

GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER FOR ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS

PART II: EVALUATING ADHESIVENESS OF ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS BASED ON GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER

ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT PENTRU NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE

PARTEA II: EVALUAREA ADEZIVITĂȚII NANODISPERSIILOR ADEZIVE ECOLOGICE PE BAZĂ DE ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT

Laurentia ALEXANDRESCU^{1*}, Mihaela VILSAN¹, Minodora LECA², Zenovia MOLDOVAN²

¹National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com

²University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, 4-12 Regina Elisabeta Blvd., Sect. 3, 030018-Bucharest, Romania, email: z_moldovan@yahoo.com

GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER FOR ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS

PART II: EVALUATING ADHESIVENESS OF ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS BASED ON GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER

ABSTRACT. The purpose of this paper was to obtain ecologic adhesive nanodispersions based on chloroprene elastomer grafted with functional chemical groups on the chain of the basic elastomer. The mechanical-chemical grafting technique has been experimented based on the chained radical mechanism of directed transformation of the structure and properties of the elastomer used in the study, namely chloroprene elastomer. Grafting on the structure of chloroprene rubber of functional groups was made by IR spectroscopy, and the results were presented in the first part of the paper [1]. Using this analysis technique allowed highlighting potential interactions between chloroprene rubber and grafting agent. In the second part of the paper, the evaluation of adhesiveness of ecologic adhesive nanodispersions based on elastomer grafted on supports with varied structures, specific to the footwear field, is presented. Dispersions obtained were tested rheologically, physically, mechanically, and in terms of peel resistance according to standards in force. As a result of performed tests, it has been proven that the grafting process optimized the adhesiveness of the chloroprene elastomer and enlarged its application area for the high temperature range, strictly for polyurethane-based adhesives.

KEY WORDS: grafting, grafted polychloroprene, nanodispersions, adhesiveness.

ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT PENTRU NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE

PARTEA II: EVALUAREA ADEZIVITĂȚII NANODISPERSIILOR ADEZIVE ECOLOGICE PE BAZĂ DE ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT

REZUMAT. În lucrarea prezentă s-a urmărit realizarea unor nanodispersii adezive ecologice pe bază de elastomer cloroprenic grefat cu grupări chimice funcționale pe lanțul elastomerului de bază. S-a experimentat tehnica de grefare mecano-chimică bazată pe mecanismul radicalic în lăntuit de transformare dirijată a structurii și proprietăților elastomerului utilizat în studiu, respectiv elastomerul cloroprenic. Grefarea pe structura cauciucului cloroprenic a unor grupări funcționale s-a făcut cu ajutorul spectroscopiei IR, rezultatele fiind prezentate în prima parte a lucrării [1]. Utilizarea acestei tehnici de analiză a permis punerea în evidență a interacțiunilor posibile cauciuc cloroprenic – agent de grefare. În partea a doua a lucrării se prezintă evaluarea adezivității nanodispersiilor adezive ecologice pe bază de elastomer grefat pe suporturi cu structuri variate specifice domeniului încălțămintei. Dispersiile realizate au fost testate reologic, fizico-mecanic și din punct de vedere al rezistenței la desprindere conform standardelor în vigoare. În urma testelor efectuate s-a demonstrat faptul că procesul de grefare a optimizat adezivitatea elastomerului cloroprenic și i-a lărgit aria de aplicabilitate pentru domeniul temperaturilor ridicate, domeniu strict al adezivilor pe bază de poliuretan.

CUVINTE CHEIE: grefare, policloropren grefat, nanodispersii, adezivitate.

ELASTOMÈRE CHLOROPRÈNE GREFFÉ POUR NANODISPERSIONS ADHÉSIVES ÉCOLOGIQUES

PARTIE II: L'ÉVALUATION DE L'ADHÉSIVITÉ DES NANODISPERSIONS ADHÉSIVES ÉCOLOGIQUES À BASE D'ELASTOMÈRE CHLOROPRÈNE GREFFÉ

RÉSUMÉ. Dans le présent article on a poursuivi l'obtention des nanodispersions adhésives écologiques à base d'élastomère chloroprène greffé avec des groupes chimiques fonctionnels sur la chaîne d'élastomère de base. On a expérimenté la technique du greffage mécanique et chimique basée sur le mécanisme radical enchaîné par la transformation dirigée de la structure et des propriétés d'élastomère utilisé dans l'étude, c'est-à-dire élastomère chloroprène. Le greffage sur la structure du caoutchouc chloroprène des groupes fonctionnels a été fait en utilisant la spectroscopie IR dont les résultats sont présentés dans la première partie [1]. En utilisant cette technique on a eu la possibilité de souligner les interactions possibles entre le caoutchouc chloroprène et l'agent de greffage. Dans la deuxième partie du papier on présente l'évaluation de l'adhésivité des nanodispersions adhésives écologiques à base d'élastomère greffé sur des surfaces avec différentes structures spécifiques pour les chaussures. Les dispersions obtenues ont été testées du point de vue rhéologique, mécanique et physique, et aussi du point de vue de la résistance au détachement, selon les normes en vigueur. Après les essais, on a montré que le processus de greffage a optimisé l'adhésivité du élastomère chloroprène et a élargi son champ d'application pour le domaine des températures élevées, strictement spécifique pour les adhésifs à base de polyuréthane.

MOTS CLÉS: greffage, polychloroprène greffé, nanodispersions, adhésivité.

* Correspondence to: Laurentia ALEXANDRESCU, National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com

INTRODUCTION

Research in the field of elastomer grafting has been stimulated by the necessity to elaborate processes and technologies that allow synthesis of compounds with preset properties.

In this paper, the aim was reuniting into mixed structures sequences from essentially different polymers: natural and synthetic, polar and non-polar, highly-elastic and vitreous, to cumulate the properties of initial polymers.

The mechanical-chemical grafting method has been used, which has been seen as an advantageous way of obtaining new products, by means of equipment currently used to process polymers. Mechanical-chemical grafting is based on the chained radical mechanism of directed transformation of structure and properties of the main classes of polymers used in the study, namely the chloroprene elastomer [2].

Grafting reactions have been conducted in monomer-polymer system, in which chemical reaction initiation has been carried out by mechanical radicals from splitting macromolecules belonging to polymers subjected to mechanical processing. Thus, non-polar polymers, such as polychloroprene, change their tendency of reticulation by grafting with acrylic and methacrylic acid, maleic and phthalic anhydride and methyl methacrylate and presents superior adherence properties compared to the non-grafted polymer.

Adherence was tested on supports with varied structures specific to the field of footwear and the fact that the grafting process has optimized adhesiveness of the chloroprene elastomer and enlarged its application area for the high temperature range, strictly for polyurethane-based adhesives, was proved. The new polymer types have been mainly used in the field of adhesives for vulcanized or cold sealed footwear, adherence values being much improved.

EXPERIMENTAL

In the first part of the paper, two grafting procedures have been established and experimented [1, 3], according to conditions of process and use, as follows:

1. The first process refers to obtaining

INTRODUCERE

Cercetările în domeniul grefării elastomerilor au fost stimulate de necesitatea elaborării unor procedee și tehnologii care să permită sinteza unor compuși cu proprietăți prestabilite.

În lucrarea prezentă s-a urmărit reunirea în structuri mixte a secvențelor provenind din polimeri esențiali diferiți: naturali și sintetici, polari și nepolari, înalt-elastici și vitroși, care să cumuleze și optimizeze proprietățile polimerilor inițiali.

S-a utilizat tehnica de grefare mecano-chimică, care a fost considerată ca o cale avantajoasă de obținere a unor produse noi, pe utilaje curent folosite în prelucrarea polimerilor. Grefarea mecano-chimică se bazează pe mecanismul radicalic înlănțuit de transformare dirijată a structurii și proprietăților principalelor clase de polimeri utilizați în studiu, respectiv elastomerul cloroprenic [2].

Reacțiile de grefare au fost conduse în sistem monomer-polimer, în care inițierea reacțiilor chimice a fost realizată de mecano-radicali proveniți prin scindarea macromoleculelor aparținând polimerilor supuși prelucrării mecanice. Astfel, polimerii nepolari, precum policloroprenul își modifică tendința de reticulare prin grefare cu acid acrilic și metacrilic, anhidridă maleică și ftalică și metacrilat de metil și prezintă proprietăți de aderență superioare față de polimerul negrefat.

S-a testat aderența pe suporturi cu structuri variate specifice domeniului încălțăminte și s-a demonstrat faptul că procesul de grefare a optimizat adezivitatea elastomerului cloroprenic și i-a lărgit aria de aplicabilitate pentru domeniul temperaturilor ridicate, domeniu strict al adezivilor pe bază de poliuretan. Noile tipuri de polimeri s-au utilizat în domeniul adezivilor pentru încălțăminte vulcanizată sau lipită la rece, valorile aderențelor fiind mult îmbunătățite.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

În prima parte a lucrării s-au stabilit și experimentat două procedee de grefare [1, 3], conform condițiilor de prelucrare și utilizare, astfel:

1. Primul procedeu se referă la obținerea

chloroprene rubber grafted by processing on a roller and blender. For grafting chloroprene rubber on roller by the mechanical-chemical method, a basic blend specific to footwear adhesives – A01 has been used, made up of Neopren AD 20 chloroprene rubber, zinc oxide, magnesium oxide, styrene phenol, phthalic anhydride, in which grafting agents have been introduced in different proportions, namely methacrylic acid (AB1 – 10%, AB2 – 30%, AB3 – 50%) and methyl methacrylate (AC1 – 10%, AC2 – 30%, AC3 – 50%), according to Table 1.

2. The second chemical grafting process in the presence of catalysts (active point method) has been performed in solution at temperature and pressure, as a result of which three adhesives have been obtained; their composition is presented in Table 1.

cauciucului cloroprenic grefat prin prelucrare pe valț și malaxor. Pentru grefarea prin metoda mecano-chimică a cauciucului cloroprenic pe valț s-a utilizat un amestec de bază specific adezivilor pentru încălțăminte – A01, format din cauciuc cloroprenic Neopren AD 20, oxid de zinc, oxid de magneziu, fenolstirenat, anhidridă ftalică, în care s-au introdus în diverse proporții agenți de grefare, respectiv acid metacrilic (AB1 – 10%, AB2 – 30%, AB3 – 50%) și metacrilat de metil (AC1 – 10%, AC2 – 30%, AC3 – 50%), conform Tabelului 1.

2. Al doilea procedeu de grefare chimică în prezența catalizatorilor (metoda punctelor active) a fost realizat în soluție la temperatură și presiune, în urma căruia a rezultat trei adezivi, cu compoziție conform Tabelului 1.

Table 1: Compositions of chloroprene rubber blends
Tabelul 1: Compoziții de amestecuri de cauciuc cloroprenic

Components/blends <i>Compoziții/amestecuri</i>	Reference blend <i>Amestec referință</i>	Polymer grafted by mechanical-chemical method <i>Polimer grefat prin metoda mecano-chimică</i>						Polymer grafted by chemical method <i>Polimer grefat prin metoda chimică</i>		
	A01	AB1	AB2	AB3	AC1	AC2	AC3	AD1	AD2	AD3
Methacrylic acid <i>Acid metacrilic</i>	-	10	30	50	-	-	-	-	-	-
Methyl methacrylate <i>Metacrilat de metil</i>	-	-	-	-	10	30	50	10	30	50
Benzoperoxide (reaction initiating agent) <i>Peroxid de benzoil (inițiator de reacție)</i>	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
Toluene : chloroform/ 1 : 1 <i>Toluen : cloroform/ 1 : 1</i>	-	-	-	-	-	-	-	600	600	600
Hydroquinone (reaction stopping agent) <i>Hidrochinonă (întrerupător de reacție)</i>	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5

Following accomplished works, 10 adhesive nanodispersions based on grafted chloroprene rubber have been obtained, which have been analyzed physically, mechanically and rheologically [4, 6].

In order to ensure comparability on adhesive and cohesive properties of adhesives in aqueous dispersion, the methodology of performing adherence tests was the following:

- Adherence tests have been performed on the following support types:

1. standard rubber blend, with 85°ShA hardness;
2. rubber blend based on natural rubber, BTA₅;
3. natural leather;

- Tests were conducted in the same technological conditions (in the absence of a conditioned chamber), samples were done in parallel – on the same day or in the same period, on different days and comprised the following phases:

- a) preparing support;
- b) applying adhesive on the surfaces;
- c) joining the samples;
- d) separating samples.

In the footwear industry, where joining materials have different structures (fibrous, compact, porous) and piece or semi-product shapes for assembling are flat or spatial, in order to perform the above-mentioned operations, various mechanical or manual-mechanical processes are used.

a) Sample preparation

If tests have been performed on standard /standard support, the contact surface between adhesive and material has increased by graining, obtaining a coarse surface, so that the contact surface between adhesive and substrate is substantially increased compared to the geometric surface of the substrate.

Samples have been cut at a size of 120 x 20 mm.

Joining textile materials and the BTA₅ rubber blend was done as follows:

- samples of 160 x 30 mm were cut from textile materials;
- the unfinished BTA₅ rubber blend was pre-heated on roller, sulphur was added, and it was drawn

În urma lucrărilor efectuate s-au obținut 10 nanodispersii adezive pe bază de cauciuc cloroprenic grefat care au fost analizate fizico-mecanic și reologic [4, 6].

În scopul asigurării unei comparabilități asupra proprietăților adezive și coezive ale adezivilor în dispersie apoasă, metodologia de efectuare a probelor de lipire a fost următoarea:

- Probele de aderență s-au efectuat pe următoarele tipuri de suporturi:

1. amestec de cauciuc standard, cu duritate de 85°ShA;
2. amestec pe baza de cauciuc natural, BTA₅;
3. piele naturală;

- Executarea probelor s-a realizat în aceleași condiții tehnologice (în lipsa unei camere condiționate), s-a recurs la efectuarea probelor în paralel – în aceeași zi sau în aceeași perioadă, în zile diferite și a cuprins următoarele faze:

- a) pregătirea suportului;
- b) aplicarea adezivului pe suprafețele respective;
- c) îmbinarea epruvetelor;
- d) desprinderea epruvetelor.

În domeniul industriei de încălțăminte, unde materialele ce se îmbină au structură diferită (fibroasă, compactă, poroasă) și formele pieselor sau semifabricatelor ce se assemblează sunt plane sau spațiale, pentru realizarea operațiilor enumerate mai sus se utilizează diverse procese mecanice sau manual-mecanice.

a) Pregătirea epruvetelor

În cazul în care probele s-au efectuat pe suport standard/standard s-a mărit suprafața de contact dintre adeziv și material prin scămoșare, creându-se o suprafață rugoasă, astfel încât suprafața de contact dintre adeziv și substrat este substanțial mărită față de suprafața geometrică a substratului.

Epruvetele au fost ștanțate la dimensiunea de 120 x 20 mm.

Realizarea îmbinărilor dintre materialele textile și amestecul de cauciuc BTA₅ s-a efectuat astfel:

- din materialele textile s-au tăiat epruvete la dimensiunile de 160 x 30 mm;
- amestecul de cauciuc BTA₅ realizat incomplet

in 4-4.5 mm thick sheets. From these sheets, 160 x 30 mm samples were cut.

b) Applying adhesives

Adhesives were applied with a brush, as follows:

- a single layer was applied on rubber samples;
- two layers were applied on textile samples.

Drying time depends on the nature of adhesive solvents, on absorbent properties of the material on which it is applied and varies from minimum 15 minutes to 1-2 hours, open time until the assembling of the two surfaces.

In addition to adhesive solvents, open time duration is also influenced by certain components in the adhesive composition, resin type, the crystallization degree of the polymer, etc. Therefore, open time is limited for each adhesive, and upon exceeding it, adhesion is performed only by heat reactivation of adhesive film deposited on the support.

Tested adhesive nanodispersions have a long drying time, due to the water in the composition, and in order to shorten the drying time, the following processes have been used: blowing a hot air jet on surfaces smeared with adhesive or applying adhesive on previously heated surfaces, so that water and solvent evaporation speed in the adhesive film can be increased.

In the case of studied adhesive solutions, optimal drying time was of maximum 30 minutes.

c) Joining samples

Standard/standard sample pairs are joined after drying and are pressed in special machines with air cushions, for 30 seconds at 3.5-4 atm., in order for the pressing surface to adapt to the surface of joining pieces.

Textile/rubber sample pairs were joined after having dried and then rolled.

Vulcanizing textile/rubber assemblies was done in autoclaves at the following parameters:

- air pressure 2,5 – 3,5 atm.
- time 60 – 90 minutes
- temperature 135 – 160 °C

a fost preîncălzit pe valț, completat cu sulf și tras în foi cu grosimea de 4-4,5 mm. Din aceste foi s-au ștanțat epruvete cu dimensiunile de 160 x 30 mm.

b) Aplicarea adezivilor

Adezivii s-au aplicat cu ajutorul unei pensule, astfel:

- pe epruvetele din cauciuc s-a aplicat monostrat;
- pe epruvetele textile s-au aplicat două straturi.

Timpul de uscare depinde de natura solvenților adezivului, de proprietățile absorbante ale materialului pe care se aplică și el variază de la minim 15 minute până la 1-2 ore ca timp deschis până la asamblarea celor două suprafețe.

Durata timpului deschis este influențată, în afară de solvenții adezivului, și de unele componente din compoziția adezivului, tipul de rășină, gradul de cristalizare al polimerului, etc. De aceea, timpul deschis este limitat pentru fiecare adeziv și după depășirea lui, lipirea se execută numai prin reactivare la cald a peliculei de adeziv depusă pe suport.

Nanodispersiile adezive testate au timp de uscare mare, datorită apei din compoziție și, pentru scurtarea timpului de uscare, s-au utilizat unele procedee, cum ar fi: suflarea unui jet de aer cald asupra suprafețelor unse cu adeziv sau aplicarea adezivului pe suprafețe preîncălzite, astfel încât să se mărească viteza de evaporare a apei și a solvenților din pelicula de adeziv.

În cazul soluțiilor de adeziv studiate, timpul de uscare optim a fost de max. 30 minute.

c) Îmbinarea epruvetelor

Epruvetele perechi standard/standard se îmbină după uscare și sunt presate în aparate speciale cu perne de aer, timp de 30 secunde la 3,5-4 atm., astfel ca suprafața de presare să se adapteze la suprafața pieselor ce se îmbină.

Probele perechi textil/cauciuc au fost asamblate, după trecerea timpului de uscare prescris și apoi rulate.

Vulcanizarea îmbinărilor textil/cauciuc a fost efectuată în autoclave la următorii parametri:

- presiune de aer 2,5 – 3,5 atm.
- timp 60 – 90 minute
- temperatură 135 – 160 °C

d) Separating samples

Separating standard/standard samples was performed after conditioning, as follows:

- for 15 minutes at room temperature;
- for 24 h at room temperature;
- for 72 h at room temperature and 3 h at 50 °C, immediate peel;
- for 168 h at room temperature;
- for 72 h at room temperature, 168 h at 70°C, after 24 h with dynamometer at a speed of 100 mm/minute.

d) Desprinderea epruvetelor

Desprinderea epruvetelor standard/ standard s-a efectuat după condiționare, astfel:

- timp de 15 minute la temperatura camerei;
- timp de 24 h la temperatura camerei;
- timp de 72 h la temperatura camerei și 3 h la 50°C, desprindere imediată;
- timp de 168 h la temperatura camerei;
- timp de 72 h la temperatura camerei, 168 h la 70°C, după 24 h cu dinamometru la o viteză de 100 mm/minut.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Adhesive solutions whose structure was presented in Table 1 were characterized according to standards in force, both in terms of rheologic properties (concentration in dry substance, viscosity, pH, density), data presented in Table 2, as well as in terms of adhesive properties at different conditioning times [5, 7].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Soluțiile adezive a căror structură a fost prezentată în Tabelul 1 au fost caracterizate conform standardelor în vigoare, atât din punctul de vedere al proprietăților reologice (concentrație în substanță uscată, vâscozitate, pH, densitate), date prezentate în Tabelul 2, cât și din punctul de vedere al proprietăților adezive la timpi diferiți de condiționare [5, 7].

Table 2: Rheologic characterization of ecologic adhesive nanodispersions based on grafted chloroprene elastomer
Tabelul 2: Caracterizare reologică a nanodispersiilor adezive ecologice pe bază de elastomer cloroprenic grefat

		A0 ₁	AB1	AB2	AB3	AC1	AC2	AC3	AD1	AD2	AD3
No.	Physical-chemical and rheologic characteristic										
Nr. crt.	Caracteristica fizico-chimică și reologică										
1	Density, g/cm ³ Densitate, g/cm ³	1.18	1.13	1.10	1.11	1.11	1.01	1.15	1.12	1.15	1.19
2	pH	10	11	12.0	12.5	11	11.5	12	12	12.5	12
3	Concentration of solid substances, % Concentrație în substanțe solide, %	23.5	26.0	27	29.5	25	26	27	24	25	26.5
4	Viscosity, cP (Happler) Vâscozitate, cP (Happler)	55	62	64	70	80	85	83	72	74	75
5	Ford cup Flow time Timp de curgere cupa Ford	62	68	70	78	82	85	87	64	67	69

Table 3 presents values of peel resistance in N/mm^2 for adhesive nanodispersions presented in Table 1.

În Tabelul 3 sunt prezentate valorile rezistenței la desprindere în N/mm^2 la nanodispersiile adezive prezentate în Tabelul 1.

Table 3: Values of peel resistance in N/mm^2 for ecologic adhesive nanodispersions on standard support/standard rubber
Tabelul 3: Valorile rezistenței la desprindere în N/mm^2 pentru nanodispersii adezive ecologice pe suport cauciuc standard/cauciuc standard

No. Nr.	Adhesive Adeziv	Support Suport	Peel resistance in N/mm , SR EN 344-95, after: Rezistența la desprindere în N/mm , SR EN 344-95, după:					
			15min.	24h	72h	72h heat	168h	168h at 70°C
1	AO ₁	S/S	0.11	1.8	1.9	1.4	2.6	1.4
2	AB1	S/S	0.15	2.8	2.2	2.2	2.0	2.1
3	AB2	S/S	0.20	3.0	3.1	2.0	2.2	1.00
4	AB3	S/S	0.17	3.7	3.6	2.6	2.7	2.7
5	AC1	S/S	0.10	3.1	2.4	2.4	3.4	3.5
6	AC2	S/S	0.25	3.5	3.1	3.1	3.1	2.5
9	AC3	S/S	0.31	4.0	4.7	3.8	4.1	2.8
10	AD1	S/S	0.13	1.7	1.6	1.8	1.5	1.9
11	AD2	S/S	0.19	2.9	2.9	2.2	2.0	2.1
12	AD3	S/S	0.25	3.6	4.2	2.6	3.8	2.3

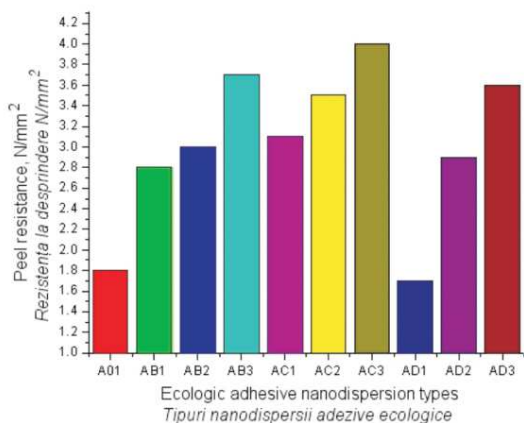


Figure 1. Peel resistance after 24 hours
Figura 1. Rezistența la desprindere după 24 ore

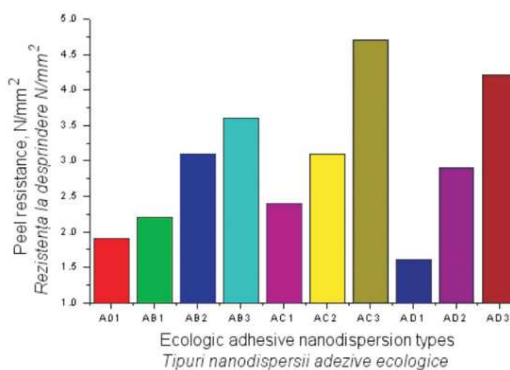


Figure 2. Peel resistance after 72 hours
Figura 2. Rezistența la desprindere după 72 ore

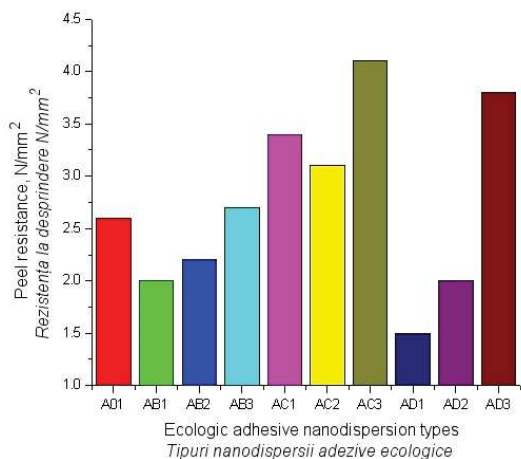


Figure 3. Peel resistance after 168 hours
 Figura 3. Rezistența la desprindere după 168 ore

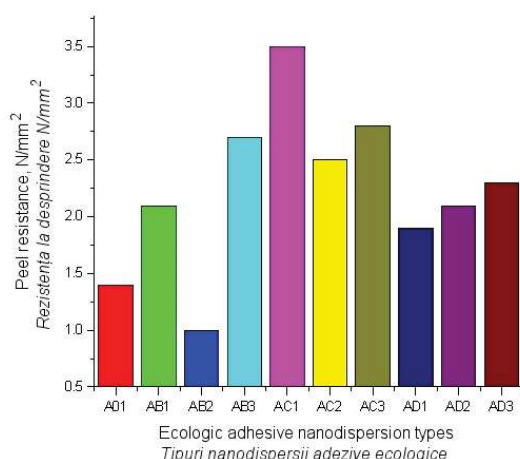


Figure 4. Peel resistance after 168 h at 70°C
 Figura 4. Rezistența la desprindere după 168 h la 70°C

Table 4: Values of peel resistance in N/mm² for ecologic adhesive nanodispersions on standard rubber/natural leather support
 Tabelul 4: Valorile rezistenței la desprindere în N/mm² pentru nanodispersii adezive ecologice pe suport cauciuc standard/piele naturală

No. Nr.	Adhesive Adeziv	Support Suport	Peel resistance in N/mm, SR EN 344-95, after: Rezistența la desprindere în N/mm, SR EN 344 -95, după:					
			15min.	24h	72h	72h heat	68h	168h at 70°C
1	A01	standard/natural leather standard/piele naturală	0.12	2.8	2.7	2.4	3.8	2.3
2	AB1	standard/natural leather standard/piele naturală	0.19	2.8	3.2	3.2	3.9	3.3
3	AB2	standard/natural leather standard/piele naturală	0.20	3.0	3.5	3.0	3.2	2.0
4	AB3	standard/natural leather standard/piele naturală	0.21	3.7	4.6	3.6	4.7	3.7
5	AC1	standard/natural leather standard/piele naturală	0.20	3.1	3.4	3.9	4.9	3.9
6	AC2	standard/natural leather standard/piele naturală	0.25	3.5	3.9	4.1	4.1	2.5
9	AC3	standard/natural leather standard/piele naturală	0.31	4.0	4.7	3.8	4.9	3.8
10	AD1	standard/natural leather standard/piele naturală	0.13	2.7	3.6	2.8	4.5	1.9
11	AD2	standard/natural leather standard/piele naturală	0.19	2.9	3.9	3.2	4.0	2.1
12	AD3	standard/natural leather standard/piele naturală	0.25	3.6	4.2	3.6	4.8	2.3

Table 5 presents values of peel resistance in N/mm² for the two adhesive solutions on the previously presented supports and BTAs₅ rubber, joined by heat vulcanization.

În Tabelul 5 sunt prezentate valorile rezistenței la desprindere în N/mm² la cele două soluții adezive realizate pe suporturile prezentate anterior și cauciuc BTAs₅, lipite prin vulcanizare la cald.

Table 5: Values of peel resistance in N/mm² for the two adhesive solutions on BTAs₅ rubber natural leather support
Tabelul 5: Valorile rezistenței la desprindere în N/mm² la cele două soluții adezive pe suporturile de cauciuc BTAs₅ și piele naturală

No. Nr.	Adhesive Adezivul	Support Suportul	Peel resistance in N/mm, SR EN 344 -95, after vulcanization in autoclave and 24 h rest <i>Rezistența la desprindere în N/mm, SR EN 344 -95, după vulcanizare în autoclavă și repaus de 24 h</i>	Support Suportul	Peel resistance in N/mm, SR EN 344 -95, after vulcanization in autoclave and 24 h rest <i>Rezistența la desprindere în N/mm, SR EN 344 -95, după vulcanizare în autoclavă și repaus de 24 h</i>
1	A01	BTA5/BTA5	3.4	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	2.9
2	AB1	BTA5/BTA5	4.2	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	3.9
3	AB2	BTA5/BTA5	5.8	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	5.4
4	AB3	BTA5/BTA5	6.5	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	5.9
5	AC1	BTA5/BTA5	5.5	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	5
6	AC2	BTA5/BTA5	6.7	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	6.2
7	AC3	BTA5/BTA5	7.3	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	6.9
8	AD1	BTA5/BTA5	4.1	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	3.5
9	AD2	BTA5/BTA5	5.7	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	4.8
10	AD3	BTA5/BTA5	7.2	BTA5/Natural leather <i>BTA5/Piele naturală</i>	6.7

From these data, it can be concluded that aqueous adhesive nanodispersions based on grafted chloroprene rubber are situated in the values imposed by the standard, but at the inferior limit, achieving higher values in the case of heat sealing in temperature and pressure conditions specific to the vulcanization operation.

Higher values were obtained especially in nanodispersions made with chloroprene elastomers grafted with methyl methacrylate and through the chemical grafting process (AD1, AD2, AD3 solutions).

The peel resistance is found to increase together with the grafting agent percentage.

In the case of adhesives grafted with methyl methacrylate through the mechanical-chemical (AC1, AC2, AC3) and chemical (AD1, AD2, AD3) processes, substantial increases of adherence at high temperature, which proves that, by means of the grafting process, the resistance of adhesive solutions increases in high temperature conditions, leading to the possibility of manufacturing footwear resistant to high temperatures.

Clear high values are obtained in the case of sample adhesion by vulcanization in autoclave, which leads to the use nanodispersions for rubber footwear vulcanized in autoclave. This type of footwear includes: manufactured tennis shoe, rubber boots with textile upper, slippers, walking shoes with textile upper and protection footwear for adhesion.

In order to achieve improved rheologic characteristics and adherence to substrate, various types of resins have been added in the composition of nanodispersions, according to the areas of use, as follows:

- maron-indenic;
- cumaron-indenic – NECIRES R.F.145;
- alkyl-phenolic resins:
 - SP-134
 - Bakelite CKR 1634
 - CECA –75-40
- methyl-styrene resin AMOCO 18-290.

Resin solutions have been achieved separately and have been subsequently used as such by direct

Din datele prezentate se poate concluziona că nanodispersiile adezive apoase pe bază de cauciuc cloroprenic grefat se încadrează în valorile impuse de standard, dar la limita inferioară, valori mai mari realizându-se în cazul lipirii la cald în condiții de presiune și temperatură specifice operației de vulcanizare.

Valori superioare s-au realizat în special la nanodispersiile realizate cu elastomer cloroprenic grefat cu metacrilat de metil și prin procedeul de grefare chimică (soluțiile AD1, AD2, AD3).

Se constată că rezistența la desprindere crește proporțional cu creșterea procentului de agent de grefare.

În cazul adezivilor grefați cu metacrilat de metil prin procedeul mecano-chimic (AC1, AC2, AC3) și chimic (AD1, AD2, AD3) se observă creșteri substanțiale la aderență la temperatură ridicată, ceea ce rezultă că prin procesul de grefare crește rezistența soluțiilor adezive în condiții de temperaturi mari, ceea ce conduce la realizarea de încălțăminte rezistentă la temperaturi ridicate.

Valori net superioare se realizează în cazul lipirii epruvetelor prin vulcanizare în autoclavă, ceea ce conduce la utilizarea nanodispersiilor pentru încălțăminte de cauciuc vulcanizată în autoclavă. Această încălțăminte poate fi: tenis confecționat, galoși cu față textilă, papuci, pantofi de stradă cu față textilă și încălțăminte de protecție pentru lipire.

În scopul realizării unor caracteristici reologice și de aderență la substrat îmbunătățite, în compoziția nanodispersiilor realizate s-au adăugat rășini de diverse tipuri, în funcție de domeniile de utilizare, astfel:

- maron-indenică;
- cumaron-indenică – NECIRES R.F.145;
- rășini alchil-fenolice:
 - SP-134
 - Bakelite CKR 1634
 - CECA –75-40
- rășină metilstirenică AMOCO 18-290.

Soluțiile de rășini s-au realizat separat și au fost

dosing in the basic solution, with the resin/polymer ratio of 5/100, 10/100 and 15/100.

From the analysis of adherence values on standard/standard blend, the following are noticed:

- the resin addition causes slight increases of adherence to all conditioning times, compared to the resin-free adhesive;

- of the three types of resins studied (SP-134, Bakelite CKR 1634 and CECA 75-40), SP-134 resin causes higher adherence increases than the other two.

In the case of adherences performed on BTA₅/textile blends, significant increases have been noticed in the case of resin addition.

In order to improve adherence values, in the future, other additions, such as isocyanates and parlon, will be tested.

folosite ulterior ca atare prin dozare directă în soluția de bază astfel încât proporția rășină/polimer să fie de 5/100, 10/100 și 15/100.

Din analiza valorilor de aderență pe amestec standard/standard se observă următoarele:

- adaosul de rășină produce creșteri mici ale aderenței la toți timpii de condiționare față de adezivul fără adaos de rășină.

- din cele trei tipuri de rășini studiate (SP-134, Bakelite CKR 1634 și CECA 75-40) rășina SP-134 prezintă creșteri de aderență mai mari decât celelalte două.

În cazul aderențelor efectuate pe amestecuri de BTA₅/textil, s-au observat creșteri semnificative în cazul adaosului de rășină.

Pentru îmbunătățirea valorilor de aderență, pe viitor se vor testa și alte adaosuri de tipul izocianaților și clorcauciucului.

CONCLUSIONS

Adhesive nanodispersions based on grafted chloroprene elastomer have been obtained, with active groups of methyl methacrylate and methacrylic acid, by means of two processes: mechanical-chemical and chemical.

The study regarding grafting functional groups on the structure of chloroprene rubber has been done by means of IR spectroscopy.

Nanodispersions achieved were characterized according to standards in force, in terms of both rheologic and adhesive properties on supports specific to the footwear field.

As a result of performed tests, it has been proven that the grafting process optimized the adhesiveness of the chloroprene elastomer and enlarged its application area for the high temperature range, strictly for polyurethane-based adhesives.

CONCLUZII

S-au realizat nanodispersii adezive pe bază de elastomer cloroprenic grefat cu grupe active de tip metacrilat de metil, și acid metacrilic, prin două procedee: mecano-chimic și chimic.

Studiul privind grefarea pe structura cauciucului cloroprenic a unor grupări funcționale s-a făcut cu ajutorul spectroscopiei IR.

Nanodispersiile realizate s-au caracterizat conform standardelor în vigoare din punct de vedere reologic și din punctual de vedere al proprietăților adezive pe suporturi specifice domeniului încălțăminte.

În urma testelor efectuate, s-a demonstrat faptul că procesul de grefare a optimizat adezivitatea elastomerului cloroprenic și a lărgit aria de aplicabilitate a acestuia pentru domeniul temperaturilor ridicate, domeniu strict al adezivilor pe bază de poliuretan.

REFERENCES

1. Alexandrescu, L., Ficaï, M., Leca, M., Moldovan, Z., *Leather and Footwear Journal*, **2010**, 10, 1.
2. Tullius, T.D., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 5, Pergamon, eds.: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, K.S. Suslick, Oxford, **1996**, 317-343.
3. Helissey, P., Giorgi–Renault, S., Renault, J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, 37, 9, 2413-2425.
4. Gohy, J.F., Varshney, S.K., Jérôme, R., *Macromolecules*, **2001**, 34, 3361.
5. Hassan, P.A., Kulshreshtha, S.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 300, 744.
6. Phillips, V.A., Lifshin, E., Structural characterization of materials by use of electron microscopy and spectroscopy, *Annual Reviews, Mater. Sci.*, **1971**, 1, 1-92.
7. Harnagea, F., Roşculeţ, V., *Leather and Footwear Journal*, **2006**, 6, 3, 13.