

## AQUEOUS ADHESIVE DISPERSIONS OF CHLOROPRENE ELASTOMERS

### DISPERSII APOASE ADEZIVE PE BAZĂ DE ELASTOMERI CLOROPRENICI

Laurentia ALEXANDRESCU<sup>1\*</sup>, Minodora LECA<sup>2</sup>, Marian MIHUT<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National 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

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

#### AQUEOUS ADHESIVE DISPERSIONS OF CHLOROPRENE ELASTOMERS

**ABSTRACT.** Many works were aimed at studying the grafting reaction kinetics and mechanism and obtaining some environmentally friendly aqueous adhesive dispersions intended to be used in shoe manufacturing, a new environmentally friendly high performance nanomaterial obtained by grafting chemically reacting groups onto the elastomer chain leading to the aqueous elastomer dispersions with the best bonding strength characteristics. The grafting aim is to obtain high characteristics by introducing side chains of different structures from the molecule backbone. Grafting was achieved by an accurate chemical process of dispersing at the nano level, involving some activating sites on the base elastomer structure which are to be bound onto the reacting groups. The paper presents the study of the possibility of obtaining adhesives showing superior bonding characteristics to those of the classic adhesives, a good bonding strength at high temperature and humidity resistance, which could be used for a variety of supports.

**KEY WORDS:** grafting, grafted polychloroprene, dispersions, adhesiveness.

#### DISPERSII APOASE ADEZIVE PE BAZĂ DE ELASTOMERI CLOROPRENICI

**REZUMAT.** Numeroase lucrări au avut drept scop studierea cineticii de reacție și a mecanismului de grefare, precum și obținerea unor dispersii apoase adezive ecologice destinate utilizării la fabricarea încălțămintei. Astfel s-au obținut dispersii apoase elastomerice cu cele mai bune caracteristici de aderență, nanomateriale noi, ecologice, de înaltă performanță, realizate prin grefarea grupărilor ce reacționează chimic pe lanțul de elastomer. Scopul grefării este de a obține caracteristici superioare prin introducerea unor lanțuri laterale cu structuri diferite față de lanțul polimeric. Grefarea s-a realizat printr-un proces chimic radicalic de dispersare la nivel nano, ce implică puncte active pe structura de bază a elastomerului pe care se leagă grupările de reacție. Lucrarea prezintă studiul posibilității de a obține adezivi care prezintă caracteristici de aderență superioare celor clasici pe bază de solventi organici volatili, o aderență bună la temperaturi ridicate și rezistență la umiditate, putând fi utilizati pentru o varietate de suporturi.

**CUVINTE CHEIE:** grefare, policloropren grefat, dispersii, aderență.

#### DES DISPERSIONS AQUEUSES ADHÉSIVES À BASE D'ÉLASTOMÈRE CHLOROPRÈNE

**RÉSUMÉ.** De nombreux travaux ont étudié la cinétique de réaction et le mécanisme de greffage, aussi que l'obtention des dispersions aqueuses adhésives écologiques pour utiliser dans la fabrication de chaussures, un nouveau nanomatériau écologique à haute performance obtenu par le greffage des groupes qui réagissent sur la chaîne élastomère, résultant en des dispersions aqueuses élastomériques qui ont les meilleures caractéristiques d'adhérence. L'objectif du greffage est d'obtenir des caractéristiques supérieures en introduisant des chaînes latérales avec des structures différentes de la molécule. Le greffage a été réalisé par un processus chimique précis de dispersion au niveau nano, portant sur certains régions actives sur la structure de base de l'élastomère et qui doivent être liées aux groupes de réaction. Ce papier présente l'étude de la possibilité d'obtenir des adhésifs avec des caractéristiques d'adhérence supérieures à celles des adhésifs classiques, une bonne adhérence à haute température et résistance à l'humidité, qui peuvent être utilisés pour une variété de médias.

**MOTS CLÉS:** greffage, polychloroprène greffé, dispersions, adhérence.

## INTRODUCTION

A contact adhesive is a kind of adhesive which is dry to touch and will adhere to a surface instantaneously upon contact. Such adhesive relies on the auto-adhesive characteristics of dried polymer, often enhanced by resin modification. The classic example is chloroprene rubber in organic solvents [1]. The adhesive production has been enlarged and

## INTRODUCERE

Un adeziv de contact este un tip de adeziv care aderă instantaneu la o suprafață în momentul contactului. Un asemenea adeziv se bazează pe caracteristicile auto-adezive ale polimerului uscat, de multe ori îmbunătățit prin modificarea polimerului. Exemplul clasic este cel al cauciucului cloroprenic în solventi organici [1]. În ultima perioadă, producția de

\* 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, email: laura\_alexandrescu@yahoo.com

diversified leading to a significant enlargement of their application areas, therefore, the development of adhesives with preset best characteristics for the manufacture and application has been tried. Thus, in addition to their best rheological and bonding strength characteristics, adhesives have to show no toxicity, flammability and environmental pollution.

Because of its characteristics, the chloroprene elastomer is the raw material stock for adhesives based on volatile organic compounds (VOCs) and used in footwear manufacturing. This has led to a large number of studies aiming at the improvement of such elastomer performances. The possibility to obtain adhesives with high initial and final bonding strength characteristics and low toxicity was investigated by such operations as dispersing at the nanoparticle level and grafting some reacting substances onto the elastomer chain. Because of the tiny particles, at nano level in size, such products will deeply penetrate the support, and show high solid contents leading to an outstanding binding to the rough supports. This product class will be the most innovative substitution of adhesives containing VOCs [2, 3].

In 2000 the European standard EN 1391, "Adhesives for leather and footwear materials. Methods for evaluating the bondability of materials. Minimum requirements and material classification" [4], was adopted. In this standard, in addition to the method of assessing footwear material bondability, some minimum bonding strength requirements for the materials used in the footwear manufacture are established, and a classification of such material is set up based on the results obtained from tests carried out with adhesives usually used in bonding soles.

## EXPERIMENTAL

Grafted polymers are a type of copolymers that are currently drawing the attention of researchers and adhesive producers. Considering the importance of synthesizing compounds with preset properties, a series of methods based on the use of polycondensation and radical and ionic polymerization processes have been suggested. The studied methods can be thus categorized [5, 6]:

1) Chemical methods:

adezivi a fost extinsă și diversificată, conducând la o extindere semnificativă a domeniilor de aplicare, ceea ce a condus la dezvoltarea de adezivi cu caracteristici prestabilite pentru fabricare și aplicare. Astfel, pe lângă cele mai bune caracteristici reologice și de aderență, adezivii trebuie să nu prezinte toxicitate, inflamabilitate și să nu polueze mediul.

Datorită caracteristicilor sale, elastomerul cloroprenic reprezintă baza de materii prime pentru adezivi pe bază de compuși organici volatili (COV) folosiți la fabricarea încălțăminte. Acest lucru a condus la un număr mare de studii care vizează îmbunătățirea performanțelor unui astfel de elastomer. Posibilitatea de a obține adezivi cu mari caracteristici de aderență inițială și finală și cu toxicitate redusă a fost investigată prin operațiuni precum dispersia la nivelul nanoparticulelor și grefarea unor substanțe reactive pe lanțul de elastomer. Din cauza particulelor minusculă, cu dimensiune de nivel nano, aceste produse pătrund adânc în suport și prezintă un conținut ridicat de materii solide, ducând la o capacitate extraordinară de lipire pe suporturi solide. Produsele din această clasă vor reprezenta cei mai inovatori înlocuitori ai adezivilor care conțin COV [2, 3].

În 2000 s-a adoptat standardul european EN 1391 "Adezivi pentru piele și materiale pentru încălțăminte. Metodă pentru evaluarea capacității de lipire a materialelor. Prescripții minime și clasificare a materialelor" [4]. În acest standard, în plus față de metoda de evaluare a capacității de lipire a materialelor pentru încălțăminte, se stabilesc cerințe minime de aderență pentru materialele utilizate la fabricarea încălțăminte și se face o clasificare a unor astfel de materiale pe baza rezultatelor obținute la teste efectuate cu adezivi utilizati de obicei la lipirea tălpilor.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

Polimerii grefați reprezintă un tip de copolimeri care dezvoltă în prezent interesul cercetătorilor și al producătorilor de adezivi. Având în vedere importanța sintetizării compușilor cu proprietăți prestabilite, s-au sugerat o serie de metode pe baza proceselor de policondensare și polimerizare radicală și ionică. Metodele studiate se pot clasifica astfel [5, 6]:

1) Metode chimice:

- a) Chain transfer reaction;
- b) Copolymerization method;
- c) Active point method.

2) Methods using radiation, which comprise three types of processes:

- a) Irradiation of blend or solution of two high polymers;
- b) Irradiation of polymer found in contact with the monomer, in solution or emulsion;
- c) Irradiation of polymer in argon environment.

3) Mechanical-chemical and mechanical-physical methods.

From the multitude of presented processes, in the case of chloroprene rubber, two grafting and dispersion procedures have been established for experiments, according to the conditions of process and use, as presented below.

The first process refers to obtaining chloroprene rubber grafted by processing on a roller and blender [7, 8]. For grafting chloroprene rubber on roller by the mechanical-chemical method, a basic blend specific to footwear adhesives – A0 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 methyl methacrylate (A1 – 10%, A2 – 30%, A3 – 50%), according to Table 1.

These grafted chloroprene elastomer blends were subjected to dissolution and dispersal operation as the basic recipe, consisting of elastomer dissolved in dichloromethane 1:1, polyvinyl alcohol-stabilized dispersion, triethanolamine – emulsifier Rhenofit DDA50 (benzenamine group containing styrene, N Diphenylamine-phenyl) – antioxidant, stabilizer ZnO<sub>2</sub> dispersion, dispersion of nano-SiO<sub>2</sub> – thickener and demineralized water.

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.

- a) Reacția de transfer de lanț;
- b) Metoda copolimerizării;
- c) Metoda punctelor active.

2) Metode ce utilizează radiația, care cuprind trei tipuri de procese:

- a) Iradierea amestecului sau soluției de polimeri superiori;
- b) Iradierea polimerului în contact cu monomerul, în soluție sau emulsie;
- c) Iradierea polimerului în mediu de argon.

3) Metode chimico-mecanice și fizico-mecanice.

Din multitudinea proceselor prezentate, în cazul cauciucului cloroprenic, s-au stabilit pentru experimente două proceduri de grefare și dispersare, conform condițiilor de prelucrare și de utilizare, după cum se prezintă în continuare.

Primul proces se referă la obținerea cauciucului cloroprenic grefat prin prelucrare pe valț și în agitator [7, 8]. Pentru grefarea cauciucului cloroprenic pe valț prin metoda chimico-mecanică, s-a utilizat un amestec de bază specific adezivilor pentru încăltăminte – A0, compus din cauciuc cloroprenic Neopren AD 20, oxid de zinc, oxid de magneziu, fenol - stirenat, anhidridă ftalică, în care s-a introdus agentul de grefare în diverse proporții, și anume: metacrilat de metil (A1 – 10%, A2 – 30%, A3 – 50%), conform Tabelului 1.

Aceste amestecuri de elastomeri cloroprenici grefați au fost supuse operațiunilor de dizolvare și dispersare, ca rețetă de bază, constând în dizolvarea elastomerului în diclorometan 1:1, alcool polivinilic – agent de dispersare, trietanolamină – emulgator și stabilizator de pH, Rhenofit DDA50 (grupare benzenamină care conține stiren, N difenilamină-fenil) - antioxidant, dispersie ZnO<sub>2</sub> în apă – agent de reticulare, dispersie nano de SiO<sub>2</sub> - agent de îngroșare și apă demineralizată.

Al doilea proces de grefare chimică în prezența catalizatorilor (metoda punctelor active) a fost efectuat în soluție la temperatură și presiune, având ca rezultat obținerea a trei adezivi; componențile acestora sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Compositions of adhesive dispersions of chloroprene  
Tabelul 1: Compozițiile dispersiilor adezive pe bază de cloropren

Components/blends Componete/amestecuri	Reference blend Amestecul martor	Polymer grafted by mechanical-chemical method Polimer grefat prin metoda chimico-mecanică				Polymer grafted by chemical method Polimer grefat prin metoda chimică		
		A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Methyl methacrylate <i>Metacrilat de metil</i>	-		10	30	50	10	30	50
Benzoperoxide (reaction initiating agent) <i>Peroxid de benzoil (agent de inițiere a reacției)</i>						1	1	1
Aqua : chloroform/ 1 : 1 <i>Apă : cloroform/ 1:1</i>						200	200	200
Stabilized dispersion - Borchers VP9802 (water dispersion of ZnO <sub>2</sub> ) <i>Dispersie stabilizată - Borchers VP9802 (dispersie apoasă de ZnO<sub>2</sub>)</i>	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Thickener - Dispercoll S3030 (dispersion nanometric SiO <sub>2</sub> ) <i>Agent de îngroțare - Dispercoll S3030 (dispersie nanometrică SiO<sub>2</sub>)</i>	6	6	6	6	6	6	6	6
Demineralized water <i>Apă demineralizată</i>	100	100	100	100				
Antioxidant - Rhenifit DDA50 (benzenamine group containing styrene, N Diphenylamine-phenyl) <i>Antioxidant - Rhenifit DDA50 (grupare benzenamină care conține stiren, N difenilamină-fenil)</i>	4	4	4	4	4	4	4	4
Polyvinyl alcohol <i>Polivinil alcool</i>	15	15	15	15	15	15	15	15

The chloroprene rubber used in the study (Neopren AD 20) is characterized by a high crystallization and Mooney viscosity ML (1+4) at 100°C, properties specific to elastomers used to produce adhesives for footwear.

The compounding-grafting operation has been carried out on a laboratory equipment (rubber), with the following characteristics:

- Capacity 2 kg;
- Coefficient of friction 1-1.25;
- Roller cylinders heated at the temperature of 60°C.

For the process of grafting by chemical method (active point method) a laboratory equipment specific

Cauciucul cloroprenic utilizat în acest studiu (Neopren AD 20) se caracterizează printr-un grad înalt de cristalizare și vâscozitate Mooney ML (1+4) la 100°C, proprietăți specifice elastomerilor utilizati la fabricarea adezivilor pentru încăltăminte.

Operațiunea de compounding-grefare s-a efectuat cu ajutorul aparaturii de laborator (cauciuc), cu următoarele caracteristici:

- Capacitate 2 kg;
- Coeficient de frecare 1-1,25;
- Valț încălzit la temperatura de 60°C.

Pentru procesul de grefare prin metoda chimică (metoda punctelor active) s-a construit o aparatură de

to conditions imposed by work procedures has been put together (Figure 1). The equipment is made up of an electric heat-regulating water bath in which the reaction vessel has been inserted, consisting of a three-necked flask. The reaction vessel is made from heat resistant glass, to which a propeller agitator, a vacuum pump, a thermometer and a refrigerator can be adapted.

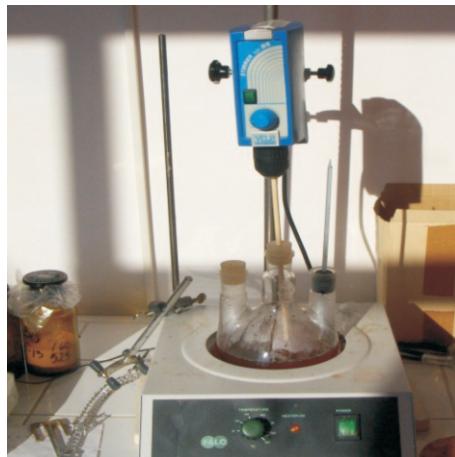


Figure 1. Equipment for chemical grafting of chloroprene rubber  
Figura 1. Aparatură pentru grefarea chimică a cauciucului cloroprenic

Each instrument attached to the flask has a precise role in experimentation, namely [9]:

- The electric propeller agitator homogenizes the reaction mass;
- The vacuum pump exerts a pressure of 5 mm Hg in the vessel;
- The thermometer controls the temperature in the reaction mass;
- The refrigerator is connected to the source and prevents solvent evaporation from the reaction mass.
- With the help of this equipment, three types of grafted chloroprene rubber have been achieved, by increasing the grafting agent type; the recipes are presented in Table 1 (B1, B2, B3).

The following work parameters have been used:

- Temperature 80-100°C;
- Pressure 5 mm Hg;
- Rotational speed 80 rotations/minute;
- Time 5 h.

The second grafting process is a chemical process, in the presence of a catalyst. This reaction is based on a

laboratory specific conditions imposed by the procedure of work (Figure 1). The apparatus is composed of a water bath with a temperature controller, in which the reaction vessel has been inserted, consisting of a three-necked flask. The reaction vessel is made of heat-resistant glass, to which a propeller agitator, a vacuum pump, a thermometer and a refrigerator can be adapted.

Each instrument attached to the flask has a precise role in the experiment, namely [9]:

- The electric propeller agitator homogenizes the reaction mass;
- The vacuum pump exerts a pressure of 5 mm Hg in the reaction vessel;
- The thermometer controls the temperature in the reaction mass;
- The refrigerator is connected to the source and prevents solvent evaporation from the reaction mass.
- With the help of this equipment, three types of grafted chloroprene rubber have been achieved, by increasing the grafting agent type; the recipes are presented in Table 1 (B1, B2, B3).

The following work parameters have been used:

- Temperature 80-100°C;
- Pressure 5 mm Hg;
- Rotational speed 80 rotations/minute;
- Time 5 h.

The second grafting process is a chemical process, in the presence of a catalyst. This reaction is based on a

chained homolytic mechanism with three characteristic stages, namely: initiation, propagation and stopping. The reaction is sensitive to initiators (benzoperoxide) and inhibitors (hydroquinone). After an induction period (in which the inhibitors in the product are consumed), the addition reactions of radicals to the polymeric structure begin, forming increasing macroradicals. The life of growing radicals is very short. They react extremely quickly with the elastomer, practically turning directly into the polymer with final degree of polymerization. Hydroquinone has been used as reaction inhibitor, which released a hydrogen atom to the peroxide radical, becoming in its turn an inactive free radical, stabilized by conjugation, which cannot initiate other reaction chains.

## RESULTS AND DISCUSSION

The resulting adhesive dispersions were subjected to tests for their chemical (solids), rheological (viscosity), and adhesive characteristics at different conditioning times, and the results are presented in Table 2.

Table 2: Physical-chemical and rheological characteristics of the resulting dispersions  
Tabelul 2: Caracteristici fizico-chimice și reologice ale dispersiilor obținute

Characteristic/dispersion Caracteristică/dispersie	A0	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Density, g/cm <sup>3</sup> Densitate, g/cm <sup>3</sup>	1.00	1.18	1.12	1.11	1.12	1.15	1.19
pH pH	10-11	10-11	10-11	10-11	13-14	13-14	13-14
Solids, % Materii solide, %	23.5	24.5	26.0	25.0	24.0	25.5	27
Viscosity, cP (Hoppler) Vâscozitate, cP (Hoppler)	55	60	64	62	57	59	85
Flow time, Ford cup, s Timp de curgere, cupă Ford, s	62	68	70	60	60	64	90-95

Rheological behaviour of the prepared aqueous dispersions was investigated by means of a rotating viscosimeter – Haake VT 550 fitted with temperature control bath, at 25°C and shearing rate in the range of 0.3-1312 s<sup>-1</sup>[10].

un mecanism homolitic cu trei etape caracteristice, și anume: inițiere, propagare și oprire. Reacția este sensibilă la inițiatori (peroxid de benzoil) și inhibitori (hidrochinonă). După o perioadă de inducție (în care se consumă inhibitorii din produs), încep reacțiile suplimentare ale radicalilor la structura polimerică, formând macroradicali din ce în ce mai mari. Durata de viață a radicalilor în creștere este foarte scurtă. Aceștia reacționează extrem de rapid cu elastomerul, practic transformându-se direct în polimer cu grad final de polimerizare. Hidrochinona, utilizată ca inhibitor de reacție, a eliberat un atom de hidrogen radicalului peroxid, devenind la rândul său un radical liber inactiv, stabilizat prin conjugare, care nu poate iniția alte lanțuri de reacție.

## RESULTATE ȘI DISCUȚII

Dispersiile adezive obținute au fost supuse testelor în vederea determinării caracteristicilor chimice (materii solide), reologice (vâscozitate) și aderente la diferiți tempi de condiționare, rezultatele fiind prezentate în Tabelul 2.

Comportamentul reologic ale dispersiilor apoașe preparate a fost investigat cu ajutorul unui vâscozimetr cu rotație – Haake VT 550 dotat cu baie de control al temperaturii, la 25°C și viteza de forfecare în intervalul 0,3-1312 s<sup>-1</sup>[10].

Adhesive dispersions based on chloroprene (A2 and B1) have shown good rheological behaviour.

The plot of the shearing stress against the shearing rate for the A2 dispersion - A2 dispersion rheogram is shown in Figure 2.

Dispersiile adezive pe bază de cloropren (A2 și B1) au prezentat comportamente reologice adecvate.

Diagrama forței de forfecare în comparație cu viteza de forfecare pentru dispersia A2 - reograma dispersiei A2 este ilustrată în Figura 2.

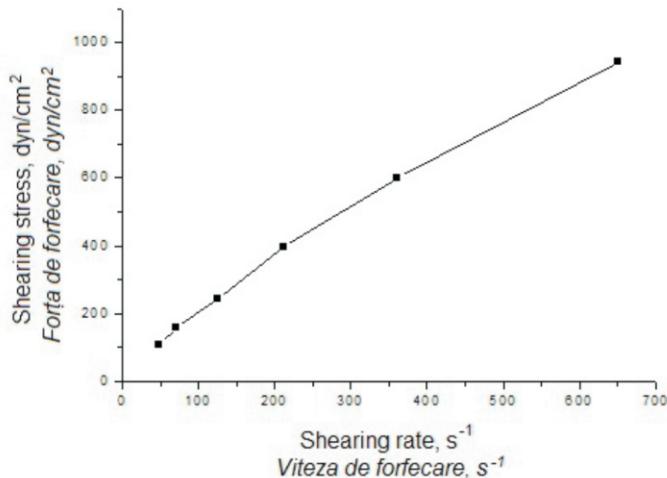


Figure 2. Rheogram for the A2 aqueous adhesive dispersion  
Figura 2. Reograma dispersiei apoase adezive A2

The above figure reveals a Newtonian behaviour for the dispersion at low shearing rates up to  $365\text{ cm}^{-1}$  which becomes thermoplastic at shearing stress values in excess of the referred to value, the viscosity decreasing as the shearing rate or shearing stress was increased.

Viscosity value calculated from the line slope was of 149.5 cP for the Newtonian flow range, and in the end, the point at the highest shearing rate values which can appear on the apparatus scale -  $656\text{ s}^{-1}$ , it has decreased to 144.2 cP (at the highest rate allowed by the apparatus –  $1312\text{ s}^{-1}$ , the pointer goes off the scale).

The rheogram for the B1 dispersion is shown in Figure 3.

Figura de mai sus arată un comportament Newtonian pentru dispersia la viteze de forfecare scăzute, de până la  $365\text{ cm}^{-1}$ , care devine plastic ideal la valori excesive ale forței de forfecare față de valoarea de referință, vâscozitatea scăzând pe măsură ce crește viteza de forfecare sau forța de forfecare.

Valoarea vâscozității calculată din înclinația curbei a fost de 149,5 cP pentru intervalul de curgere Newtoniană, iar la sfârșit indică cele mai mari valori ale vitezei de forfecare pe care le poate măsura aparatul, -  $656\text{ s}^{-1}$ , și scade până la 144,2 cP (la cea mai mare rată permisă de aparat –  $1312\text{ s}^{-1}$  indicatorul depășește valorile maxime de pe cadran).

Reograma pentru dispersia B1 este ilustrată în Figura 3.

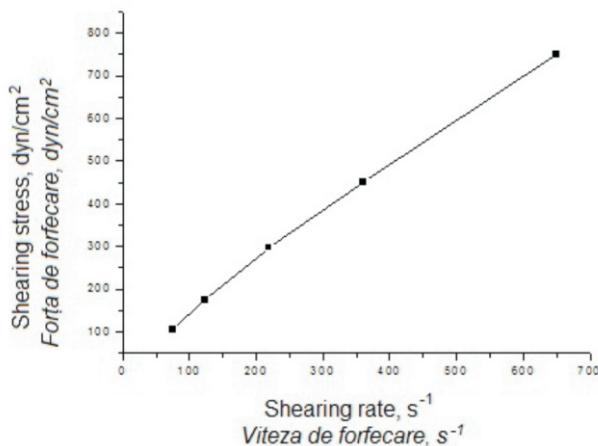


Figure 3. The plot of the shearing stress against the shearing rate for the B1 aqueous adhesive dispersion  
Figura 3. Graficul forței de forfecare în comparație cu rata de forfecare pentru dispersia apoasă adezivă B1

Figure 3 reveals a slightly pseudoplastic behaviour over the whole range of shearing stress values, which is more marked above shearing rate values of  $365\text{ s}^{-1}$ . Considering the first part between the points 2 and 4 as a straight line, a viscosity value of  $114.9\text{ cP}$  was obtained, which is less than for the previous dispersion. Actually, this fact was expected as the pointer has entered the scale at a shearing rate of  $73\text{ s}^{-1}$ , and for the previous dispersion this occurs at a shearing rate of  $40.5\text{ s}^{-1}$ . Viscosity calculated for a shearing rate of  $656\text{ s}^{-1}$  also was less than for the first part, namely of  $112.9\text{ cP}$ .

Following accomplished works, ten adhesive nanodispersions based on grafted chloroprene rubber have been obtained, which have been analyzed physically, mechanically and rheologically [11, 12].

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  $85^\circ\text{ShA}$  hardness;
  2. rubber blend based on natural rubber, BTA<sub>5</sub>;
  3. natural leather.
- Tests were conducted in the same technological conditions (in the absence of a conditioned chamber), samples were done in parallel –

Figura 3 arată un comportament ușor pseudoplastic de-a lungul intervalului de valori ale forței de forfecare, care este mai evident peste valorile vitezei de forfecare de  $365\text{ s}^{-1}$ . Considerând prima parte dintre punctele 2 și 4 ca o linie dreaptă, s-a obținut o valoare a vâscosității de  $114,9\text{ cP}$ , mai mică decât cea pentru dispersia anterioară. De fapt, acest lucru era de așteptat, întrucât indicatorul a apărut pe cadran la viteza de forfecare de  $73\text{ s}^{-1}$ , iar în cazul dispersiei anterioare, acest lucru are loc la o viteză de forfecare de  $40,5\text{ s}^{-1}$ . Vâscositatea calculată pentru o viteză de forfecare de  $656\text{ s}^{-1}$  a fost, de asemenea, mai scăzută decât în prima parte, și anume de  $112,9\text{ cP}$ .

În urma lucrărilor efectuate, s-au obținut zece nanodispersii adezive pe bază de cauciuc cloroprenic grefat, care au fost analizate din punct de vedere fizico-mecanic și reologic [11, 12].

Pentru a asigura comparabilitatea proprietăților de aderență și coeziune ale adezivilor în dispersie apoasă, metodologia efectuării testelor de aderență a fost următoarea:

- Testele de aderență au fost efectuate pe următoarele tipuri de suporturi:
  1. amestec cauciuc standard, cu duritate  $85^\circ\text{ShA}$ ;
  2. amestec cauciuc pe bază de cauciuc natural, BTA<sub>5</sub>;
  3. piele naturală.
- Testele au fost efectuate în aceleași condiții tehnologice (în absența unei camere de condiționare),

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.

### 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 BTA<sub>5</sub> rubber blend was done as follows:

- samples of 160 x 30 mm were cut from textile material;
- the unfinished BTA<sub>5</sub> rubber blend was pre-heated on roller, sulphur was added, and it was drawn in 4-4.5 mm thick sheets. From these sheets, 160 x 30 mm samples were cut.

### 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

probele au fost testate în paralel – în aceeași zi sau în aceeași perioadă, în zile diferite și au cuprins următoarele faze:

- a) pregătirea suportului;
- b) aplicarea adezivului pe suprafețe;
- c) lipirea probelor;
- d) desprinderea probelor.

În industria de încăltăminte, unde materialele de lipit au structuri diferite (fibroase, compacte, poroase), iar piesele sau semi-fabricatele de asamblat sunt plate sau tridimensionale, pentru a efectua operațiunile menționate mai sus, se utilizează diverse procese mecanice sau manual-mecanice.

### Pregătirea probelor

În cazul testelor efectuate pe suport cauciuc standard/cauciuc standard, suprafața de contact dintre adeziv și material a crescut prin scămoșare, obținerea unei suprafețe aspre, astfel încât suprafața de contact dintre adeziv și substrat a crescut substanțial în comparație cu suprafața geometrică a substratului.

Probele au fost tăiate la dimensiunea de 120 x 20 mm.

Lipirea materialelor textile și amestecul de cauciuc BTA<sub>5</sub> s-a efectuat în felul următor:

- s-au tăiat probe de 160 x 30 mm din material textil;
- s-a preîncălzit pe valț amestecul de cauciuc BTA<sub>5</sub> neterminat, s-a adăugat sulf și s-a tras în foi de 4-4,5 mm grosime. Din aceste foi s-au tăiat probe de 160 x 30 mm.

### Aplicarea adezivilor

S-au aplicat adezivii cu ajutorul unei pensule, după cum urmează:

- s-a aplicat un singur strat pe probele de cauciuc;
- s-au aplicat două straturi pe probele textile.

Timpul de uscare deindeplinește natura solventilor adezivilor, de proprietățile de absorbție ale materialului pe care se aplică și variază de la minim 15 minute până la 1-2 ore, timp deschis până la lipirea celor două suprafețe.

Pe lângă solventii din compoziția adezivilor, intervalul de timp deschis este influențat și de anumite componente ale adezivului: tipul de răsină, gradul de cristalizare al polimerului etc. Prin urmare, timpul

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.

### 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

### 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.

Table 3 presents values of peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on standard rubber/standard rubber support.

deschis este limitat pentru fiecare adeziv, iar în cazul depășirii acestei limite, adeziunea se efectuează doar prin reactivarea la căldură a peliculei adezive depuse pe suport.

Nanodispersiile adezive testate au un timp mare de uscare, datorită apei din compoziție, iar pentru a reduce timpul de uscare, s-au utilizat următoarele procese: suflarea unui jet de aer cald pe suprafețele unse cu adeziv sau aplicarea adezivului pe suprafețe încălzite în prealabil, astfel încât să crească viteza de evaporare a solventului și a apei din pelicula adezivă.

În cazul soluțiilor adezive studiate, timpul optim de uscare a fost de maxim 30 de minute.

### Lipirea probelor

Perechile de probe cauciuc standard/cauciuc standard au fost lipite după uscare și au fost presate utilizând prese electrice cu perne de aer, timp de 30 secunde la 3,5-4 atm., pentru presarea suprafeței în vederea adaptării suprafețelor pieselor de lipit.

Perechile de probe textile/cauciuc au fost lipite după uscare și apoi au fost rolate.

Vulcanizarea ansamblurilor textile/cauciuc s-a efectuat în autoclave la următorii parametri:

- presiunea aerului	2,5-3,5 atm.;
- durată	60-90 minute;
- temperatură	135-160°C.

### Desprinderea probelor

Desprinderea probelor cauciuc standard/cauciuc standard s-a efectuat după condiționare, după cum urmează:

- 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, separare imediată;
- timp de 168 h la temperatura camerei;
- timp de 72 h la temperatura camerei, 168 h la 70°C, după 24 h cu dinamometrul la o viteză de 100 mm/minut.

În Tabelul 3 se prezintă valorile rezistenței la desprindere în N/mm<sup>2</sup> pentru dispersiile adezive ecologice pe suport cauciuc standard/cauciuc standard.

Table 3: Values of peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions

on standard rubber/standard rubber support

Tabelul 3: Valorile rezistenței la separare în N/mm<sup>2</sup>  
pentru dispersiile adezive ecologice pe suport de cauciuc/cauciuc

No. Nr.crt.	Adhesive Adeziv	Support Suport	Peel resistance in N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344-95, after: Rezistență la separare în N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344-95, după:					
			15min.	24h	72h	72h heat 72h căldură	168h	168h at 70°C 168h la 70°C
1	A0	S/S	0.11	1.8	1.9	1.4	2.6	1.4
2	A1	S/S	0.15	2.8	2.2	2.2	2.0	2.1
3	A2	S/S	0.20	3.0	3.1	2.0	2.2	1.00
4	A3	S/S	0.17	3.7	3.6	2.6	2.7	2.7
5	B1	S/S	0.10	3.1	2.4	2.4	3.4	3.5
6	B2	S/S	0.25	3.5	3.1	3.1	3.1	2.5
7	B3	S/S	0.31	4.0	4.7	3.8	4.1	2.8

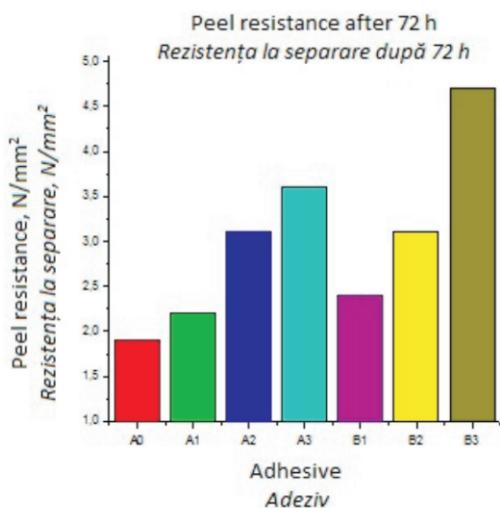
Figure 4. Peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on standard/standard rubber support, after 72 h

Figura 4. Rezistență la separare în N/mm<sup>2</sup>  
pentru dispersiile adezive ecologice  
pe suport de cauciuc/cauciuc, după 72 h

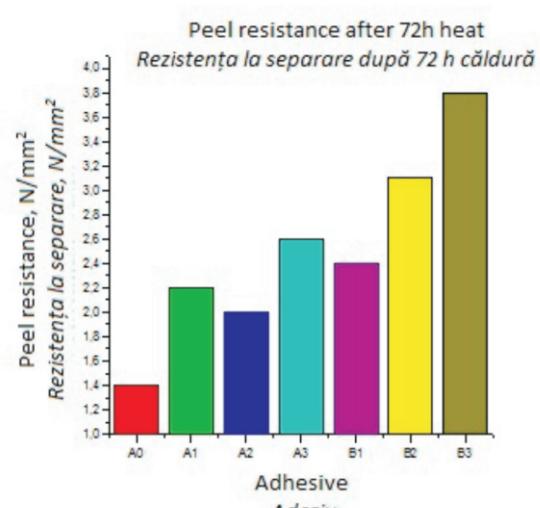
Figure 5. Peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on standard/standard rubber support, after 72h heat

Figura 5. Rezistență la separare în N/mm<sup>2</sup>  
pentru dispersiile adezive ecologice pe suport  
de cauciuc/cauciuc, după 72 h tratament termic

Table 4 presents the values of peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on standard rubber/natural leather support.

Table 4: Values of peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for adhesive dispersions on standard rubber/natural leather support  
Tabelul 4: Valorile rezistenței la separare în N/mm<sup>2</sup> pentru disperziile adezive pe suport de cauciuc/piele naturală

No. Nr.crt.	Adhesive Adeziv	Support Suport	Peel resistance in N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344-95, after: Rezistență la separare în N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344-95, după:					
			15min.	24h	72h	72h heat 72h căldură	168h	168h at 70°C 168h la 70°C
1	A0	standard/natural leather cauciuc standard/piele naturală	0.12	2.8	2.7	2.4	3.8	2.3
2	A1	standard/natural leather cauciuc standard/piele naturală	0.19	2.8	3.2	3.2	3.9	3.3
3	A2	standard/natural leather cauciuc standard/piele naturală	0.20	3.0	3.5	3.0	3.2	2.0
4	A3	standard/natural leather cauciuc standard/piele naturală	0.21	3.7	4.6	3.6	4.7	3.7
5	B1	standard/natural leather cauciuc standard/piele naturală	0.20	3.1	3.4	3.9	4.9	3.9
6	B2	standard/natural leather cauciuc standard/piele naturală	0.25	3.5	3.9	4.1	4.1	2.5
7	B3	standard/natural leather cauciuc standard/piele naturală	0.31	4.0	4.7	3.8	4.9	3.8

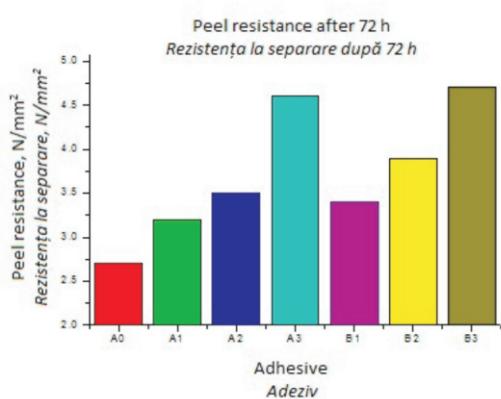


Figure 6. Peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on standard rubber/natural leather support, after 72 h  
Figura 6. Rezistență la separare în N/mm<sup>2</sup> pentru disperziile adezive ecologice pe suport cauciuc/piele naturală, după 72 h

În Tabelul 4 se prezintă valorile rezistenței la desprindere în N/mm<sup>2</sup> pentru disperziile adezive ecologice pe suport de cauciuc standard/piele naturală.

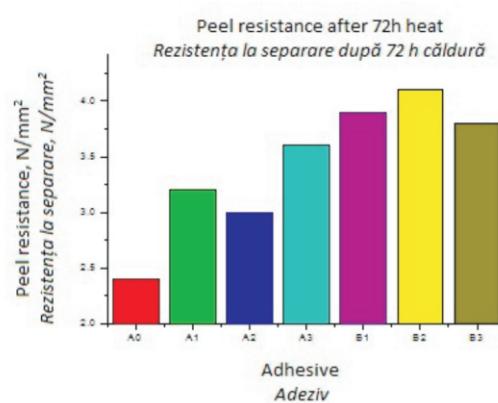


Figure 7. Peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on standard rubber/natural leather support, after 72 h heat  
Figura 7. Rezistență la separare în N/mm<sup>2</sup> pentru disperziile adezive ecologice pe suport cauciuc/piele naturală, după 72 h tratament termic

Table 5 presents values of peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for the two adhesive solutions on the previously presented supports and BTA<sub>5</sub> rubber, joined by heat vulcanization.

Table 5: Values of peel resistance in N/mm<sup>2</sup>  
for the two adhesive solutions on BTA5 rubber natural leather support  
Tabelul 5: Valorile rezistenței la separare în N/mm<sup>2</sup>  
pentru cele două soluții adezive pe suport de cauciuc BTA5/piele naturală

No. Nr.crt.	Adhesive Adeziv	Support Suport	Peel resistance in N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344 -95, after vulcanization in autoclave and 24 h rest Rezistența la separare în N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344-95, după vulcanizare în autoclavă și 24 h odihnă	Support Suport	Peel resistance in N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344 -95, after vulcanization in autoclave and 24 h rest Rezistența la separare în N/mm <sup>2</sup> , SR EN 344-95, după vulcanizare în autoclavă și 24 h odihnă
1	A0	BTA5/BTA	3.4	BTA5/Natural leather BTA5/piele naturală	2.9
2	A1	BTA5/BTA	4.2	BTA5/Natural leather BTA5/piele naturală	3.9
3	A2	BTA5/BTA	5.8	BTA5/Natural leather BTA5/piele naturală	5.4
4	A3	BTA5/BTA	6.5	BTA5/Natural leather BTA5/piele naturală	5.9
5	B1	BTA5/BTA	5.5	BTA5/Natural leather BTA5/piele naturală	5
6	B2	BTA5/BTA	6.7	BTA5/Natural leather BTA5/piele naturală	6.2
7	B3	BTA5/BTA	7.3	BTA5/Natural leather BTA5/piele naturală	6.9

Tabelul 5 prezintă valorile rezistenței la desprindere în N/mm<sup>2</sup> pentru cele două soluții adezive pe suporturile prezentate mai sus și cauciuc BTA<sub>5</sub>, lipite prin vulcanizare la cald.

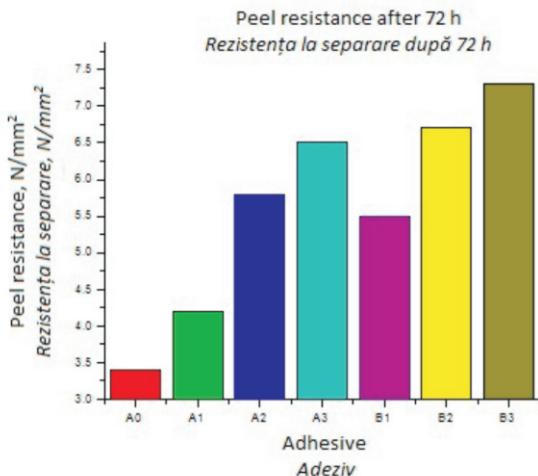


Figure 8. Peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on BT5/BT5 support, after vulcanization in autoclave and 24 h rest  
 Figura 8. Rezistență la separare în N/mm<sup>2</sup> pentru dispersiile adezive ecologice pe suport BT5/BT5, după vulcanizare în autoclavă și 24 h odihnă

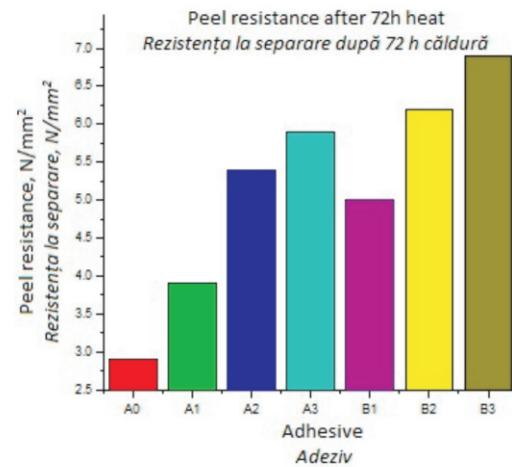


Figure 9. Peel resistance in N/mm<sup>2</sup> for ecologic adhesive dispersions on BT5/natural leather support, after vulcanization in autoclave and 24 h rest  
 Figura 9. Rezistență la separare în N/mm<sup>2</sup> pentru dispersiile adezive ecologice pe suport BT5/piele naturală, după vulcanizare în autoclavă și 24 h odihnă

## CONCLUSIONS

From these data, it can be concluded that aqueous adhesive dispersions based on grafted chloroprene rubber are situated within 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 dispersions made with chloroprene elastomers grafted with methyl methacrylate and through the chemical grafting process (B1, B2, B3 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 processes (A1, A2, A3), substantial increases of

## CONCLUZII

Din datele prezentate se poate concluziona că dispersiile apoase adezive pe bază de cauciuc cloroprenic grefat se situează în limita valorilor impuse de standard, dar la limita inferioară, ajungând la valori mai ridicate în cazul îmbinării la cald în condiții de temperatură și presiune specifice operațiunii de vulcanizare.

Valori mai ridicate au fost obținute în special pentru dispersiile compuse din elastomeri cloroprenici grefați cu metacrilat de metil, utilizând procesul de grefare chimică (soluțiile B1, B2, B3).

Rezistența la separare crește odată cu procentul agentului de grefare.

În cazul adezivilor grefați cu metacrilat de metil prin procesul mecano-chimic (A1, A2, A3), au avut loc creșteri substantiale ale aderenței la temperaturi

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 dispersions 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.

Some environmentally friendly adhesives based on chloroprene rubber grafted with aqueous dispersions, intended to be used in rubber footwear bonding by heat vulcanization, were obtained; they provide the best conditions of temperature and pressure resistance (specific for the vulcanization operation), and peeling strength values in accordance with the usual ones for the rubber footwear.

#### Acknowledgements

This research has been supported by the National Authority for Scientific Research of Romania for programme PNCDI II.

ridicate, ceea ce dovedește că, prin intermediul procesului de grefare, rezistența dispersiilor adezive crește în condiții de temperatură ridicată, ducând la posibilitatea de a fabrica încăltăminte rezistentă la temperaturi înalte.

Valori mari evidente au fost obținute în cazul lipirii probelor prin vulcanizare în autoclavă, ceea ce duce la utilizarea dispersiilor pentru încăltăminte din cauciuc vulcanizat în autoclavă. Acest tip de încăltăminte include: teniși, cizme din cauciuc cu față din material textil, papuci, pantofi cu față din material textil și încăltăminte de protecție pentru aderență.

S-au obținut adezivi ecologici pe bază de cauciuc cloroprenic grefat cu dispersie apoașă, destinați utilizării la lipirea componentelor încăltăminte din cauciuc realizată prin vulcanizare la cald; aceștia oferă cele mai bune condiții de rezistență la temperatură și presiune (parametri specifici operațiunii de vulcanizare), precum și valori ale rezistenței la desprindere conform cu cele standard pentru încăltăminta din cauciuc.

#### Mulțumiri

Această lucrare a fost sprijinită finanțar de către Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică din România prin programul PNCDI II, contract 32-132/2008.

## REFERENCES

1. Fujita, M., Kajiyama, M., Takemura, A., Ono, H., Mizumachi, H., Hayashi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 771.
2. Radhakrishnan, N., Periyakaruppan, P.R., Srinivasan, K.S.V., *J. Adhesion*, **1997**, 61, 27.
3. Xie, C., *J. Adhesion*, **1997**, 64, 1733.
4. EN 1391 "Adhesives for leather and footwear materials. Methods for evaluating the bondability of materials. Minimum requirements and material classification".
5. Pizzi, A., Mittal, R.L., *Handbook of Adhesives Technology*, **1999**.
6. van der Har, C.P.J., van der Does, L., Noordermeer, J.W.M., Bandjes, A., Roseboom, F., Albers, A., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1998**, 51, 176.
7. Kuraray Co Ltd, JP2004346183-A, **2004**.
8. Aicakogyo Co Ltd, JP2004352876-A, **2004**.
9. Milozarek, R., *Rubber W.*, **1999**, 26.
10. Meyer, T.G., *The Rheology Handbook*, 2nd Ed., Vincentz Network, Hanover, **2006**, 16-17, 40-43, 114-169.

11. Baron, A., Rodriguez-Hernandez, J., Ibarboure, E., Derail, C., Papon, E., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2009**, 29, 1-8.
12. Zhang, K., Shen, H., Ahang, X., Lan, R., Chen, H., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2009**, 23, 163-175.