

# Systematische Schwächung von Fügeverbindungen in Schuhen



S. Dill, C. Schadewell, C. Kaczmarzyk  
Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.

27. Technomer, 4. und 5. November 2021, Chemnitz

## Motivation und Zielsetzung

Schuhe sind Produkte mit hoher Modell- und Materialvielfalt, die mittels verschiedener Fügeverfahren hergestellt werden. Die Kombination aus Nähten, Klebeverbindungen und direkt angespritzten Sohlen ist dabei gängig. Der Fokus dieser Fügeverbindungen liegt, vor allem im Sicherheitsschuhbereich, vorrangig auf der Haltbarkeit. Eine Zerlegung in die Einzelmaterialien war demnach bislang nicht vorgesehen und ein systematisches Recycling ist nahezu nicht möglich.

Eines der Ziele des Projektes InnoProKMU ist die Trennung von Sicherheitsschuhen in recyclebare Fraktionen. Hierzu erfolgt die Modifizierung geklebter und angespritzter Verbindungen, die durch eine Vorbehandlung geschwächt und nachfolgend mechanisch aufgetrennt werden. Der Modifizierungsansatz verfolgt hierbei eine gezielte Erwärmung der Fügeverbindung bis zur Aktivierung eines expandierenden Zusatzstoffes.

## Anforderungen

Für eine erfolgreiche Schwächung müssen folgende Anforderungen berücksichtigt werden:

- Gezielte Schwächung einer spezifischen und lokalen Schicht bzw. Region
- Keine Schädigung des zu fraktionierenden Materials
- Vergleichbare Eigenschaften zu unmodifizierten Fügeverbindungen, Erfüllung der Norm DIN EN ISO 20345 - Persönliche Schutzausrüstung – Sicherheitsschuhe
- Keine Aktivierung bei Schuhherstellung bzw. Gebrauch

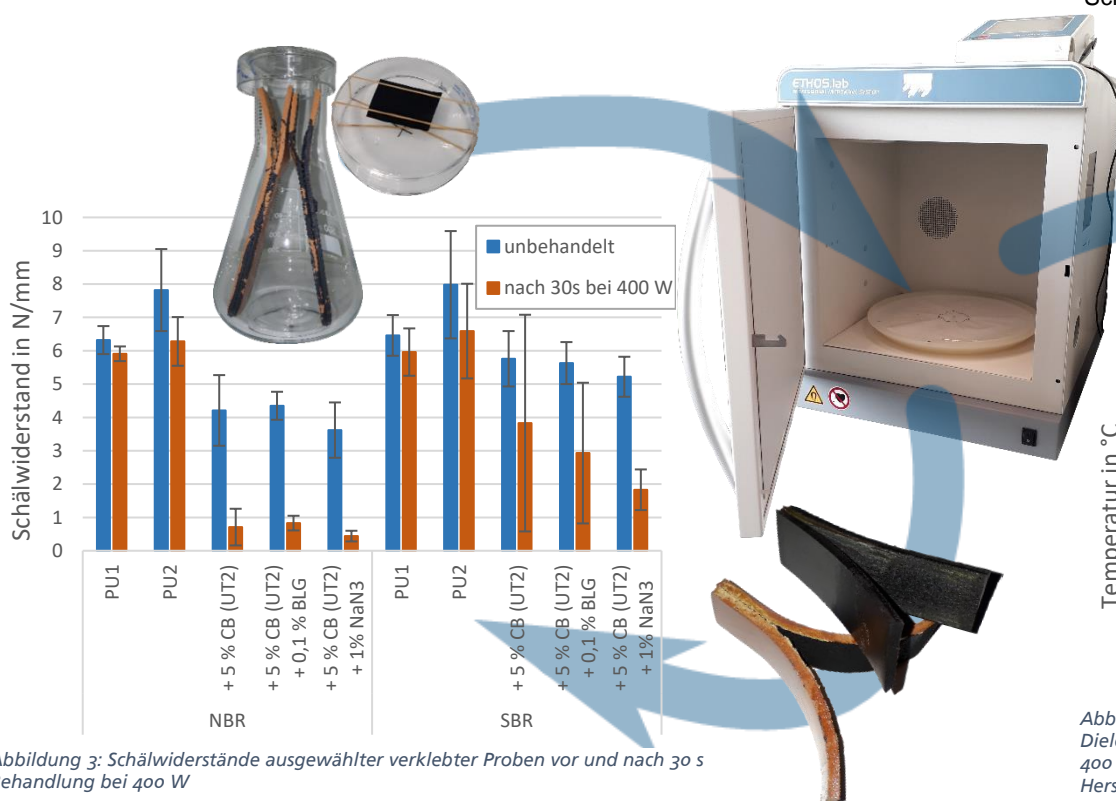


Abbildung 3: Schälwiderstände ausgewählter verklebter Proben vor und nach 30 s Behandlung bei 400 W

## Methodik und Materialien

Die angestrebten Modifizierungen erfolgen an im Schuhbereich üblichen Referenzmaterialien und Paarungen nach DIN CEN/TR 15990.

Als Matrix wird der Referenzklebstoff auf Lösemittelbasis PU1 verwendet (16 % Desmocoll 540 (Covestro), 65,6 % Aceton und 18,4 % Methylthylketon). Zudem wird händisch (H) oder mit dem Dispergiergerät Ultra Turrax T25 (IKA) Acetylen Carbon Black (CB, Thermo Fischer) in den vorgemischten Klebstoff (UT1) oder zunächst in das Lösungsmittelgemisch (UT2) ein dispergiert. In weiteren Versuchen wird Methode UT2 mit getrockneten Materialien (14 d bei 105 °C bzw. Molsieb 3A) als gUT2 optimiert sowie das Masterbatch mit Siliziumcarbid ergänzt. Zudem wird Rezeptur PU1 + 5 % CB (UT2) mit Natriumazid (NaN<sub>3</sub>, VWR) bzw. Blähgraphit 250T BLG, RMC Remacon) als Treibmittel versetzt. Die Mischungen werden als Folie ausgerakelt (500 µm) sowie mit 5 % Härter als PU2 zur Verklebung von Schälproben aus Styrol-(SBR) bzw. Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) verwendet. Die Prozentsätze der Zusatzstoffe beziehen sich auf den PU1-Ansatz inklusive des Lösungsmittelanteils. Zur dielektrischen Erwärmung werden die Probekörper in einem Labormikrowellengerät ETHOS.lab (MLS-MWS) bei 400 W bzw. 600 W und einer Frequenz von 2,45 GHz bis zu 180 s lang bestrahlt. Die Erwärmung wird in-situ mit einer Wärmebildkamera testo 885 (bis 350 °C, Testo) und teils nach den Versuchen mit einem Handgerät Flir i7 (FLIR Systems) nachvollzogen. Die mechanische Prüfung unbehandelter und bestrahlter Schälproben erfolgt nach DIN EN 1392 auf einer Universalprüfmaschine Z2.5 (Zwick/Roell).

## Optimierung der dielektrischen Erwärmung

Die dielektrische Erwärmbarkeit des Referenzklebstoffes kann wie in Abbildung 1 dargestellt mittels CB erhöht werden. Wie sich im Rahmen von Voruntersuchungen zeigt, ist selbst bei händischer Dispergierung (H) mit noch sichtbaren Agglomeraten eine Erwärmung auf 306 °C (180 s, 400 W) durch Zugabe von 10 % CB möglich. In den weiteren Optimierungsschritten zeigt UT1 zwar eine zügigere Erwärmung, jedoch ergibt sich erst durch eine Vordispergierung des CB im Lösungsmittelgemisch (UT2) auch bei 5 % CB-Gehalt mit 297 °C (180 s, 400 W) eine vergleichbare Erwärmbarkeit. In diesem Fall wird bei 600 W bereits nach 60 s die Anzeigengrenze (350 °C) der Wärmebildkamera erreicht. Für weitere Versuche mit verschiedenen Treibmitteln wurde diese Rezeptur als Basis verwendet. In späteren Versuchen konnten zudem durch Trocknung (gUT2) bzw. die zusätzliche Zugabe von 4 % SiC noch schnellere Temperierungen erreicht werden. Vor allem die Zugabe von SiC wird in zukünftigen Versuchen berücksichtigt werden.

## Modifizierung mit Treibmitteln

Die Schwächung der Fügeverbindung soll durch eine partielle intrinsische Zerstörung erfolgen. Wie in Abbildung 2 a) gezeigt, geschieht dies grundsätzlich bereits durch Erreichen von 350 °C, führt jedoch keinem gleichmäßiges Schädigungsbild. Durch die eingemischten Treibmittel ändert sich die Intensität wie auch die Verteilung der absprenge von Teilbereichen (b), während BLG zu einem netzartigen Zerteilen führt (c-d). Dieses über die Fläche verteilte Schädigungsmuster tritt bei den untersuchten Schälversuchsprüflinge führt zunächst zu

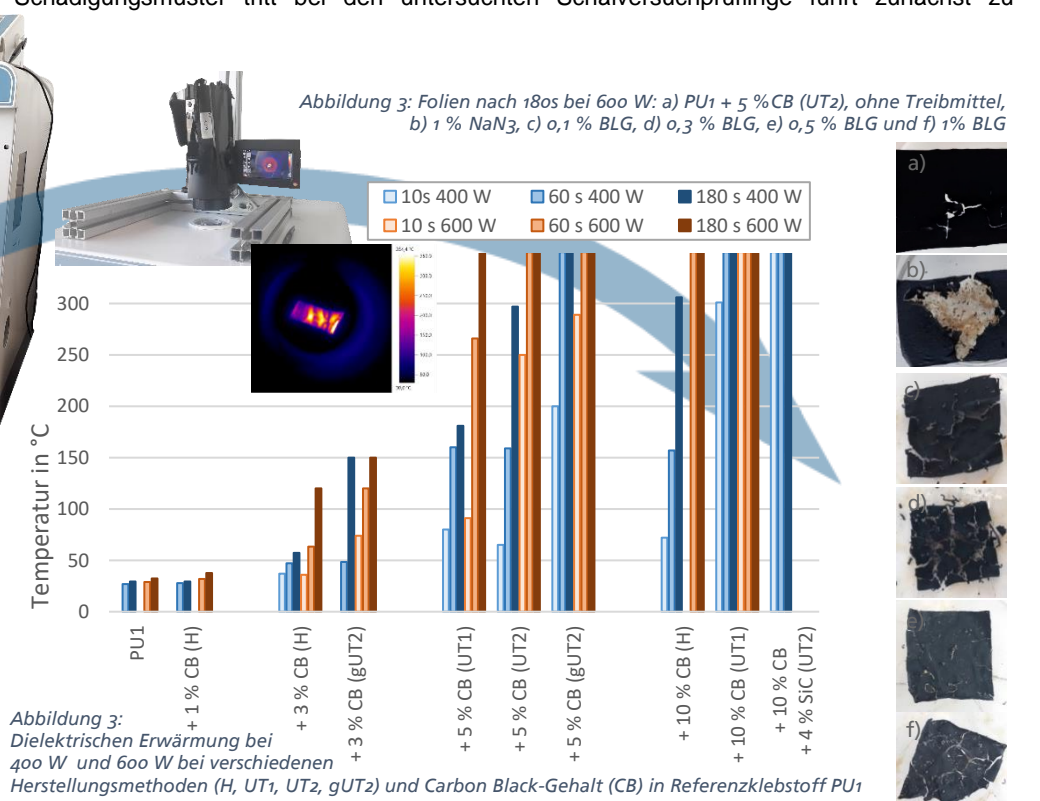


Abbildung 3: Dielektrischen Erwärmung bei 400 W und 600 W bei verschiedenen Herstellungsmethoden (H, UT1, UT2, gUT2) und Carbon Black-Gehalt (CB) in Referenzklebstoff PU1

massiver Rauchentwicklung bis hin zur Entflammung eines Probekörpers. Nachdem auch bei geringerer Leistung eine Zerstörung der Folien auftrat, wurde die Bestimmung des Schälwiderstandes auf 30 s Behandlungszeit reduziert und nur bei 400 W durchgeführt. Resultierend zeigt sich, wie in Abbildung 3 dargestellt, dass eine signifikante Schädigung der Verklebung herbeigeführt werden kann. Auf dem NBR-Referenzmaterial kann durch die Mikrowellenbehandlung bei allen drei Modifikationen eine mittlere Reduzierung des Schälwiderstandes um 81 % bis 88 % erreicht werden. Dies lässt sich zudem auf die dielektrische Erwärmung des NBR zurückführen. Jedoch besteht in diesem Fall Optimierungsbedarf an der Ausgangsverklebung, da bereits mit 1 % NaN<sub>3</sub> die Mindestfestigkeit von 4 N/mm nach DIN EN ISO 20345 nicht mehr erreicht wird. Im Vergleich weisen die SBR-Proben, aufgrund des Styrolgehaltes, bessere Ausgangswerte auf. Die Resultate nach der Behandlung streuen allerdings beachtlich und lassen die Schädigung nur bei NaN<sub>3</sub> deutlich werden. Im Mittel wird der Schälwiderstand hierdurch um 65 % reduziert.

## Weitere Schritte

Nachdem sich die Schwächung von geklebten Fügeverbindungen auf Polyurethanbasis als grundsätzlich möglich erwiesen hat, erfolgt im nächsten Schritt die Adaption auf reale Schuhe. Hierzu werden die Erkenntnisse auf reale Klebstoffe, Vorstriche und Haftvermittler übertragen und an ganzen Schuhen geprüft. Als besondere Herausforderungen werden dabei das komplexe Zusammenspiel der verschiedenen Materialien sowie deren größere Volumina und Massen gesehen. Hierdurch werden systemische Effekte erwartet, deren Einflüsse untersucht und in die nächsten Iterationsschritte einfließen werden.



Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.

Marie-Curie-Str. 19  
66953 Pirmasens | Germany

[www.pfi-germany.de](http://www.pfi-germany.de) | [www.innoprokm.de](http://www.innoprokm.de)

Ansprechpartner

Dr.-Ing. Svenja Dill  
Tel. 06331-2490-45

[svenja.dill@pfi-germany.de](mailto:svenja.dill@pfi-germany.de)



Das Projekt InnoProKMU (Fördernummer: 84003434) wird durch Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) und durch das Ministerium für Wirtschaft, Verkehr, Landwirtschaft und Weinbau (MWVLW) gefördert.

EUROPÄISCHER FONDS FÜR REGIONALE ENTWICKLUNG