

INFLUENCE OF MONTMORILLONITE NANOPARTICLES ON POLYCHLOROPRENE ADHESIVE PROPERTIES

INFLUENȚA NANOParticulelor de montmorilonit asupra proprietăților adezivilor polichloroprenici

Laurentia ALEXANDRESCU^{1*}, Maria FICAI¹, Luminita Florica ALBU¹, Minodora LECA², Marian MIHUT²

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

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

INFLUENCE OF MONTMORILLONITE NANOPARTICLES ON POLYCHLOROPRENE ADHESIVE PROPERTIES

ABSTRACT. The aim of this study was to investigate the influence of montmorillonite nanoparticles on polychloroprene adhesive properties. This paper deals with obtaining ecologic adhesive nanodispersions based on chloroprene elastomer grafted with functional chemical groups on the chain of the basic elastomer compounded with Na-montmorillonite (Cloisite Na +). The water dispersing of an elastomer with significant crystallization characteristics (which is specific for the elastomers used as adhesives, as chloroprene rubbers) subjected previously to chemical grafting and dispersion by means of fillers (Na-montmorillonite - Cloisite Na +), dispersing and crosslinking agents will be tested. This way a solution of grafted elastomer in methylene chloride is prepared. To the cold solution a water solution of (anionic or non-ionic) surfactant is added under strong stirring provided by an agitator with high shearing rate. The resulting ecological adhesive nanodispersions were characterized using FTIR, SEM, particle size distribution analysis and peeling resistance. The presence of lateral chains in the grafted elastomer and montmorillonite nanoparticles influence its characteristics. Introduction of graftings and dispersion will be accomplished at a nano scale and using a high accuracy technology in chemistry, namely through forming active sites on the basic elastomer macromolecule, on which reactive groups such as methyl methacrylate will lead to an increase in bonding capacity.

KEY WORDS: montmorillonite, chemically grafted, polychloroprene, nanodispersions, adhesives

INFLUENȚA NANOParticulelor de montmorilonit asupra proprietăților adezivilor polichloroprenici

REZUMAT. Scopul acestui studiu a fost de a investiga influența nanoparticulelor de montmorilonit asupra proprietăților adezivilor polichloroprenici. Această lucrare prezintă obținerea unor nanodispersii adezive ecologice pe bază de elastomer cloroprenic grefat cu grupe chimice funcționale pe catena elastomerului de bază compus cu montmorilonit de Na (Cloisite Na +). Se va testa dispersarea unui elastomer cu caracteristici de cristalizare semnificative (specific pentru elastomerii utilizati ca adezivi, precum cauciucurile cloroprenice) în apă, supus în prealabil grefării chimice și apoi dispersiei în prezența unor materiale de umplutură (montmorilonit de Na - Cloisite Na +) și agenți de dispersare și de reticulare. În acest fel se prepară o dispersie de elastomer grefat în clorură de metilen. Se adaugă o soluție apoasă de surfactant (anionic sau neionic) tensioactiv, sub agitare puternică într-un agitator cu rata de forfecare mare. Nanodispersiile adezive ecologice rezultante au fost caracterizate prin FTIR, SEM, analiza distribuției dimensiunii particulelor și rezistența la desprindere. Prezența lanțurilor laterale în elastomerul grefat și a nanoparticulelor de montmorilonit influențează caracteristicile sale. Introducerea grefelor și dispersarea se va realiza la scară nano prin tehnologie de mare precizie în chimie, și anume prin formarea unor puncte active pe macromolecula elastomerului de bază, pe care grupurile reactive, cum ar fi metacrilatul de metil, vor conduce la creșterea adezivității.

CUVINTE CHEIE: montmorilonit, grefare chimică, polichloropren, nanodispersii, adezivi

L'INFLUENCE DES NANOParticules DE MONTMORILLONITE SUR LES PROPRIÉTÉS DES ADHÉSIVES POLYCHLOROPRÈNE

RÉSUMÉ. Le but de cette étude a été d'étudier l'influence des nanoparticules de montmorillonite sur les propriétés des adhésives polychloroprène. Cet article présente l'obtention des nanodispersions adhésives organiques à base d'élastomère chloroprène greffé avec des groupements chimiques fonctionnels sur la chaîne d'élastomère de base combiné avec montmorillonite de Na (Cloisite Na +). On testera la dispersion d'un élastomère aux caractéristiques de cristallisation significantes (spécifique pour les élastomères utilisés comme adhésifs tels que le caoutchouc chloroprène) dans l'eau, soumis précédemment au greffage chimique, puis à la dispersion en présence de charges (montmorillonite de Na - Cloisite Na +) et des agents de dispersion et de réticulation. De cette manière, on prépare une dispersion d'élastomère greffé dans du chlorure de méthylène. On ajoute une solution aqueuse d'agent tensio-actif (anionique ou non ionique), sous agitation vigoureuse dans un agitateur à un taux de cisaillement élevé. Les nanodispersions adhésives organiques résultantes ont été caractérisées par FTIR, MEB, analyse granulométrique et la résistance au détachement. La présence de chaînes latérales dans les élastomères greffés et de nanoparticules de montmorillonite influencent ses qualités. L'introduction des greffes et la dispersion se fera à nano-échelle en employant une technologie de haute précision en chimie, à savoir la formation de points actifs sur la macromolécule d'élastomère de base, sur lequel les groupes réactifs tels que le méthacrylate de méthyle, augmenteront l'adhérence.

MOTS CLÉS: montmorillonite, greffage chimique, polychloroprène, nanodispersions, adhésifs

* Correspondence to: Laura ALEXANDRESCU, INCOTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com

INTRODUCTION

Due to the considerable expansion of the fields it is used in, adhesive production has extended and diversified in the last years. At the same time, adhesives with optimal pre-established properties, both regarding the way they are obtained and the types of blends, have been developed. But aside from the optimal values of the rheological and adherence properties, adhesives must meet other conditions as well: not to be toxic, inflammable and not to pollute the environment. Classical adhesives, based on volatile organic compounds, do not meet these conditions entirely [1, 2].

In 2004, through the Governmental Decree no. 254, the Romanian Government adopted the European Directive to ecologically label clothing and leather articles, which specify the total quantity of volatile organic compounds (VOC) allowed for use during the final assemblage (adhesive bonding) of footwear articles, namely 25 mg VOC/pair for adult footwear and 20 mg VOC/pair for children's footwear. For reasons such as pollution, fire hazard and economical ones, adhesives with aqueous dispersion medium have become more and more used and they are not far from practically replacing adhesives with organic solvents for good, but they need to have comparable properties in order for this to happen [3].

International, environmental protection and legislative pressure to eliminate the use of solvents in the adhesive industry have inspired the search for safer alternatives. In the area of contact adhesives, the waterborne route has proved to be of particular interest. Based on the synergistic effect of polychloroprene, methyl methacrylate and montmorillonite emulsion, a waterborne contact adhesive consisting of polychloroprene (PC), methyl methacrylate (MMA) and montmorillonite (MMT) blend has been developed [4, 5].

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 the dried polymer, often enhanced by resin modification. The classic example is natural rubber [6]. However, natural rubber does not possess the performance expected of modern-day adhesives, and thus alternative elastomers are employed, the most widely used is

INTRODUCERE

Datorită lărgirii considerabile a domeniilor în care sunt utilizati, producția de adezivi s-a extins și s-a diversificat în ultimii ani. Totodată, s-au obținut adezivi cu proprietăți prestabilite optime atât în ceea ce privește obținerea, cât și tipurile de îmbinări. Dar, pe lângă valori optime ale proprietăților reologice și de aderență, adezivii trebuie să îndeplinească și alte condiții: să nu fie toxici, inflamabili și să nu polueze mediul. Adezivii clasici, pe bază de compuși organici volatili, nu intrunesc în totalitate aceste cerințe [1, 2].

În 2004, prin HG nr. 254, Guvernul României a adoptat Directiva Europeană de acordare a etichetei ecologice pentru articolele de încălțăminte și marochinărie, care precizează cantitatea totală de compuși organici volatili (COV) permisă a fi utilizată în timpul asamblării finale (lipire cu adezivi) a articolelor de încălțăminte, respectiv 25 mg COV/pereche la încălțăminta pentru adulți și 20 mg COV/pereche la încălțăminta pentru copii. Din motive de poluare, pericol de incendiu și economice, adezivii cu mediu de dispersie apos au devenit din ce în ce mai utilizati, tinând să înlocuiască practic complet adezivii pe bază de solventi organici, dar aceștia trebuie să prezinte performanțe comparabile [3].

Presunile legislative, la nivel internațional și privind protecția mediului pentru eliminarea utilizării solventilor în industria adezivilor au dus la căutarea unor alternative mai sigure. În domeniul adezivilor de contact, sistemele pe bază de apă au suscitat un interes deosebit. Pe baza efectului de sinergie al policloroprenului, metacrilatului de metil și emulsiei de montmorilonit, s-a dezvoltat un adeziv de contact pe bază de apă constând dintr-un amestec de policloropren (PC), metacrilat de metil (MMA) și montmorillonit (MMT) [4, 5].

Un adeziv de contact este un tip de adeziv uscat la atingere și care aderă instantaneu la contactul cu o suprafață. Un astfel de adeziv se bazează pe caracteristicile auto-adezive ale unui polimer uscat, adesea amplificate prin modificarea rășinii. Exemplul clasic este cauciucul natural [6]. Cu toate acestea, cauciucul natural nu are performanțele așteptate de la adezivii din vremurile moderne și, astfel, se utilizează elastomeri alternativi, dintre care cel mai utilizat este policloroprenul [7, 8]. Adezivul de contact cu

polychloroprene [7, 8]. Polychloroprene based contact adhesive is largely solvent-borne [6, 7], but growing environmental and legislative pressures have inspired the search for safer alternatives [9, 10].

Waterborne contact adhesives offer a safer alternative and polychloroprene (PC) is available for their formulation [11]. Polychloroprene is probably one of the most widely used and versatile polymers ever developed as an adhesive base. Its inherent contactability, flexibility and adhesive ability make it a good choice for formulating waterborne contact adhesives [12, 13]. However, its lack of adhesion to a range of substrates and low initial bond strength must be overcome by formulating with other polymers. Recently the polymer blending route has been investigated based on initial study showing much potential for improvement of product properties [14-16]. Careful choice of polymer type and blend ratio will lead to formulation of a new generation of water based contact adhesives.

Aqueous polymer dispersions can be obtained by three methods: emulsion polymerization, dispersion of water-insoluble polymer solutions dissolved in coupling solvents in the presence of sufficient surfactant amounts or dispersion of concentrated hydrophilic polymer solutions [17].

Natural clays with modified surface are layered silicates used successfully to obtain nano-composite polymeric materials and adhesives due to the properties they impart.

The modified sodium montmorillonite have the following characteristics:

- the chemistry of advanced intercalation, which facilitates the exfoliation of layered structures into individual nanometric layers, which maximizes the interfacial contact;
- the capacity to modify the chemistry of the surface by organic and inorganic ionic exchange reactions.

The possibility of obtaining some adhesives showing higher adhesive characteristics than classical adhesives proper to be used for a variety of supports (natural and synthetic materials), good bonding strength at high temperatures and resistance to humidity, and most importantly, not to be toxic will be investigated. The studies performed by specialists from abroad in the last years have revealed the major

policloropren este dezvoltat în mare măsură pe bază de solvent [6, 7], însă presiunile crescând legislative și cele privind mediul au dus la căutarea unor alternative mai sigure [9, 10].

Adezivii de contact pe bază de apă oferă o alternativă mai sigură, iar policloroprenul (PC) este disponibil pentru dezvoltarea acestora [11]. Policloroprenul este, probabil, unul dintre cei mai utilizați și versatili polimeri dezvoltăți ca bază pentru adeziv. Proprietățile sale inerente de a adera la contact, flexibilitatea și capacitatea de lipire fac din acesta o alegere bună pentru formularea unor adezivi de contact pe bază de apă [12, 13]. Cu toate acestea, lipsa sa de aderență la o gamă largă de substraturi și capacitatea de lipire inițială scăzută se rezolvă prin combinarea cu alți polimeri. Recent, s-a investigat varianta de amestecare cu polimer pe baza studiului inițial care a demonstrat un mare potențial de îmbunătățire a proprietăților produsului [14-16]. Alegerea cu atenție a tipului de polimer și a proporțiilor amestecului va duce la formularea unei noi generații de adezivi de contact pe bază de apă.

Dispersiile apoase de polimeri se pot obține prin trei metode: polimerizare în emulsie, dispersarea soluțiilor polimerilor insolubili în apă dizolvați în solventi de cuplare în prezență de cantități suficiente de surfacanți sau dispersarea soluțiilor concentrate ale polimerilor hidrofili [17].

Argilele naturale cu suprafață modificată sunt silicați stratificați folosiți la obținerea materialelor polimerice nanocompozite și a adezivilor, datorită proprietăților ce le conferă.

Caracteristicile montmorilonitului de sodiu modificat sunt următoarele:

- chimismul intercalării avansate, care facilitează exfolierea structurilor stratificate în straturi individuale nanometrice, exfoliere care maximizează contactul interfacial;
- capacitatea de a modifica chimismul suprafeței prin reacții de schimb ionic cu cationi organici și anorganici.

Se va investiga posibilitatea obținerii unor adezivi care să prezinte caracteristici de aderență superioare celor clasici și să poată fi utilizați pentru o varietate de suporturi (materiale naturale și sintetice), cu aderență bună la temperaturi ridicate și rezistență la umiditate și, cel mai important, să nu fie toxici. Studiile efectuate în ultimii ani de specialiști din străinătate au relevat preocuparea majoră privind obținerea de adezivi cu

concern of obtaining adhesives of low toxicity level. In this context the target is the production and use of new hybrid nano materials, both showing technological advantages and assuring safety conditions for the population, in the industry and environment. Classical adhesives are known to have a high toxicity level because of their high content of volatile organic compounds (VOCs) resulted from the rapid evaporation when used [18-21].

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used: polychloroprene NEOPRENE AD 20, (DuPont) as polymer, methyl methacrylate (Merck, Germany) as monomer, benzoyl peroxide as initiator and dodecylmercaptan as inhibitor (both Sigma-Aldrich Chemie, Germany), thickening agent, montmorillonite – Cloisite Na⁺ 1 (MMT) – natural refined nanoclay used for the rheological control of water dispersions, ZnO and MgO as cross-linking agents and to consume the HCl eliminated during the reaction, a diphenylamine derivative as antioxidant (the last three from Bayer, Germany); polyvinyl alcohol and triethanolamine as dispersion agent and pH stabilizer respectively (Merck, Germany), natural resin colophony (Caroco, Bulgaria) as adherence improver, and Desmodur RE – triphenyl methane triisocyanate 27% in ethyl acetate – as cross-linking agent (Bayer, Germany).

Procedure

The technology of obtaining grafted polychloroprene dispersions involves three steps: chemical grafting of polymer, its dissolving in a convenient solvent and dispersion of concentrated solution in water containing dispersion stabilizers and pH regulators.

NEOPRENE AD 20 was grafted with methyl methacrylate on a laboratory roll with water-cooled cylinders in the presence of components presented in Table 1 and the compounds C1-C6 were obtained.

Two types of polychloroprene composites were prepared: with 2, 4 and 7% montmorillonite reported to polychloroprene, as well as containing 4% montmorillonite, which were subjected to grafting on roller with different amounts of methyl methacrylate.

nivel scăzut de toxicitate. În acest context, obiectivul este producția și utilizarea unor noi materiale nano hibride care să asigure atât avantaje tehnologice, cât și condiții de siguranță pentru populație, în industrie și în mediul înconjurător. Se știe că adezivi clasic au un nivel de toxicitate ridicat, din cauza conținutului lor mare de compuși organici volatili (COV) rezultați din evaporarea rapidă în timpul utilizării [18-21].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

S-au utilizat policloropren NEOPRENE AD 20, (DuPont) ca polimer, metacrilat de metil (Merck, Germania) ca monomer, peroxid de benzoil ca inițiator și dodecilmercaptan ca inhibitor (ambele de la Sigma-Aldrich Chemie, Germania), agent de îngroșare, montmorilonit – Cloisite Na⁺ 1 (MMT) – nanoargilă rafinată naturală utilizată pentru controlul reologic al dispersiilor apoase, ZnO și MgO ca agenți de reticulare și pentru consumul HCl eliminat în timpul reacției, un derivat al difenilaminei ca antioxidant (ultimele trei de la Bayer, Germania); alcool polivinilic și trietanolamină ca agent de dispersie, respectiv stabilizator de pH (Merck, Germania), răsină colofonică naturală (Caroco, Bulgaria), ca agent de îmbunătățire a aderenței, și Desmodur RE – trifenil metan triizocianat 27% în acetat de etil – ca agent de reticulare (Bayer, Germania).

Procedură

Tehnologia de obținere a dispersiilor de policloropren grefat implică trei faze: grefarea chimică a polimerului, dizolvarea acestuia într-un solvent convenabil și dispersarea soluțiilor în apă ce conține agenți de stabilizare a dispersiei și a pH-ului.

S-a grefat NEOPRENE AD 20 cu metacrilat de metil pe un valț de laborator cu cilindri răciți cu apă în prezența componentelor prezentate în Tabelul 1 și s-au obținut compuși C1-C6.

S-au preparat două tipuri de componete policloroprenice: în care s-a adăugat montmorilonit proporțiile 2, 4 și 7% față de policloropren, precum și care conțin 4% montmorilonit care s-au grefat pe valț cu cantități diferite de metacrilat de metil. S-a selectat

The amount of 4% was selected because a higher quantity has as effect the strengthening of mixtures. The producers recommend using 2-5%.

The technology involves three steps: compounding the polychloroprene rubber or the ones grafted with methyl methacrylate with montmorillonite and ingredients specific to adhesive compounds from Table 1, dissolution of products obtained in the same mixture of solvents and dispersion of solutions obtained following the formulation from Table 1.

Compounds in Table 1 were subjected to roller grafting in the same way as polychloroprene ones (C series). Differences occur only for the time zinc oxide and magnesium oxide, styrenated phenol and montmorillonite were introduced, the total time increasing from 10 to 15-20 minutes.

The dissolution was made in a glass flask: the sample was introduced, the solvent mixture added and the stirrer adapted to the reaction vessel. The stirring (300 rpm) was maintained for 1.5-2.0 h, until homogenization was produced. The compounds were swollen for $\frac{1}{2}$ h in the same solvent mixture, introduced into the dissolution container under stirring (400 rpm) until full homogenization (about 30 min), then the 10% poly(vinyl alcohol) aqueous solution, triethanolamine and de-mineralized water were added (Table 2).

procentul de 4% datorită faptului că o cantitate mai mare conduce la rigidizarea amestecului. Producătorii indică introducerea a 2-5%.

Tehnologia implică trei faze: compoundarea elastomerului policloroprenic sau a celor grefați cu metacrilat de metil care conțin montmorilonit și ingredientele specifice compoundurilor pentru adezivi din Tabelul 1, dizolvarea produselor rezultate în același amestec de solvenți și dispersarea soluțiilor obținute urmând rețetele din Tabelul 1.

Compoundurile din Tabelul 1 s-au prelucrat pe valț în același mod ca cele de policloropren grefat pe valț (seria C). Diferențe apar numai pentru timpul de introducere a oxidului de zinc și de magneziu, fenol-stirenatului și montmorilonitului, acesta mărinindu-se de la 10 la 15-20 min.

Dispersarea s-a efectuat într-un balon de sticlă: s-a introdus proba, s-a adăugat amestecul de solvent și s-a adaptat agitatorul la vasul de reacție. S-a efectuat agitarea (300 rpm) timp de 1,5-2,0 h, până la omogenizare. Compoundurile s-au gonflat $\frac{1}{2}$ h în același amestec de solvenți, apoi s-au introdus în vasul de dizolvare sub agitare (400 rpm) până la omogenizare completă (aprox. 30 min), după care s-a adăugat soluția apoasă 10% de poli(alcool vinilic), trietanolamină și apă demineralizată (Tabelul 2).

Table 1: Formulations for obtaining polychloroprene compounds non-grafted and grafted with methyl methacrylate containing montmorillonite (parts by weight)

Tabelul 1: Recepturi pentru obținerea compușilor policloroprenici negrefați și grefați cu metacrilat de metil cu conținut de montmorilonit (părți per masă)

Composite, g/dispersion Compuș, g/dispersie	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Polychloroprene Denka AD 20 <i>Policloropren Denka AD 20</i>	200	200	200	200	200	200
Methyl methacrylate <i>Metacrilat de metil</i>	-	-	-	10	20	30
Na montmorillonite <i>Montmorilonit de Na</i>	4	8	14	8	8	8
Benzoyl peroxide <i>Peroxid de benzoil</i>	-	-	-	1	1	1
Dodecylmercaptan <i>Dodecilmercaptan</i>	-	-	-	2	2	2
MgO	8	8	8	8	8	8
ZnO	10	10	10	10	10	10

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

Composite, g/dispersion <i>Compus, g/dispersie</i>	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Styrenated phenol <i>Fenol stirenat</i>	4	4	4	4	4	4
Total	226	230	236	243	253	263

Table 2: Formulations to prepare dispersions from compounds C1-C6
Tabelul 2: Recepturi pentru prepararea dispersiilor din compușii C1-C6

Composite, g <i>Compus, g</i>	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Compound <i>Compus</i>	47.03	47.87	49.12	50.58	52.63	54.77
Solvents <i>Solvenți</i>	32.97	32.13	30.88	29.42	27.37	25.23
Polyvinyl alcohol, liquid solution 10% <i>Alcool polivinilic, soluție lichidă 10%</i>	50	50	50	50	50	50
Triethanolamine <i>Trietanolamină</i>	15	15	15	15	15	15
De-mineralized water <i>Apă demineralizată</i>	80	80	80	80	80	80
KOH, 10% solution, ml <i>KOH, soluție 10%, ml</i>	1	1	1	1	1	1
Total	226	226	226	226	226	226

The adhesive dispersions obtained were physico-chemically characterized. The results are presented in Table 3.

Dispersiile adezive obținute au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3.

Table 3: Physico-chemical characteristics of adhesive dispersions obtained by grafting on roller in the presence of sodium montmorillonite
Tabelul 3: Caracteristicile fizico-chimice ale dispersiilor adezive obținute prin grefare pe valț în prezența montmorilonitului de sodiu

Characteristic/dispersion <i>Caracteristică/dispersie</i>	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Solid compounds concentration <i>Concentrație compus solid</i>	48.58	52.06	53.64	57.59	58.02	56.14
Free monomer concentration, % <i>Concentrație monomer liber, %</i>	0.00	0.00	0.00	0.10	0.16	0.22
Poly(methyl methacrylate) concentration, % <i>Concentrație polimetacrilat de metil, %</i>	0.00	0.00	0.00	0.10	0.23	0.57
pH	13	13	13	13	13	13
Flowing time through Ford viscosity cup, s <i>Timp de curgere prin cupa de viscozitate Ford, s</i>	18	17	19	20	21	20

Testing Methods

1. FT-IR spectra were recorded using the FT-IR 4200 JASCO, Herschel series, instrument, equipped with ATR having diamond crystal and sapphire head, within the spectrometric range 2000-570 cm⁻¹.

2. Particle size distribution was determined by laser light scattering using the Mastersizer Hydro 2000S Particle Size Analyzer, Malvern Instruments Ltd., equipped with the Malvern soft, which controls the system during the measurements and processes the information based on standard operation procedure (SOP). The three standard points to read the distribution characteristics are D(v, 0.1), D(v, 0.5) and D(v, 0.9), which represent the fractions from the total particle volume having the volume higher than a given value.

3. SEM. Dispersions C1-C6 were transformed into films by evaporating the disperse medium at 105°C. They were cryogenically fractured and their cross sections analyzed by SEM, using an ESEM QUANTA 200 instrument operating in low vacuum, equipped with LFD detector.

4. DSC. DSC analyses were made using the Diamond DSC – Perkin Elmer equipment calibrated with indium (99% purity) both for temperature and energy, in the range (-60)÷140°C, using a heating rate of 5°C/min. The 5-7 mg samples were placed in non-hermetic aluminium crucibles. To ensure a thermal homogeneity, nitrogen was introduced into the cell.

5. The adherence was measured according to SR EN 1392:2006 standard [21], test known as “peeling test at (23±2)°C”. The following supports were used: (a) mixture of standard rubber, hardness 85°ShA; (b) leather; (c) split leather; (d) linen; (e) cotton cloth; (f) synthetic leather. The steps followed were: preparing of support by polishing to increase its roughness when standard/standard samples were joined, application of the adhesive dispersion, drying, joining test samples, conditioning and peeling measurements.

The adhesives were applied by brushing as monolayers on rubber and as bilayers on textiles, split and synthetic leather. The drying was done in separated rooms, equipped with devices for vapor absorption. The open time ranged between 15 min and 1-2 h, depending on the absorptive properties of supports. The drying time was reduced by preheating the supports at 70°C.

Metode de testare

1. Spectrele FT-IR au fost înregistrate cu ajutorul unui instrument FT-IR JASCO 4200, seria Herschel, echipat cu ATR cu cristal de diamant și cap de safir, în intervalul spectrometric 2000-570 cm⁻¹.

2. Distribuția dimensiunilor particulelor s-a determinat prin dispersia luminii laser, folosind analizorul de particule Mastersizer Hydro 2000S, Malvern Instruments Ltd., cu software Malvern, care controlează sistemul în timpul măsurătorilor și prelucrează informațiile pe baza procedurii standard de operare (SOP). Cele trei puncte standard de citire a caracteristicilor de distribuție sunt D(v, 0.1), D(v, 0.5) și D(v, 0.9), care reprezintă fracțuni din volumul total de particule, volumul fiind mai mare decât o valoare dată.

3. SEM. Dispersiile C1-C6 au fost transformate în pelicule prin evaporarea mediului de dispersie la 105°C. Acestea au fost fracturate criogenic, iar secțiunile transversale s-au analizat prin SEM, folosind un instrument ESEM QUANTA 200 ce operează în vid scăzut, dotat cu detector de câmp larg (LFD).

4. DSC. Analizele DSC s-au realizat utilizând aparatul Diamond DSC - Perkin Elmer calibrat cu indiu (puritate 99%), atât pentru temperatură și energie, în intervalul (-60)÷140°C, folosind o viteză de încălzire de 5°C/min. Probele de 5-7 mg au fost plasate în creuzete de aluminiu non-ermetice. Pentru a asigura omogenitatea termică, s-a introdus azot în celulă.

5. Aderența s-a măsurat conform standardului SR EN 1392:2006 [21], cunoscut sub numele de "Testarea rezistenței la desprindere la (23±2)°C". S-au utilizat următoarele suporturi: (a) amestec de cauciuc standard, duritate 85°ShA; (b) piele; (c) șpalț de piele; (d) pânză; (e) bumbac; (f) piele sintetică. S-au efectuat următorii pași: pregătirea suportului prin polizare pentru creșterea rugozității la lipirea probelor standard/standard, aplicarea dispersiei adezive, uscarea, îmbinarea probelor, condiționarea și măsurarea rezistenței la desprindere.

Adezivii s-au aplicat cu o pensulă într-un singur strat pe cauciuc și în două straturi pe textile, șpalț și piele sintetică. Usarea a avut loc în camere separate, dotate cu dispozitive de absorbție a vaporilor. Timpul de deschidere a variat între 15 min și 1-2 h, în funcție de proprietățile absorbante ale suporturilor. Timpul de uscare a fost redus prin preîncălzirea suporturilor la 70°C.

After drying, the supports were joined and pressed down for 30 s at 3.5-4.0 atm, then conditioned according to the European standard EN 1391 [22] (24 and 72 h at the standard temperature of $23\pm2^\circ\text{C}$; samples conditioned for 72 h heated for 3 h at 50°C or 168 h at 70°C to accelerate the aging, but only for St/St joints).

The peeling test was done using a TEBA dynamometer (Timisoara, Romania) after 24 and 72 h for the samples conditioned at room temperature, immediately for those heated at 50°C and after 24 h for those heated at 70°C using a speed of 100 mm/min.

RESULTS AND DISCUSSION

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" [12] was adopted. In addition to assessing the methods for determination of the footwear material bondability, some minimum bonding strength requirements for the materials used in the footwear manufacture based on the results obtained from tests carried out with solvent-based adhesives were established, as well as a classification of such materials used in bonding soles.

According to the SR EN 15307:2007 standard [23] the peeling resistance must be of 3 N/mm for sole-upper bonds and 4 N/mm for working shoes. But the best water-based polychloroprene adhesives, produced by Bayer-Germany or Merquinsa-Spain, have – according to their prospects – a peeling resistance of maximum 2 N/mm. Thus, even such additives are too weak to be used in footwear manufacture.

The natural clays with modified surface are layered silicates used successfully to obtain nanocomposite polymeric materials and adhesives due to the properties they impart.

The grafting reactions had been conducted using polychloroprene in the presence of benzoyl peroxide which, besides initiating the monomer polymerization, is able to produce grafting. The obtained dispersions are stable for 30 to 40 days and can be re-dispersed easily after settling by gentle stirring.

După uscarea suporturilor, acestea s-au lipit și apăsat timp de 30 s la 3,5-4,0 atm, apoi s-au condiționat în conformitate cu standardul european EN 1391 [22] (timp de 24 și 72 h, la temperatura standard de $23\pm2^\circ\text{C}$; probele condiționate timp de 72 de ore s-au încălzit timp de 3 h la 50°C sau timp de 168 h la 70°C pentru a accelera îmbătrânirea, dar numai pentru perechile St/St).

Testarea rezistenței la desprindere s-a realizat cu ajutorul unui dinamometru TEBA (Timișoara, România), după 24 și 72 h pentru probele condiționate la temperatura camerei, imediat pentru cele încălzite la 50°C și după 24 h pentru cele încălzite la 70°C cu o viteză de 100 mm/min.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În anul 2000, s-a adoptat standardul european EN 1391 "Adezivi pentru piele și materiale pentru încăltăminte. Metodă pentru evaluarea capacității de lipire a materialelor. Prescripții minime și clasificarea materialelor" [12]. În plus față de evaluarea metodelor de determinare a capacității de lipire a materialului pentru încăltăminte, s-au stabilit unele cerințe minime de aderență pentru materialele utilizate la fabricarea încăltămintei pe baza rezultatelor obținute în urma testelor efectuate cu adezivi pe bază de solvent, precum și o clasificare a acestor materiale utilizate la lipirea tălpilor.

Conform standardului SR EN 15307:2007 [23], rezistența la desprindere trebuie să fie de 3 N/mm pentru îmbinări talpă-față și de 4 N/mm pentru încăltăminte de lucru. Însă cei mai buni adezivi policloroprenici pe bază de apă, produși de Bayer, Germania sau Merquinsa, Spania, au – conform prospectelor acestora – o rezistență la desprindere de maxim 2 N/mm. Astfel, chiar și acest tip de aditivi este prea slab pentru a fi utilizat la fabricarea încăltămintei.

Argilele naturale cu suprafață modificată sunt silicati stratificați folosiți la obținerea materialelor polimerice nanocompozite și a adezivilor, datorită proprietăților ce le conferă.

Reacțiile de grefare s-au efectuat folosind policloropren în prezența peroxidului de benzoil, care, pe lângă faptul că inițiază polimerizarea monomerului, este capabil de a realiza grefarea. Dispersiile obținute sunt stabile timp de 30 până la 40 de zile și pot fi redisparsate cu ușurință după depunerea prin agitare ușoară.

FT-IR Spectra

FT-IR spectra of the films obtained from NEOPRENE AD 20 and dispersions C1-C6 were recorded within the spectral range 2000-530 cm⁻¹ in which the differences between the non-grafted and grafted polychloroprene can be seen.

The FT-IR spectrum of film obtained from NEOPRENE AD 20, given in Figure 1, shows the fundamental bands of trans-1,4-polychloroprene.

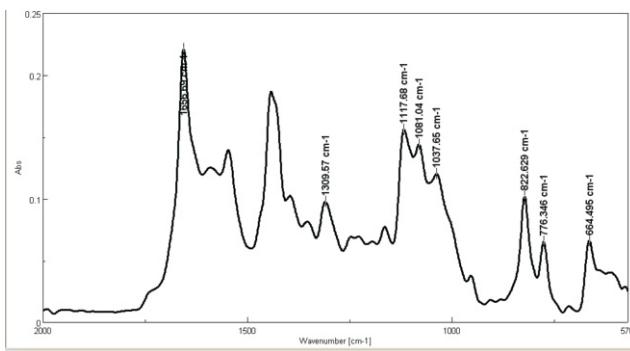


Figure 1. FT-IR spectrum of film obtained from NEOPRENE AD 20D
Figura 1. Spectrul FT-IR al peliculei obținute din NEOPRENE AD 20D

Comparing the spectra of the films obtained from dispersions C1-C6 given in Figure 2a-f with that given by the film resulted from NEOPRENE AD 20 the following differences can be emphasized: on one hand the decreasing of intensity of some bands from the polychloroprene spectrum which depends on the amount of methyl methacrylate introduced (1657 cm⁻¹ – assigned to C=C stretching, 1310 cm⁻¹ – specific to CH₂ wagging, 823 and 777 cm⁻¹ – assigned to CH₂ rocking and 664 cm⁻¹ – assigned to C-C stretching), indicating the decreasing of contribution of the above bonds, and on the other hand the changing of the aspect and broadening of the bands in the region 1150-1015 cm⁻¹. Thus, the bands from 1119 cm⁻¹ (i), 1048 cm⁻¹ (m) and 1038 cm⁻¹ (shoulder) from Figure 1, assigned to C-C stretching in polychloroprene, are practically non-modified when the grafting was done with the minimum amount of monomer (Figure 2d), while in the spectrum of the film given by the dispersion C5 for which the amount is higher (Figure 2e) the intensity of the bands changes, the first one becoming less intense than the second and the shoulder transforms into a weak band.

Spectre FT-IR

Spectrele FT-IR ale peliculelor obținute din NEOPRENE AD 20 și disperziile C1-C6 au fost înregistrate în domeniul spectral 2000-530 cm⁻¹ în care se pot observa diferențele dintre policloroprenul grefat și cel negrefat.

Spectrul FT-IR al peliculei obținute din NEOPRENE AD 20, prezentat în Figura 1, arată benzile fundamentale ale trans-1,4-policloroprenului.

Comparând spectrele peliculelor obținute din disperziile C1-C6 ilustrate în Figura 2a-f cu cel al peliculei rezultate din NEOPRENE AD 20, se pot evidenția următoarele diferențe: pe de o parte, scăderea intensității unor benzi din spectrul policloroprenului, care depinde de cantitatea de metacrilat de metil introdus (1657 cm⁻¹ – atribuit întinderii C=C, 1310 cm⁻¹ – specifică balansării CH₂, 823 și 777 cm⁻¹ – atribuit pendulării CH₂ și 664 cm⁻¹ – atribuit întinderii C-C), indicând reducerea contribuției benzilor de mai sus și, pe de altă parte, modificarea aspectului și largirea benzilor în domeniul 1150-1015 cm⁻¹. Astfel, benzile de la 1119 cm⁻¹ (i), 1048 cm⁻¹ (m) și 1038 cm⁻¹ (umăr) din Figura 1, atribuite întinderii C-C în policloropren, sunt practic nemodificate la realizarea grefării cu o cantitate minimă de monomer (Figura 2d), în timp ce în spectrul peliculei date de disperzia C5, care are o cantitate mai mare (Figura 2e), intensitatea benzilor se modifică, prima devenind mai puțin intensă decât cea de a doua, iar umărul se transformă într-o bandă slabă.

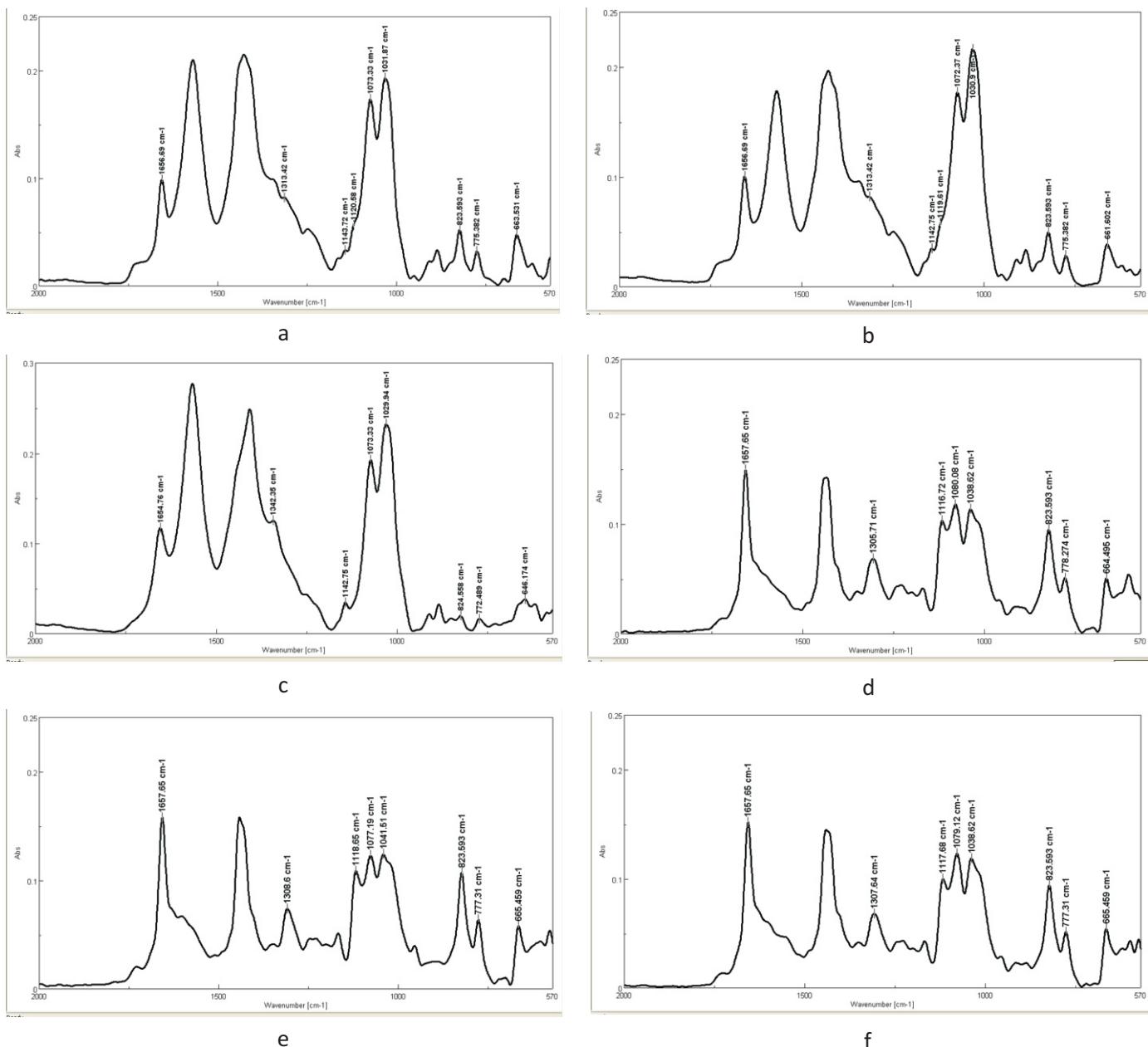


Figure 2. FT-IR spectra of films obtained from dispersions: a – C1; b – C2; c – C3; d – C4; e – C5; f – C6
 Figura 2. Spectrele FT-IR ale peliculelor obținute din dispersiile: a – C1; b – C2; c – C3; d – C4; e – C5; f – C6

At the same time the region containing the bands extends the lower limit, ranging between 1150 and 970 cm^{-1} . For C6, in which the polychloroprene is grafted with the highest amount of methyl methacrylate, the band from the lower wave number increases in intensity and the range of the region remain the same. The broadening of the above region and changing of bands' aspect can be explained by the superposition of

În același timp, regiunea care conține benzile își extinde limita de jos, situându-se în intervalul 1150-970 cm^{-1} . Pentru C6, în care policloroprenul este grefat cu cea mai mare cantitate de metacrilat de metil, banda de la numărul de undă mai mic crește în intensitate, iar domeniul regiunii rămâne la fel. Lărgirea regiunii de mai sus și modificarea aspectul benzilor pot fi explicate prin suprapunerea vibrației de întindere C-C în

the C-C stretching vibration in polychloroprene with the broad peak ranging between 1260 and 1000 cm⁻¹ specific to polymethylmethacrylate, assigned to the C-O (ester bond) stretching. The broadening accompanied by splitting is considered a proof for the grafting of methyl methacrylate onto a polymer backbone.

Particle Size Distribution

Knowing the particle size and particle size distribution is very important, providing information on the stability and viscosity of disperse systems, their optical properties, as well as on the kinetic aspects of emulsion polymerization or preparation of some composite materials. The Malvern instrument used is able to measure a large range of particle size.

The particle size distribution curves for the adhesive dispersions from Table 1 are presented superposed in Figure 3 to facilitate comparison.

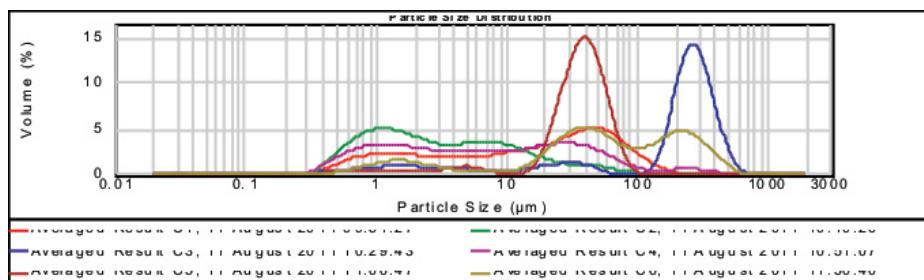


Figure 3. Superposed distribution curves for samples C1-C6
Figura 3. Curbele de distribuție suprapuse pentru probele C1-C6

For the sample containing the lowest amount of montmorillonite, the distribution is bimodal. This is due, in addition to the method of obtaining the dispersion – mechanical dispersion, to the presence of montmorillonite, with particles ranging between 13 and 16 μm.

Increasing the amount of montmorillonite the peaks of fractions with small and medium sizes increases also (it appears as a shoulder at 7-8 μm for sample C1), and the one at larger sizes becomes a shoulder peak. The highest montmorillonite amount used – 7 parts to 100 parts rubber – gives completely different sizes and distribution: peaks at small and medium values disappear practically and very large size particles appear and prevail, ranging from approx. 100 to 700 μm. This is explained by the agglomeration of latex particles produced by the high amount of

policloropren, maximul larg situându-se între 1260 și 1000 cm⁻¹, specific polimetacrilatului de metil, atribuit întinderii C-O (legătura ester). Lărgirea însoțită de scindare este considerată o dovadă a grefării metacrilatului de metil pe o structură polimerică.

Distribuția dimensiunilor particulelor

Cunoașterea dimensiunilor particulelor este foarte importantă, deoarece oferă informații privind stabilitatea și viscozitatea sistemelor de dispersie, proprietățile optice, precum și aspectele cinetice ale polimerizării emulsiei sau obținerii unor materiale compozite. Instrumentul Malvern utilizat are capacitatea de a măsura un domeniu larg de dimensiuni ale particulelor.

Curbele de distribuție a dimensiunii particulelor suprapuse pentru dispersiile adezive din Tabelul 1 sunt prezentate în Figura 3 pentru a facilita comparația.

Proba ce conține cea mai redusă cantitate de montmorilonit prezintă distribuție bimodală. Aceasta se datorează, pe lângă modul de obținere a dispersiei – dispersare mecanică, și prezenței montmorilonitului, care are particule cu dimensiuni cuprinse între 13 și 16 μm.

Creșterea cantității de montmorilonit mărește maximul fracției de la dimensiuni mici și medii (apare ca umăr la 7-8 μm în proba C1), iar cel de la dimensiuni mari devine umăr. Cantitatea cea mai mare de montmorilonit utilizată – 7 părți la 100 părți cauciuc – conduce la dimensiuni și distribuție a dimensiunilor complet diferită: maximele de la valori mici și medii practic dispar, apar și predomină net particulele cu dimensiuni foarte mari, cuprinse între cca. 100 și 700 μm. Aceasta se explică prin aglomerarea particulelor de latex produsă de cantitatea mare de montmorilonit,

montmorillonite, exceeding the recommended one. Grafting with methyl methacrylate was done only for polychloroprene rubber having the composition C2, from which compounds C4-C6 in Table 1 were obtained.

Dispersion C4, with the same amount of montmorillonite as sample C2 and the lowest amount of grafted MMA has a completely different particle size distribution from that presented by C2: particles size range between 0.12 and about 600 µm, prevailing the particles with average diameters of about 1.02 and 12 µm, respectively. The weight of large particles, with average diameters of about 260 µm, is very small. Increasing the amount of MMA, dispersions have different size distribution, very similar in shape, but not in size, to dispersion C3. Thus, most particles range between 15 and 100 µm, the fractions ranging between 0.3 and 1.0 µm and between 2 and 10 µm, being negligible.

Table 4: Standard points for reading distribution characteristics for dispersions C1-C6
Tabelul 4: Puncte standard de citire a caracteristicilor de distribuție pentru dispersiile C1-C6

Sample <i>Proba</i>	D(v, 0.1), µm	D(v, 0.5), µm	D(v, 0.9), µm
C1	1.039	18.351	76.753
C2	0.694	2.703	18.866
C3	4.206	244.891	399.907
C4	0.773	6.892	56.523
C5	20.245	38.204	61.837
C6	2.145	57.269	293.842

The maximum amount of MMA grafted on polychloroprene has as result, again, a broad distribution, close to that of dispersion C4, but the fractions of particles have reversed predominant size: the preponderant fraction is the one with large size, ranging between 10 and 100 µm (peak at about 40 µm), followed by the one between 100 and 700 µm and the peak at ca 240 µm, while the one with the smallest size, between 0.4 and 9 µm, is much lower. The values of standard points for samples C1-C6 are given in Table 4.

It is found that both control chloroprene rubber dispersions containing different amounts of montmorillonite, and those modified by chemical grafting with increasing amounts of MMA have

peste cea indicată. Grefarea cu metacrilat de metil s-a făcut numai pentru probele de cauciuc policloroprenic cu compoziția C2, din care s-au obținut compoundurile C4-C6 din Tabelul 1.

Dispersia C4, cu aceeași cantitate de montmorilonit ca proba C2 și cea mai mică cantitate de metacrilat de metil grefat, are distribuția dimensiunilor particulelor complet diferită de cea prezentată de C2: particulele au dimensiuni cuprinse între 0,12 și cca. 600 µm, ponderea cea mai mare având-o particulele cu diametrele medii de cca. 1,02, respectiv 12 µm. Particulele mari, cu diametrele medii de aproximativ 260 µm, au pondere foarte redusă. Mărirea cantității de MMA conduce la dispersii cu distribuție a dimensiunilor diferită de a celei anterioare, foarte asemănătoare ca formă, dar nu ca dimensiuni cu a dispersiei C3. Astfel, majoritatea particulelor sunt cuprinse între 15 și 100 µm, fracțiile au dimensiunile între 0,3 și 1,0 µm, respectiv între 2 și 10 µm, fiind practic neglijabile.

Cantitatea maximă de metacrilat de metil grefat pe policloropren conduce din nou la o distribuție largă, apropiată de a dispersiei C4, dar cu fracțiile de particule cu dimensiuni predominante inversate: predomină fracția cu dimensiuni mari, cu intervalele cuprinse între 10 și 100 µm (maximul la cca. 40 µm), urmată de cea dintre 100 și 700 µm și maximul la cca. 240 µm, pe când cea cu dimensiunile cele mai mici, între 0,4 și 9 µm, este cu mult mai redusă. Valorile punctelor standard pentru probele C1-C6 sunt prezentate în Tabelul 4.

Se constată că atât dispersiile de cauciuc cloroprenic martor, care conțin cantități diferite de montmorilonit, cât și cele modificate prin grefare chimică, cu cantități crescătoare de MMA, prezintă

polymodal particle size distribution. Analyzing the size distribution for sample C3, containing 7 parts montmorillonite/100 parts rubber, it can be seen that the largest particle population has sizes larger than 200 μm , while populations with sizes smaller than 100 μm are reduced, so that the distribution curve can be practically assimilated with the unimodal type. The same aspect is found for sample C5, which contains 4 parts montmorillonite and 15 parts MMA reported to rubber, except that the largest particle population has sizes smaller than 100 μm .

SEM images of the cross section of the film obtained from dispersions C1-C6 are presented in Figure 4.

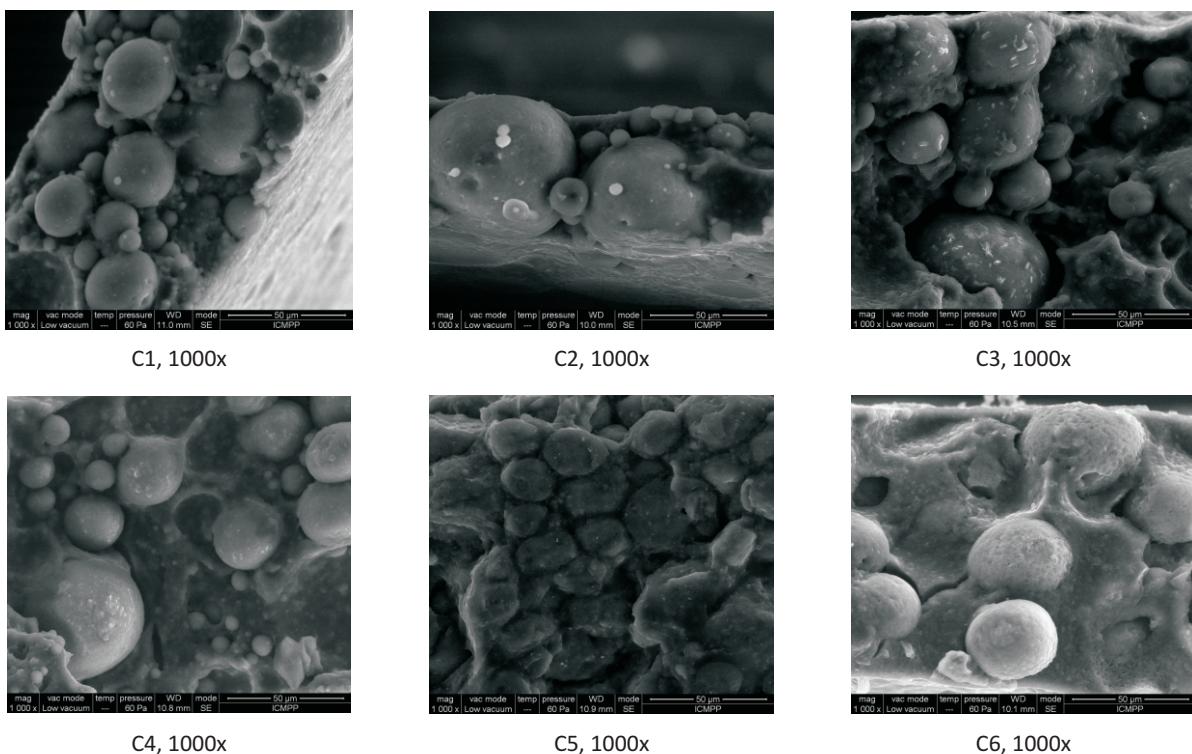


Figure 4. SEM images of cross sections of films obtained from dispersions C1-C6
Figura 4. Imagini SEM cu secțiunile transversale ale peliculelor obținute din dispersiile C1-C6

The samples C1-C3, which contain non-grafted polychloroprene, but have 2, 4, and 7% montmorillonite, respectively, present a globular morphology, consisting of large spherical particles (tens of microns). However, non-structured material can be also observed. Montmorillonite dispersed

distribuții polimodale ale dimensiunilor particulelor. Din analiza distribuției dimensiunilor pentru proba C3, care conține 7 părți montmorilonit la 100 părți cauciuc, se observă că populația cea mai mare de particule prezintă dimensiuni mai mari de 200 μm , în timp ce populațiile cu dimensiuni mai mici de 100 μm sunt reduse, astfel încât curba de distribuție poate fi practic assimilată cu tipul unimodal. Același aspect se constată și pentru proba C5, care conține 4 părți montmorilonit și 15 părți MMA raportate la cauciuc, cu diferența că populația cea mai mare de particule prezintă dimensiuni mai mici de 100 μm .

Imaginiile SEM ale secțiunilor transversale ale peliculelor obținute din dispersiile C1-C6 sunt prezentate în Figura 4.

Probele C1-C3, care conțin cauciuc policloroprenic negrefat, dar au 2, 4, respectiv 7% montmorilonit, prezintă morfologie de tip globular, constituită din particule sferice mari (zeci de microni). Se observă însă și material nestructurat. Atât în particulele sferice, cât și în materialul nestructurat

aggregates are present both in spherical particles and in the unstructured material.

SEM images for the sections of films obtained from C4-C6 dispersions are also presented in Figure 4. Their morphology is also globular, but the spherical particles are more finely dispersed. The particles present an obvious coalescence, resulting in globules of hundreds of microns distributed in a matrix of non-structured material. The spherical particles and the non-structured material contain dispersed aggregates consisting of montmorillonite.

The presence of montmorillonite is also proved by EDX spectra, which present an absorption specific to elements from which the clay is made: Na, Si, Al.

Energy dispersive X-ray spectra allow, based on characteristic emission energies, the identification of elements present into the micro-area examined with secondary electrons. The total number of captured impulses characteristic to an element is proportional to its amount in the area. Thus the existing elements and their concentration are identified. Figure 5 shows the presence of montmorillonite for the C6 sample.

există agregate disperse constituite din montmorilonit.

Imaginiile SEM ale suprafețelor secțiunilor filmelor obținute din dispersiile C4-C6 sunt prezentate tot în Figura 4. Morfologia acestora este tot de tip globular, dar particulele sferice sunt mai fin disperse. Particulele prezintă coalescență evidentă, care dă naștere la globule cu dimensiuni de sute de microni distribuite într-o matrice de material nestructurat. Particulele sferice și materialul nestructurat conțin agregate disperse constituite din montmorilonit.

Prezența montmorilonitului este evidențiată și de spectrele EDX, care prezintă absorție specifică elementelor din care este constituită argila: Na, Si, Al.

Spectrele de raze X disperzive în energie permit, pe baza energiilor emisiilor caracteristice, identificarea elementelor componente din microarea examinată cu electroni secundari. Numărul total al impulsurilor captate caracteristice unui element este proporțional cu cantitatea în care se găsește în zonă. Astfel se identifică elementele existente și concentrația acestora. Figura 5 evidențiază prezența montmorilonitului pentru proba C6.

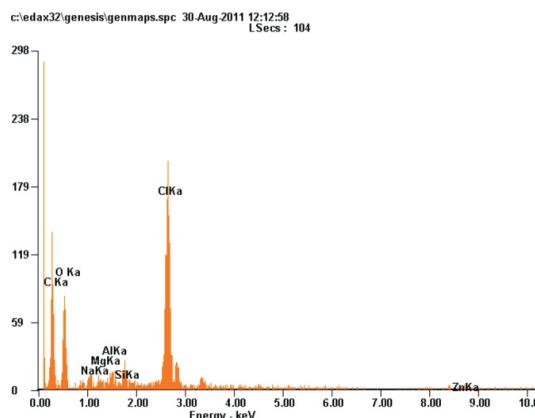


Figure 5. EDX spectrum for C6 sample

Figura 5. Spectrul EDX al probei C6

Bonding Capacities

Bonding capacities were determined for the dispersions C1-C6, as well as for those containing the usual additives to optimize the adherence: colophony resin, cross-linking agent DESMODUR RE and their mixture in equal amounts in the ratios given in the experimental part.

Dispersions C1-C5 containing the resin, cross-linking agent or their mixture contain small amounts of

Capacitatea de lipire

S-a determinat capacitatea de lipire a dispersiilor C1-C6, precum și a celor care conțin aditivi obișnuiți pentru îmbunătățirea aderenței: răsină colofonică, agent de reticulare DESMODUR RE și combinația acestora în cantități egale în proporțiile precizate în partea experimentală.

Dispersiile C1-C5 ce conțin răsina, agentul de reticulare sau combinația acestora conțin cantități mici

VOCs: 2.14% toluene for those containing resin, 3.48% ethyl acetate for the ones that contain triisocyanate and 5.36% toluene and ethyl acetate for those containing the mixture of additives. Compared with the VOCs content of solvent-based adhesives – 75-80% – these amounts are negligible.

The peeling resistances of dispersions from Table 1, as well as of those containing the usual adhesion improver additives of polychloroprene, are presented in Tables 5-10, but only for the amount specified, the other two ratios giving practically the same values.

Table 5: Peeling resistance, N/mm, for C1 dispersion and C1 with additives
Tabelul 5: Rezistență la desprindere, N/mm, pentru dispersia C1 simplă și cu aditivi

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C1 + 5% resin C1 + 5% rășină	1.6	0.4	1.8	1.9	2.0	0.7 (SyLb)
C1 + 5% DESMODUR RE	1.0	0.2	1.8	1.0	0.8	0.5 (SyLb)
C1 + 5% resin + 5% DESMODUR RE C1 + 5% rășină + 5% DESMODUR RE	1.0	0.3	1.3	1.3	1.4	0.3 (SyLb)

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – spalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 6: Peeling resistance, N/mm, for C2 dispersion and C2 with additives
Tabelul 6: Rezistență la desprindere, N/mm, pentru dispersia C2 simplă și cu aditivi

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C2	1.0	0.4	1.6	1.4	2.8	0.9
C2 + 5% resin C2 + 5% rășină	1.2	0.5	2.2	3.5	2.8	1.0
C2 + 5% DESMODUR RE	2.0	0.6	2.5	2.3	2.1	1.7
C2 + 5% resin + 5% DESMODUR RE C2 + 5% rășină + 5% DESMODUR RE	1.7	0.8	2.7	2.5	3.1	1.0

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – spalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 7: Peeling resistance, N/mm, for C3 dispersion and C3 with additives
Tabelul 7: Rezistență la desprindere, N/mm, pentru dispersia C3 simplă și cu aditivi

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C3	1.6	0.3	0.4	1.2	1.6	0.1
C3 + 5% resin C3 + 5% rășină	4.2	0.3	2.5	4.3	3.1	0.8

de COV: 2,14% toluen pentru cele care conțin rășină, 3,48% acetat de etil pentru cele care conțin triizocianat și 5,36% toluen și acetat de etil pentru cele care conțin amestec de aditivi. În comparație cu conținutul de COV al adezivilor pe bază de solvent – 75-80% – aceste cantități sunt neglijabile.

Rezistențele la desprindere ale dispersiilor din Tabelul 1, precum și ale celor care conțin aditivi pentru optimizarea aderenței policloroprenului sunt prezentate în Tabelele 5-10, dar doar pentru cantitatea precizată, celelalte două proporții dând practic aceleași valori.

Table 7: Continued
Tabelul 7: Continuare

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C3 + 5% DESMODUR RE	3.0	0.4	2.3	2.0	1.9	0.9
C3 + 5% resin + 5% DESMODUR RE C3 + 5% răsină + 5% DESMODUR RE	3.9	0.3	1.7	2.7	2.3	0.9

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – șpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 8: Peeling resistance, N/mm, for C4 dispersion and C4 with additives

Tabelul 8: Rezistență la desprindere, N/mm, pentru dispersia C4 simplă și cu aditivi

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C4	3.1	0.2	2.4	1.5	3.8	0.1
C4 + 5% resin C4 + 5% răsină	3.6	0.4	2.2	5.2	3.7	1.4
C4 + 5% DESMODUR RE	2.6	2.0	2.5	2.6	2.7	1.0
C4 + 5% resin + 5% DESMODUR RE C4 + 5% răsină + 5% DESMODUR RE	5.9	0.5	3.4	5.3	5.3	0.3

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – șpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 9: Peeling resistance, N/mm, for C5 dispersion and C5 with additives

Tabelul 9: Rezistență la desprindere, N/mm, pentru dispersia C5 simplă și cu aditivi

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C5	3.3	0.8	2.4	1.5	2.8	0.8
C5 + 5% resin C5 + 5% răsină	3.7	1.4	2.6	5.4	3.9	1.7
C5 + 5% DESMODUR RE	3.6	2.0	2.9	3.6	4.7	2.0
C5 + 5% resin + 5% DESMODUR RE C5 + 5% răsină + 5% DESMODUR RE	5.9	3.5	3.4	5.3	5.3	3.3

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – șpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Table 10: Peeling resistance, N/mm, for C6 dispersion and C6 with additives

Tabelul 10: Rezistență la desprindere, N/mm, pentru dispersia C6 simplă și cu aditivi

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C6	3.1	0.4	2.4	1.9	3.8	0.3
C6 + 5% resin C6 + 5% răsină	3.9	0.9	2.9	4.2	4.7	1.4

Table 10: Continued
Tabelul 10: Continuare

Dispersion/Support Dispersie/Suport	St/St	St/L	St/SL	St/Le	St/C	St/SyL
C6 + 5% DESMODUR RE	3.6	3.0	3.5	3.6	3.7	2.1
C6 + 5% resin + 5% DESMODUR RE C6 + 5% răsină + 5% DESMODUR RE	6.4	4.5	4.4	5.7	5.9	3.3

St – standard rubber; L – leather; SL – split leather; Le – linen; C – cotton; SyL – synthetic leather; SyLb – breaking of SyL
St – cauciuc standard; L – piele; SL – șpalt piele; Le – pânză; C – bumbac; SyL – piele sintetică; SyLb – punctul de rupere al SyL

Dispersions C1-C3 give low peeling resistance values. They are slightly increased by the adherence improving agents, by increasing conditioning time at room temperature, by conditioning at 50°C, but get even higher when conditioning is done at 70°C. The highest values were obtained for sample containing 4 g montmorillonite/100 g rubber in the presence of the mixture of agents when conditioning is done for 168 h at room temperature (2.8 N/mm), or in the absence of additives (1.7 N/mm). The lowest values were obtained for all pairs of substrates when the sample contained 8 g montmorillonite/100 g rubber.

Dispersions C4-C6, containing 4 g montmorillonite/100 g and grafted rubber have higher bonding capacities than those obtained from C2, in which rubber is not grafted, for all types of substrate pairs and for situations where conditioning was done. Thus, for samples grafted using the minimum amount of monomer, none of the resistance values is below 1 N/mm and the maximum value is 5.3 N/mm for the sample containing the mixture of adherence improving agent and for St/St pair conditioned for 168 h at room temperature; for samples grafted with a higher amount, values do not decrease below 1.3 N/mm and the maximum value is 5.9 N/mm, while for the maximum amount of monomer values are not lower than 5.7 N/mm and the maximum value is 3.5 N/mm for St/SL pair conditioned for 24 h at room temperature.

Grafting with methyl methacrylate of the samples having this composition has as result an increase in peeling resistance, which increases with the amount of monomer used.

Dispersiile C1-C3 dă valori mici pentru rezistențele la desprindere. Acestea sunt mărite puțin de agenții de optimizare a aderenței, de mărirea timpului de condiționare la temperatura camerei, de condiționarea și la 50°C, dar sunt mai mari când condiționarea se face și la 70°C. Cele mai mari valori s-au obținut pentru proba cu 4 g montmorilonit/100 g cauciuc în prezența amestecului agenților când condiționarea se face 168 h la temperatura camerei (1,8 N/mm), sau în absența aditivilor (1,7 N/mm). Cele mai mici valori s-au obținut, pentru toate perechile de suporturi, când proba conține 8 g montmorilonit la 100 g cauciuc.

Dispersiile C4-C6, ce conțin 4 g montmorilonit/100 g cauciuc grefat au capacitate de lipire mai mari decât cele obținute din C2, în care cauciucul nu este grefat, pentru toate tipurile de perechi de suporturi și situațiile în care s-a făcut condiționarea. Astfel, pentru probele grefate cu cantitatea minimă de monomer, niciuna dintre rezistențe nu scade sub 1 N/mm, iar valoarea maximă este 2,3 N/mm pentru proba ce conține amestecul de agenți de optimizare a aderenței și pentru perechea St/St condiționată 168 h la temperatura camerei; pentru cele grefate cu cantitatea mai mare, acestea nu scad sub 1,3 N/mm, iar valoarea maximă – 2,5 N/mm, iar pentru cantitatea maximă de monomer valorile nu scad sub 1,5 N/mm și cea maximă este 3,5 N/mm pentru perechea St/SL condiționată 24 h la temperatura camerei.

Grefarea cu metacrilat de metil a probelor cu această compozиie conduce la mărirea rezistenței la desprindere, care crește odată cu cantitatea de monomer utilizată.

CONCLUSIONS

Polychloroprene was modified by chemical grafting with methyl methacrylate in the presence of benzoyl peroxide as initiator and in the presence of montmorillonite. The grafting is supported by the absence of monomer and polymethylmethacrylate from dispersions.

Decreasing of intensity of some bands from the polychloroprene spectrum, as well as the broadening and splitting of the C-C stretching band with increasing of monomer amount due to its superposition with the broad peak of polymethylmethacrylate ranging between 1260 and 1000 cm⁻¹ assigned to C-O (ester) are evidences for grafting.

Increasing of particle size and of the width of their distribution when the amount of monomer increases demonstrate also the producing of grafting, the grafted chains acting as branches that impede the close packing of polychloroprene chains.

SEM images for the samples C1-C3, which contain non-grafted polychloroprene, but that have 2, 4, and 7% montmorillonite, respectively, present a globular morphology, consisting of large spherical particles (tens of microns). However, non-structured material can be also observed. Montmorillonite dispersed aggregates are present both in spherical particles and in the unstructured material. Morphology of C4-C6 dispersions is also globular, but the spherical particles are more finely dispersed. The particles present an obvious coalescence, resulting in globules of hundreds of microns distributed in a matrix of non-structured material. The spherical particles and the non-structured material contain dispersed aggregates consisting of montmorillonite.

Peeling resistance is low for dispersions C1-C3, but it can be increased by the usual polychloroprene adherence enhancers – colophony resin, DESMODUR RE and their mixture, the maximum value being 3.1 N/mm for St/St joint.

Grafting increases the peeling resistance, depending on the amount of monomer and types of substrates jointed. The highest value – 5.9 N/mm – was obtained for the highest amount of monomer and St/St joint, value required for solvent-based adhesives.

CONCLUZII

Policloroprenul a fost modificat prin grefare chimică cu metacrilat de metil în prezența peroxidului de benzoil ca inițiator și în prezența montmorilonitului. Grefarea este susținută de absența monomerului și a polimetacrilatului de metil din dispersii.

Reducerea intensității unor benzi din spectrul policloroprenului, precum și lărgirea și scindarea benzii de întindere C-C la creșterea cantității de monomer datorită suprapunerii acesteia cu maximul larg al polimetacrilatului de metil situat în domeniul 1260-1000 cm⁻¹ atribuit C-O (legătură ester) reprezintă dovezi ale grefării.

Creșterea dimensiunii particulelor și a lățimii distribuției acestora când crește cantitatea de monomer demonstrează, de asemenea, realizarea grefării, lanțurile grefate acționând ca ramuri care împiedică împachetarea strânsă a lanțurilor policloroprenului.

Imaginiile SEM pentru probele C1-C3, care conțin policloropren negrefat, dar au 2, 4, respectiv 7% montmorilonit, prezintă morfologie de tip globular, constituită din particule sferice mari (zeci de microni). Se observă însă și material nestructurat. Atât în particulele sferice, cât și în materialul nestructurat există agregate disperse constituite din montmorilonit. Morfologia disperșiilor C4-C6 este tot de tip globular, dar particulele sferice sunt mai fin disperse. Particulele prezintă coalescență evidentă, care dă naștere la globule cu dimensiuni de sute de microni distribuite într-o matrice de material nestructurat. Particulele sferice și materialul nestructurat conțin agregate disperse constituite din montmorilonit.

Rezistența la desprindere este scăzută pentru disperșiile C1-C3, dar se poate mări prin agenți de optimizare a aderenței – răsină colofonică, DESMODUR RE și combinația acestora, valoarea maximă fiind 3,1 N/mm pentru îmbinarea St/C.

Grefarea mărește rezistența la desprindere, în funcție de cantitatea de monomer și de tipurile de substraturi îmbinate. Cea mai mare valoare – 5,9 N/mm – a fost obținută pentru cea mai mare cantitate de monomer și pentru îmbinarea St/St, valoare impusă pentru adezivii pe bază de solvent.

The colophony resin increases the adherence, the highest value being 4.7 N/mm for St/L and the highest amount of monomer.

The effect of cross-linking agent is lower than that of the resin, but its mixture with resin gives the highest peeling resistances: 5.9 N/mm for St/St and 5.3 for St/Le and St/C, respectively, for the dispersion C6.

The obtained adhesives dispersions, and especially C5 and C6, are very adequate for manufacturing footwear resistant to high temperatures.

The performance of this waterborne contact adhesive was found to be comparable to that of solvent-based contact adhesives.

Acknowledgements

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

Rășina colofonică mărește aderența, cea mai mare valoare fiind 4,7 N/mm pentru St/L și pentru cea mai mare cantitate de monomer.

Efectul agentului de reticulare este mai redus decât cel al rășinii, dar combinația acestuia cu rășina conferă cele mai mari valori ale rezistenței la desprindere: 5,9 N/mm pentru St/St și 5,3 pentru St/L, respectiv, St/C pentru dispersia C6.

Dispersiile adezive obținute, mai ales C5 și C6, sunt adecvate pentru fabricarea încălțămintei rezistente la temperaturi mari.

Performanțele acestor adezivi de contact pe bază de apă sunt comparabile cu cele ale adezivilor de contact pe bază de solvent.

Mulțumiri

Această lucrare de cercetare a fost sprijinită de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică din România, program PNCDI II.

REFERENCES

1. Harshorn, S.R., Structural Adhesives: Chemistry and Technology, Plenum Press, New York, **1986**.
2. Pizzi, A., Mittal, R.L., Handbook of Adhesives Technology, Dekker, **1994**.
3. Fujita, M., Kajiyama, M., Takemura, A., Ono, H., Mizumachi, H., Hayashi, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 70, 771.
4. Schneberger, G.L., Selecting an Adhesive: Why and How in Adhesive Manufacturing, P.O. Nielsen, ed., Dekker, New York, **1983**.
5. Schields, J., Adhesives Handbook, chapter 1, 3rd Ed., Butterworths, London, **1984**.
6. Ferrandiz-Gomez, T., Fernandez-Garcia, J., Orgiles-Barcelo, A.C., Martin-Martinez, J.M., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **1996**, 10, 833.
7. Archer, B., *Int. J. Adhesion Adhesives*, **1998**, 18, 15.
8. Kardan, M., *Rubber Chem. Technol.*, **2001**, 74, 614.
9. Pereira, M. A., Iyer, R., US Patent No 5,476,896, **1995**.
10. Radhakrishnan, N., Periyakaruppan, P.R., Srinivasan, K.S.V., *J. Adhesion*, **1997**, 61, 27.
11. Xie, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 64, 1733.
12. DiStefano, F.V., US Patent No 5,264,467, **1993**.
13. Patel, V., WO200110968-A, **2001**.
14. Robbins, J., *Adhesives & Sealants Industry*, **2003**, 10, 2, 30.
15. Patel, V., Wuerch, D.W., US Patent No 6,086,997, **2000**.
16. Kuraray Co Ltd, JP2004346183-A, **2004**.
17. Chumsamrong, P., Monprasit, O., *J. Sci. Techol.*, **2007**, 14, 3, 269-276.
18. Zhang, K., Huang, C.B., Shen, H.F., Chen, H.Q., *J. Adhesives*, **2012**, 88, 2, 119-133.
19. Aicakogyo Co Ltd, JP2004352876-A, **2004**.

20. Varghese, L.A., Thachil, E.T., *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2004**, 18, 181.
21. Zheleva, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2012**, 12, 3, 201-214.
22. SR EN 1392:2006 "Adhesives for leather and footwear materials - Solvent-based and dispersion adhesives - Testing of bond strength under specified conditions", **2006**.
23. EN 1391 "Adhesives for leather and footwear materials. Methods for evaluating the bondability of materials. Minimum requirements and material classification", **1998**.
24. EN 15307:2007 "Adhesives for leather and footwear materials – Sole-upper bonds – Minimum strength requirements", **2007**.