

## Особливості впливу цеоліту в клейовій композиції на міцність склеювання за підвищеної температури

*В работе исследованы показатели теплостойкости полиуретановой клеевой композиции, модифицированной природным минералом цеолитом.*

**Ключевые слова:** теплостойкость, клеевая композиция, обувь.

*This paper investigates performance of heat resistance of polyurethane adhesive compositions modified with natural zeolite mineral.*

**Keywords:** heat resistance, adhesive composition, shoes

Вимогам клейового кріплення взуттєвих штучних і синтетичних матеріалів найбільш повно відповідають поліуретанові клеї. Покращенню властивостей і створенню нових поліуретанових композицій присвячено безліч авторських свідоцтв. Ці клеї забезпечують не тільки високу міцність клейового шва у вихідному стані, а й збереження міцнісних показників в процесі роботи за підвищених температур, мають здатність затвердівати за невисоких температур і тисків, не виділяти в процесі затвердіння леткі продукти і мати високі фізико-механічні характеристики.

Нині нараховується близько ста марок вітчизняних синтетичних клеїв, які залежно від здатності витримувати більші або менші теплові навантаження можуть бути поділені на три групи:

I – клеї, що витримують тривалий вплив температур близько 60°C

II – теплостійкі клеї, що витримують тривалий або короточасний вплив температур порядку 100°C

III – високотеплостійкі клеї, що витримують короточасний вплив температур до 300°C [1,2]

Для виготовлення спецвзуття, яке витримуватиме високі температурні навантаження, є необхідним створення різноманітних теплостійких клеїв з широкою гамою властивостей, що і вказує на актуальність даного дослідження.

Поняття «теплостійкість», з одного боку, характеризує температурний інтервал розм'якшення клейової плівки, з іншого, – це поняття використовують як характеристику верхньої граничної температури, за якої в певних умовах і заданому часі витримки не відбувається істотних змін фізико-механічних властивостей. Час та умови витримки встановлюють з урахуванням вимог даної конкретної галузі застосування.

Тепло-і термостійкість пов'язані з хімічною будовою й визначаються фізичними та хімічними факторами. За короткочасної теплової дії властивості матеріалів часто-густо визначають виключно впливом фізичних факторів. У разі тривалої термостійкості вирішальними значною мірою є хімічні фактори. Звідси випливає, що термостійкість є величина, залежна від часу [3,4].

### Постановка завдання

Фірма «Вауег» (Німеччина) виготовляє клеї, які застосовують на вітчизняному ринку і являють собою суміш поліуретанового каучуку типу Десмокол й ізоціанатів, які містять вулканізуючу суміш типу Десмодур. Вже давно у взуттєвій промисловості зарекомендував себе двокомпонентний клей на основі Десмоколу 400 і Десмодуру (20 мас.ч. Десмоколу 400:80мас.ч.етилацетату). Десмодур R сприяє підвищенню адгезії та діє як компонент-зшивач, завдяки чому можна істотно підвищити термостійкість клейових з'єднань. Однак, даний клей містить у своєму складі дефіцитні, дорогі й токсичні компоненти, а також не забезпечує високої міцності клейового з'єднання.

З погляду гігієни праці, це токсичний компонент і за умов недостатньої припливно-витяжної вентиляції на вітчизняних підприємствах застосування його обмежене.

Німецьким дослідницьким центром для найважливіших у технічному відношенні діізоціанатів встановлено максимальну концентрацію в повітрі робочого приміщення (ПДК) в 0,02 ррт. Ця нормативна вимога має бути дотримана у разі використання важколетких ізоціанатних компонентів.

Для підвищення початкової міцності й термостійкості однокомпонентних взуттєвих клеїв фірмою «Вауег» розроблені спеціальні марки уретанового каучуку – Десмокол-530 і Десмокол-540 [1], які мають сильнішу кристалізацію і міцність зв'язку, кращу адгезію до багатьох матеріалів та підвищену гідролітичну стійкість, ніж широко використовуваний у взуттєвому виробництві уретановий каучук марки Десмокол-400.

ТАБЛИЦЯ 1 – Оптимальний склад досліджуваних клейових композицій

Клейова композиція (КК)	Компонент	Кількість компоненту, мас.ч.
№1 (ПУ-503)	Поліуретановий каучук марки Десмокол-530	17
	Ацетон	20
	Етилацетат	63
№2 (ВУ-252)	Поліуретановий каучук марки Десмокол-530	16
	Співполімер вінілацетату і вінілхлориду	2
	Порошок двоокису кремнію (аеросил)	1
	Ацетон	20
	Етилацетат	61
№3 (КИСПО 1)	Ізоціанатвмісний вулканізуючий агент Десмодур (R- типу)	5%
	Поліуретановий каучук марки Десмокол-530	17
	Ацетон	20
	Етилацетат	63
№4 (Д-274)	Ізоціанатвмісний вулканізуючий агент Десмодур (R- типу)	10%
	Уретановий каучук марки Десмокол-530	10
	Хлорований натуральний каучук	10
	Ацетон	20
	Етилацетат	60
	Ізоціанатвмісний вулканізуючий агент Десмодур (R- типу)	20%

І тому метою даного дослідження є підвищення показників теплостійкості поліуретанових клейових композицій, які б можна було застосовувати для виготовлення спецвзуття, що експлуатується за підвищених температурних режимів і при цьому як модифікатор клейових композицій використовувати нетоксичні й недорогі продукти.

**Результати та їх обговорення**

Досліджено чотири найжививаніших у вітчизняному взуттєвому виробництві склади поліуретанових клейових композицій (КК): ПУ-503, ВУ-252, КИСПО-1 і Д-274, в яких як наповнювач додано природній мінерал – цеоліт (рис. 1) Сокирницького родовища (м. Хуст, Закарпатська обл., Україна).

Основні компоненти поліуретанових композицій: уретановий каучук, цеоліт, етилацетат і ацетон.

Для всіх композицій рецептура першої частини клею складається з поліуретанового каучуку марки Десмокол-530, розчинника – етилацетату та розріджувача – ацетону.

Рецептура другої частини поліуретанових клеїв така:

- ✓ Для композиції №2 додатково вводять ізоціанатвмісний вулканізуючий агент Десмодур (R-типу), співполімер вінілацетату і вінілхлориду, порошок двоокису кремнію – аеросил
- ✓ №3 – ізоціанатвмісний вулканізуючий агент Десмодур (R-типу)
- ✓ №4 – ізоціанатвмісний вулканізуючий агент Десмодур (R-типу), хлорований натуральний каучук

Встановлення оптимальних співвідношень компонентів у клейових складах здійснювали за допомогою математичного моделювання експерименту [5], результат якого подано в табл. 1.

Для підвищення термічних властивостей вищенаведених клейових композицій додаємо природній мінеральний наповнювач – цеоліт (дисперсність порошку – 0,08мм) із розрахунку 0–3% від загальної кількості. Каркасна структура цеоліту, його фізико-хімічні характеристики і висока термічна стійкість (до 700°С) дають можливість припустити, що як модифікатор клейової композиції він підвищить показники теплостійкості.

Цеоліт – це природній алюмогідросилікат лужних та лужно-земельних металів кристалічної структури, загальної формули  $MeOx[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y]zH_2O$ , який має адсорбційні, іонообмінні, каталітичні, детоксифікаційні, бактеріцидні та інші цінні, в деякій мірі, унікальні властивості. Кожна частинка цеолітової муки має безліч пор діаметром 0,3-2нм. У внутрішньомолекулярний простір цеолітів можуть проникати тільки молекули, розміри яких не перевищують розміри вхідних віконць. Тому цеоліти називають ще молекулярними ситами.



Рис. 1 – Каркасна решітка кристалічної структури цеоліту

Хімічна природа поверхні цеоліту здатна адсорбувати молекули води  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , інших неорганічних речовин; органічних речовин:  $C_2H_2$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3Cl$ ,  $CH_3COOH$ , інші органічні спирти, альдегіди, кислоти, а також жири. Він є добрим сорбентом, як з рідкої, так і газоподібної фази. Загальна характеристика основних фізико-хімічних характеристик цеоліту Сокирницького родовища наведено в табл. 2.

Розроблено і приготовлено 20 рецептур клеїв (залежно від відсоткового вмісту цеоліту – по 5 для кожної клейової композиції(КК)). Теплостійкість визначали за ступенем зниження міцності клейових з'єднань внаслідок теплової обробки – витримки в термостаті протягом 1год

за температур  $50 \pm 2^\circ C$ ,  $100 \pm 2^\circ C$ ,  $150 \pm 2^\circ C$ ,  $200 \pm 2^\circ C$ ,  $250 \pm 2^\circ C$ .

Зразки після склеювання протягом 24 год витримували за кондіційних умов ( $t=20 \pm 2^\circ C$ ,  $\phi=65 \pm 3\%$ ), після чого в термостаті витримували протягом години за вищезазначених температур. Міцність склеювання після теплообробки визначали на розривній машині.

Показники теплостійкості для досліджуваних композицій – в табл. 3.

Аналіз результатів випробувань свідчать, що досліджувані клейові композиції, у разі введення до їхнього складу цеоліту як модифікатора, мають підвищені теплостійкі характеристики.

Вже за температури  $50 \pm 2^\circ C$  у разі введення до всіх клейових композицій 1% цеоліту межа міцності підвищилась в середньому на 55%, що свідчить про вплив каркасної структури цеоліту на фізико-механічні властивості композиції. Залежність міцності від вмісту цеоліту в клейових композиціях за температури  $50 \pm 2^\circ C$ , подано на рис 2.

Як видно з рис. 2 і 3, зі збільшенням вмісту цеоліту до 1% показники теплостійкості збільшуються, проте у разі підвищення вмісту до 2-2,5% – теплостійкість різко зменшується.

В інтервалі температур 50–100°С міцнісні характеристики знижуються незначно. За температури 200°С міцність падає для всіх композицій майже вдвічі.

Згідно з науково-технічною документацією значення теплостійкості клейового шва (межа міцності) має становити 60% від значення міцності після витримки зразків за температури 50°С протягом 60 хв.

За результатами досліджень у всіх клейових композиціях, модифікованих цеолітом в кількості 1-1,5%, теплообробка за температурі 150°С не знижує показники міцності, вони відповідають нормативним значенням (рис 3).

Для клейової композиції №1 (ПУ-503), що містить Десмокол 530, цеоліт, етилацетат і ацетон, модифікація цеолітом дасть змогу підвищити теплостійкість до 200°С (рис. 4) і межа міцності становить 32,8 Н/см, тобто в межах норми – не менше 24 Н/см.

ТАБЛИЦЯ 2 – Основні фізико-хімічні характеристики цеоліту Сокирницького родовища

Пористість	34%
Густина	2,3г/см <sup>3</sup>
Питома поверхня	413 м <sup>2</sup> /г
Вміст сорбенту	70 %
Іонообмінна ємкість	1,5мг екв/г
Вологість	4 – 6 %
Термічна стійкість	До 700°С
Розмір мікропор	0,3-2 нм
Дисперсність порошку	8 – 250 мкм 0,08мм; а також фракції (від 0 до 1мм, від 1 до 3мм)
Вартість	50 €/т

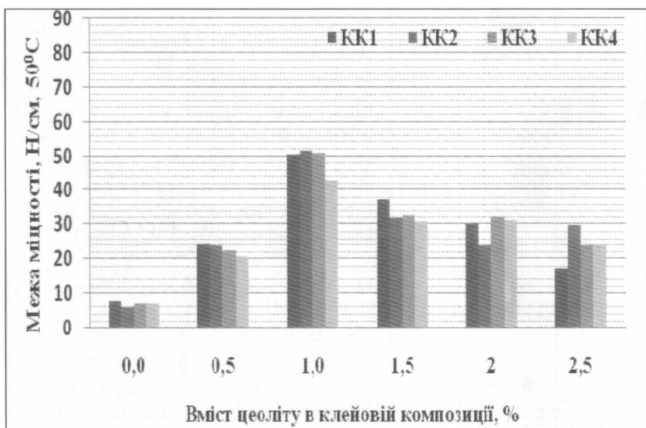


Рис. 2 – Залежність міцності від вмісту цеоліту за температури 50°С для досліджуваних клейових композицій

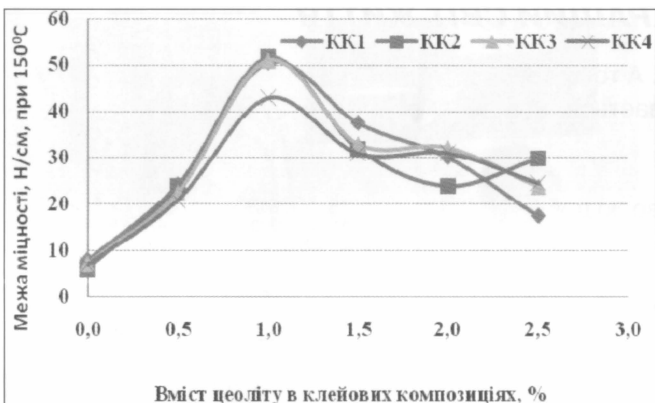


Рис. 3 – Залежність межі міцності від вмісту цеоліту для досліджуваних КК за температури 150°С



Рис. 4 – Залежність показника міцності від вмісту цеоліту за зміни температури від 50°С до 250°С для клейової композиції №1

ТАБЛИЦЯ 3 – Показники теплостійкості залежно від вмісту цеоліту і температури теплообробки

№ КК	Температура теплообробки, °С	Межа міцності, Н/см, залежно від вмісту цеоліту, %					
		0	0,5	1	1,5	2	2,5
1	50	48	49,1	75,2	78,0	65	56,8
2		39	42,4	76,4	69,6	46,8	31,4
3		41	41,2	78,6	78,3	47,2	32,9
4		40	40,8	74,4	75,8	49,0	32,1
1	100	20,4	33,2	69,2	67	46,9	34,4
2		17,0	30,8	67,3	54,4	30,9	29,2
3		15,4	31,7	65,2	62,8	31,8	25,9
4		13,8	31,8	51,7	48,9	30,2	32,6
1	150	7,9	24,2	50,5	37,5	30,1	17,4
2		5,9	23,8	51,7	31,9	23,9	29,8
3		7,0	22,4	50,9	32,8	37,5	23,7
4		6,8	20,8	42,9	30,9	35,7	24,5
1	200	4	21,2	41,4	32,8	29,1	20
2		2,4	20,7	24,3	18,8	18,1	15,4
3		3,5	19,6	21,7	18,75	17,9	17,9
4		2,9	19,0	20,1	19,6	18,4	16,1
1	250	1,8	10	19,0	25	11,6	13,0
2		0	9,8	12,7	21,9	11,8	8,35
3		1,4	11,2	14,2	22,9	12,55	2,8
4		0,6	9,9	13,2	22,2	12,0	2,65

**ВИСНОВКИ**

Таким чином, в даному дослідженні з метою підвищення показників теплостійкості клеїв для виготовлення спецвзуття:

- ✓ Обґрунтовано необхідність модифікації вітчизняних поліуретанових клейових композицій
- ✓ Як модифікатор використано природний мінерал – цеоліт, який за своїми структурними та фізико-хімічними характеристиками підвищує теплостійкість, при цьому є екологічно чистим і недорогим
- ✓ Встановлено, що модифікація всіх досліджуваних клейових композицій цеолітом у кількості 1-1,5% дасть можливість підвищити теплостійкість до 150°С, а клейової композиції №1 (ПУ-503), яка містить поліуретановий каучук марки Десмокол 530, цеоліт, етилацетат і ацетон – до 200°С
- ✓ Створені клейові композиції можна рекомендувати для виготовлення спеціального взуття, яке витримає високі температурні навантаження

- ✓ Розроблення технологічного процесу виготовлення спецвзуття з використанням нових модифікованих клейових композицій, нових видів енергії для сушіння та активації клейових плівок потребують додаткових досліджень.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Олійникова В.В., Бабич А.І., Вуштей А.О. Аналіз поліуретанових клеїв, що використовуються у взуттєвій промисловості за кордоном, та їхні властивості // Легка промисловість, 2008, №4, с.43-45.
2. Авторское свидетельство №1348363, кл. С 09 J 175/06, 1987.
3. Олійникова В.В., Бабич А.І., Вуштей А.О. До питання про будову і особливості структури полімерів з підвищеною термостійкістю // Легка промисловість, 2011, №3, с.32-33
4. Петрова А.П. Термостойкие клеи. – М.: «Химия», 1977. – 200с.
5. Данилова Ю.С., Гвоздев Ю.М. Моделирование и прогнозирование выносливости клеевых подошвенных соединений//Кожевенно-обувная промышленность, 2010, №2, с.46-47

Одержано 18.04.2012