2-5 секунд клейова плівка нагрівається до температури 60—70 °С, як і при м'якому режимі, а склеювані об'єкти (взуття, зтягнуте на колодці, підошва), маса яких значно більша, ніж маса клейової плівки, за такий короткий час нагріваються зовсім трохи.

Якщо виникає вимушена пауза перед з'єднанням деталей і пресуванням або з'єднання вимагає більшого часу, деталь, що активується, наприклад від другої півпари, може залишитися в термоактиваторі, при цьому НВЧ - випромінювачі автоматично перемикаються на низький рівень нагріву (50—70 °С) для підтримки активованого стану.

Висновки

Міцність склеювання визначається не лише адгезійними властивостями клеїв і склеюваного матеріалу, але і когезійною міцністю адгезива і субстрата.

Когезійні властивості полімерів визначаються сукупністю взаємодій атомів, ланок або сегментів макромолекул. Сили когезії обумовлюють комплекс таких властивостей полімеру, як механічні, поверхневі, агрегатний стан, летючість, розчинність. Механічні властивості полімерів залежать від типу і числа атомних груп і від геометричної форми і довжини макромолекули. Енергія когезії різних груп вагається в досить широких межах (від 2 до 35 Дж/кмоль). Чим вище енергія когезії функціональних груп полімеру, тим більшою міцністю він володіє.

На механічні властивості полімеру значною мірою впливають щільність і регулярність упаковки макромолекул. Найбільшою когезійною міцністю володіють жорстко ланцюгові полімери. Міцність одного і того ж полімеру може бути різною залежно від стану в якому він знаходиться: найбільшою міцністю володіють полімери в кристалічному або склоподібному стані.

Полімери, що володіють високою когезійною міцністю, мають високу температуру плавлення, погано розчинні, не здібні до великих оборотних деформацій, і, як правило, не використовуються як адгезив. Проте при недостатній когезії клейової плівки не можна отримати міцне клейове з'єднання оскільки вже при незначних навантаженнях відбуватиметься його руйнування по клейовому прошарку.

Оптимальний вміст одних і тих же функціональних груп, що обумовлює найбільш високі адгезійні і когезійні властивості полімеру, залежить від його хімічної будови, щільності упаковки ланцюгів гнучкості макромолекул.

При невеликих відстанях між полярними функціональними групами збільшується жорсткість макромолекулярних ланцюгів, підвищується когезійна міцність і знижуються адгезійні властивості макромолекул.

Для одного і того ж клейового з'єднання співвідношення сил адгезії і когезії не є постійним і може змінюватися залежно від режимів випробування і умов експлуатації, тобто від температури, швидкості деформації, тривалості дії прикладеного навантаження.

Довговічність клейових з'єднань залежить від середньої величини не стільки залишкової, скільки максимальної напруги, яка концентрується на кордоні розділу клейової плівки з склеюваним матеріалом унаслідок відмінності деформаційних властивостей адгезива і субстрата. Крім того у ряді випадків клейові з'єднання характеризуються неоднорідністю і нерівномірністю розподілу напруги за площею. Ступінь концентрації напруги визначається властивостями релаксацій адгезива. Коли адгезив володіє високою здатністю релаксації, в результаті процесів пластичної течії або повзучості, що протікають в плівці адгезива при деформації клейового з'єднання, коефіцієнт концентрації напруги знижується ще до початку руйнування склеювання. Якщо ж адгезиву властиві лише пружноеластичні властивості коефіцієнт концентрації напруги залишається постійним.

Слід зазначити, що механічні властивості клейового прошарку в системі субстрат - адгезив - субстрат відрізняються від властивостей вільних плівок адгезива оскільки під впливом сил дальньої твердої поверхні пограничні шари полімеру є в тій чи іншій мірі орієнтованими. У зв'язку з цим клейове з'єднання представляє собою складну систему, яка може полягати, на думку окремих дослідників, з дев'яти шарів. Дію силового поля твердої поверхні обумовлює утворення щільніших граничних шарів полімеру. На кордоні розділу склеюваних матеріалів в поверхневих шарах кристалічних полімерів може виникнути додаткова гетерогенність, а щільність упаковки може як залишатися незмінною, так і істотно зростати в результаті збільшення щільності аморфних областей.

Вплив сил адгезійної взаємодії між молекулами поширюється на значну відстань (до 10- мкм і більше), а в полімерах ефект "дальності" тягнеться на глибину до десятків мікрометрів. Можливе підвищення міцності склеювання взуттєвих матеріалів шляхом регулювання в'язкопружних властивостей адгезива і його товщини. Модуль пружності адгезива на основі хлоропренового каучуку можна регулювати введенням різних кількостей оксидів металів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шварц А.С., Гвоздев Ю.М. Химическая технология изделий из кожи. – М.:Химия, – 1986.
2. Лосев И.П., Тростянская Е.Е.Химия синтетических полимеров. – М.: Химия, – 1971.
3. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, – 1974.
4. Энциклопедия полимеров. – М.: Химия, – 1977.
5. Петрова А.П. Термостойкие клея. – М.: Химия, – 1980.
6. Пчельников Ю.Н., Свиридов В.Т. Электроника сверхвысоких частот. – М.: Радиосвязь, – 1981.

Надійшла 17.07.2010