

INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF MODIFIED POLYCHLOROPRENE ADHESIVE COMPOSITIONS

STUDIUL COMPORTAMENTULUI REOLOGIC AL COMPOZIȚIILOR ADEZIVE POLICLOROPRENICE MODIFICATE

Darina Ivanova ZHELEVA^{*}, Vassil Ivanov SAMICHKOV

University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Textile and Leather, Sofia, Bulgaria, 1756, Kl. Ohridsky blvd. 8, Tel: +359 2 8163 272, e-mail: jelevad@uctm.edu; samichkov@uctm.edu

INVESTIGATION OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF MODIFIED POLYCHLOROPRENE ADHESIVE COMPOSITIONS

ABSTRACT. The paper proposes a new approach to improve the technological properties of polychloroprene adhesives by changing the mixing regime. This approach has contributed not only to improving the rheological and mechanical properties of the adhesives used, but also for a detailed theoretical explanation of the rheological behavior. The purpose of this work is to study the rheological behavior of modified polychloroprene adhesive compositions in dependence of the amount of the modifying agent and the mixing regimes to achieve the optimal process parameters of bonding and prediction of their technological features. Seven types of polychloroprene-based adhesives were used and a modification with phenol formaldehyde resin was applied. Investigations were made on the influence of modifying agent amount, on rubber compounds processing regimes, on reaction conditions, on the rheological behavior of polymer fluids, on the interactions occurring between the rubber and the other components within the adhesive compositions, on the adhesion properties of the polychloroprene adhesives. Data from rheological analysis were compared with the results of microscopic observations and physico-mechanical properties. Using rheological analysis, it was found that the addition of resin to the rubber on the rolls during the mixing process favors the adhesion, leads to better wetting of the substrates and the formation of a strong glue joint. The optimal amount of the resin as an agent improving the compatibility between the oxides associates and the chloroprene rubber and the associates of the rubber itself was determined.

KEY WORDS: chloroprene adhesives, resins, modification, rheology, strength

STUDIUL COMPORTAMENTULUI REOLOGIC AL COMPOZIȚIILOR ADEZIVE POLICLOROPRENICE MODIFICATE

REZUMAT. S-a propus o noua abordare pentru a îmbunătăți proprietățile tehnologice ale adezivilor policloroprenici prin modificarea regimului de amestecare. Aceasta abordare a contribuit nu numai la îmbunătățirea proprietăților reologice și mecanice ale adezivilor utilizate, ci și la o explicație teoretică detaliată a comportamentului reologic. Scopul acestei lucrări este de a studia comportamentul reologic al compozițiilor adezive policloroprenice modificate în funcție de cantitatea de agent de modificare și de regimurile de amestecare pentru a obține parametrii optimi de lipire și pentru predicția caracteristicilor tehnologice ale compozițiilor. S-au utilizat șapte tipuri de adezivi pe baza de policloropren și s-a aplicat o modificare cu rasina fenol-formaldehidică. S-au efectuat investigații privind influența modificării cantității de agent asupra regimurilor de prelucrare a compusilor de cauciuc, asupra condițiilor de reacție, asupra comportamentului reologic al fluidelor polimerice, asupra interacțiunilor care apar între cauciuc și alte componente ale compozițiilor adezive și asupra proprietăților de aderență ale adezivilor policloroprenici. S-a făcut o comparație a datelor din analiza reologică cu rezultatele observațiilor microscopice și proprietățile fizico-mecanice. Folosind analiza reologică, s-a constatat că adăugarea rasinii la cauciuc pe valț în timpul procesului de amestecare favorizează adeziunea, conduce la o mai bună umectare a substraturilor și la formarea unei îmbinări puternice. S-a determinat cantitatea optimă de rasina ca agent pentru îmbunătățirea compatibilității dintre oxizi asociați și cauciuc cloroprenic și asociații cauciucului.

CUVINTE CHEIE: adezivi cloroprenici, rășini, modificare, reologie, rezistență

ÉTUDE DU COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES COMPOSITIONS ADHÉSIVES POLYCHLOROPRÈNE MODIFIÉES

RÉSUMÉ. On a proposé une nouvelle approche pour améliorer les propriétés technologiques des adhésifs polychloroprène en changeant le régime de mélange. Cette approche a contribué non seulement à améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques des adhésifs utilisés, mais également à une explication théorique détaillée du comportement rhéologique. Le but de cet article est d'étudier le comportement rhéologique des compositions adhésives polychloroprène modifiées en fonction de la quantité d'agent de modification et les régimes de mélange pour obtenir les paramètres optimaux du procédé de collage et pour la prédiction de leurs caractéristiques technologiques. Sept types d'adhésifs à base de polychloroprène ont été utilisés et on a appliqué une modification avec résine phénol-formaldéhyde. On a étudié l'influence de la quantité d'agent de modification sur les régimes de traitement des composés de caoutchouc, sur les conditions de réaction, sur le comportement rhéologique des polymères liquides, sur les interactions qui se produisent entre le caoutchouc et les autres composants au sein des compositions adhésives, sur les propriétés d'adhérence des adhésifs polychloroprène. On a fait une comparaison des données de l'analyse rhéologique avec les résultats des observations microscopiques et les propriétés physico-mécaniques. En utilisant l'analyse rhéologique, on a trouvé que l'addition de la résine au caoutchouc sur les rouleaux pendant le processus de mélange favorise l'adhérence, conduit à un meilleur mouillage des substrats et à la formation d'un joint forte. On a déterminé la quantité optimale de la résine comme agent pour améliorer la compatibilité entre les oxydes associés et le caoutchouc de chloroprène et les associés du caoutchouc.

MOTS CLÉS: adhésifs chloroprène, résines, modification, rhéologie, résistance

^{*} Correspondence to: Darina ZHELEVA, University of Chemical Technology and Metallurgy, Department of Textile and Leather, Sofia, Bulgaria, 1756, Kl. Ohridsky blvd. 8, Tel: +359 2 8163 272, e-mail: jelevad@uctm.edu

INTRODUCTION

Polychloroprene adhesives are characterized by high adhesion to many materials due to the polar nature and the crystallization ability of the chloroprene rubber. They provide a flexible adhesive film, an adhesive seam respectively, which is important to footwear undergone multiple bending. The presence of a crystalline phase, their ability to cure with metal oxides, the compatibility of the chloroprene rubber towards resin contributes to improved adhesion properties. Mainly used for gluing, these adhesives, however, are influenced by many factors that sometimes have bad effects on the bond strength [1-5]. To achieve greater stability and strength of the glued seam, different modifications of adhesive compositions are applied [6-21].

Many of these modifications are with resins that affect differently the mechanical and rheological properties of the adhesive compositions. It is particularly important to achieve optimal amounts of the resins used in the adhesive compositions, and its positive effect on the properties of the bonded substrates.

Modifying additives are commonly used for chloroprene based adhesives, i.e. phenol formaldehyde and coumarone-indene resins, improving the adhesion and the viscosity of the adhesive. According to the authors [4] the optimal amount of the aforementioned resins is 20 phr per 100 phr rubber. According to J. Martinez [5, 11], the p-tert-butyl phenol resins are most commonly used as modifiers for polychloroprene based adhesives, which achieve higher adhesion and heat resistance of the adhesive. The recommended amounts of the resin are as follows: from 35 to 50 phr, optimal properties are obtained at 40 phr resin.

For an explanation of the mechanism of the rubber with thermosetting resins, it is necessary to take into account the high reactivity and the poly-functionality of the resins [6]. Various rubber-resin structures on the molecular and over-molecular level are formed. Great influence on the mechanism of reinforcement has the rubber type and the method of mixing [4, 6, 10].

The rheological behavior of the adhesive composition is important, and it is a problem in industrial application of concentrated suspensions,

INTRODUCERE

Adezivii policloroprenici se caracterizează prin aderență mare la multe materiale datorită naturii polare și capacității de cristalizare a cauciucului cloroprenic. Aceștia oferă o peliculă adezivă și o îmbinare flexibilă, ceea ce este important pentru încălțăminte supusă la îndoiri multiple. Prezența fazei cristaline, capacitatea adezivilor de a se vulcaniza cu oxizi metalici și compatibilitatea cauciucului cloroprenic cu rășina contribuie la îmbunătățirea proprietăților de adeziune. Utilizate în principal pentru lipire, acești adezivi sunt însă influențați de mai mulți factori care au uneori efecte negative asupra rezistenței îmbinării [1-5]. Pentru a obține o mai mare stabilitate și rezistență a îmbinării, se aplică diferite modificări ale compozițiilor adezive [6-21].

Multe dintre aceste modificări se efectuează cu rășini care afectează în mod diferit proprietățile mecanice și reologice ale compozițiilor adezive. Este deosebit de important să se obțină cantitățile optime ale rășinilor utilizate în compozițiile adezive și efectul pozitiv al acestora asupra proprietăților substraturilor lipite.

Aditivii de modificare sunt frecvent utilizați pentru adezivii pe bază de cloropren, de exemplu fenol-formaldehida și rășinile cumaron-indenice, îmbunătățind aderența și vâscozitatea adezivului. Potrivit autorilor [4] cantitatea optimă a rășinilor menționate mai sus este de 20 phr la 100 phr cauciuc. Potrivit lui J. Martinez [5, 11], rășinile fenol p-terț-butil sunt cel mai frecvent utilizate ca modificatori pentru adezivi pe bază de policloropren, oferind adezivului aderență și rezistență la căldură mai mari. Cantitățile de rășină recomandate sunt următoarele: 35-50 phr, proprietăți optime obținându-se la 40 phr rășină.

Pentru o explicație a mecanismului de ranforsare a cauciucului cu rășini termoreactive, este necesar să se ia în considerare reactivitatea mare și poli-funcționalitatea rășinilor [6]. Se formează diferite structuri cauciuc-rășină la nivel molecular și supra-molecular. Tipul de cauciuc și metoda de amestecare au o mare influență asupra mecanismului de ranforsare [4, 6, 10].

Comportamentul reologic al compoziției adezive este important și constituie o problemă în aplicațiile industriale ale suspensiilor concentrate, dispersiilor,

dispersions, latex, etc., which exhibit very strong rheological effects, usually related to the microstructure of the composition [2, 22]. The mechanical and rheological properties of polymer compositions are of interest, attributed not only to the various technological issues of adhesion, blending, and lubrication, but they are also interesting from a scientific perspective as a prognosis of the behavior of polymer blends in different conditions of deformation. To ensure the best technological properties, it is necessary that the plasticizers and the additives be added in a larger amount to chloroprene blends. Very often modification of the rheological behavior of such blends is required [21, 23].

It should be taken into account that macromolecules of the chloroprene rubber are rigid or in other words non-flexible and during the flow process they move like "sticks". If, in addition to this effect, there is a presence of filler and other ingredients in the compound, this will result in a supplementary increasing of the effective viscosity. For such materials as chloroprene rubber it is typically the so-called "chemical flow", which passes through different stages of breaking the chemical bonds due to the rupture of the elastomeric chains during the processing [24, 25].

The purpose of this work is to study the rheological behavior of the adhesive compositions based on chloroprene rubber with varying amount of the phenol formaldehyde resin and of rubber compounds processing regimes to achieve optimal process parameters and to predict their technological features.

MATERIALS AND METHODS

Objects of Investigation

1. Polychloroprene solvent based adhesives prepared in laboratory: PHL1, PHL2, PHL3, PHL4, PHL5, PHL6 and PHL7;

2. Varying of the p-tert.phenol-formaldehyde resin amount (Resin 2402), respectively: 0, 16, 30, 40 and 60 phr resin at different mixing regimes.

3. Substrates:

- standard rubber vulcanizates: DURELASTIK compact rubber sheets (based on styrene-butadiene rubber) for production of soles in footwear industry –

latexului etc., care prezintă efecte reologice foarte puternice, de obicei legate de microstructura compoziției [2, 22]. Proprietățile mecanice și reologice ale compozițiilor polimerice prezintă un interes ridicat, nu numai datorită diverselor aspecte tehnologice de adeziune, amestecare și ungere, dar și din punct de vedere științific, pentru prognoza comportamentului amestecurilor polimerice în diferite condiții de deformare. Pentru a asigura cele mai bune proprietăți tehnologice, este necesar ca plastifiantii și aditivii să fie adăugați într-o cantitate mai mare în amestecurile cloroprenice. Foarte adesea este necesară modificarea comportamentului reologic al acestor amestecuri [21, 23].

Ar trebui să se țină seama de faptul că macromoleculele de cauciuc cloroprenic sunt rigide sau cu alte cuvinte, non-flexibile, și în timpul procesului de curgere se mișcă precum „bastoanele”. Dacă, pe lângă acest efect, în compus există șarjă și alte ingrediente, acest lucru va avea ca rezultat o creștere suplimentară a vâscozității efective. Pentru materiale precum cauciucul cloroprenic este vorba, de obicei, de așa-numitul „flux chimic”, care trece prin diferite stadii de rupere a legăturilor chimice datorate ruperii catenelor elastomerice în timpul prelucrării [24, 25].

Scopul acestei lucrări este de a studia comportamentul reologic al compozițiilor adezive pe bază de cauciuc cloroprenic cu cantități variabile de rășină fenol-formaldehidică și regimuri diferite de prelucrare a compușilor de cauciuc pentru a obține parametrii optimi ai procesului și pentru a anticipa caracteristicile tehnologice ale acestora.

MATERIALE ȘI METODE

Materiale utilizate în studiu

1. Adezivi policloroprenici în solvent preparați în laborator: PHL1, PHL2, PHL3, PHL4, PHL5, PHL6 și PHL7;

2. Rășină p-tert fenol-formaldehidică (Resin 2402), în cantități variabile, respectiv: 0, 16, 30, 40 și 60 phr rășină la diferite regimuri de amestecare.

3. Substrat:

- Cauciuc vulcanizat standard: foi de cauciuc compact DURELASTIK (pe bază de cauciuc stiren-butadienic) pentru fabricarea tălpilei din industria

supplied by "Elastik AD" (Bulgaria);
- natural leather: calf nappa leather.

încălțăminte - furnizate de „Elastik AD” (Bulgaria);
- Piele naturală: piele Nappa de vițel.

Ingredients, Formulations and Compounding of Rubber Blends

The quantities of the ingredients used for the rubber compounds are given in Table 1.

Ingrediente, recepturi și compundarea amestecurilor de cauciuc

Cantitățile ingredientelor utilizate pentru compozitele de cauciuc sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Ingredients for rubber compounds
Tabelul 1: Ingrediente pentru compozitele de cauciuc

Adhesive code <i>Cod adeziv</i>	PHL1	PHL2	PHL3	PHL4	PHL5 Mixed resin on the rolls <i>Rășină amestecată pe valț</i>	PHL6 Mixed resin on the rolls <i>Rășină amestecată pe valț</i>	PHL7 Mixed resin on the rolls <i>Rășină amestecată pe valț</i>
Chloroprene rubber CR (Baypren 210) <i>Cauciuc cloroprenic CR (Baypren 210)</i>	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5
MgO	4	4	4	4	4	4	4
p-tert.phenol-formaldehyde resin (Resin 2402) <i>Rășină p-tert fenol-formaldehidică (Resin 2402)</i>	0	16	30	60	16	30	40

Chloroprene rubber (CR) Baypren 210 (LANXESS), characterized by [26]: poly(2-chloro-1,3-butadiene), mercaptan modified; of medium crystallization rate; $\rho=1.23 \text{ g/cm}^3$; TT $\sim 86^\circ\text{C}$; Tg $\sim -40^\circ\text{C}$, Mooney UHL(1+4)100°C=3±4; Mm = 120000.

Zinc oxide (ZnO) (Brüggemann) was used as vulcanizing agent for CR [26]. White, solid, powder with particles size 0.8÷2.0 μm , moisture content < 0.2 %; $\rho=4.9 \text{ g/cm}^3$.

Magnesium oxide (MgO) grade Elastomag 100 (Morton) was used as a scorch retarder in a variety of elastomers and adhesives [26]. White, crystalline powder with particles size > 150 μm ; $\rho=3.2 \text{ g/cm}^3$; pH 10.3; BET surface area 104 - 141 m^2/g .

p-tert.Phenol-formaldehyde resin, grade Resin 2402 (Meyers Chemicals) was used as a tackifying resin for chloroprene base adhesive, improving the heat resistance and adhesive force. It is especially applicable to the adhesive for shoes [26]. It is light yellow to amber transparent lumpish solid; Mm = 500 - 1000; methylol

Cauciuc cloroprenic (CR) Baypren 210 (Lanxess), cu următoarele caracteristici [26]: poli(2-cloro-1,3-butadienă), mercaptan modificat; cu grad mediu de cristalizare; $\rho = 1,23 \text{ g/cm}^3$; TT $\sim 86^\circ\text{C}$; Tg $\sim -40^\circ\text{C}$, Mooney UHL (1+4) 100°C = 3±4; Mm = 120000.

Oxidul de zinc (ZnO) (Brüggemann) a fost utilizat ca agent de vulcanizare pentru CR [26]. Pudră albă, solidă, cu particule de dimensiunea 0,8÷2,0 μm , conținut de umiditate <0,2%; $\rho = 4,9 \text{ g/cm}^3$.

Oxidul de magneziu (MgO), Elastomag 100 (Morton), a fost folosit ca încetinitor de prevulcanizare într-o varietate de elastomeri și adezivi [26]. Pudră albă, cristalină, cu particule de dimensiunea > 150 μm ; $\rho = 3,2 \text{ g/cm}^3$; pH 10,3; suprafață BET 104-141 m^2/g .

Rășina p-tert fenol-formaldehidică, Resin 2402 (Meyers Chemicals), a fost folosită ca rășină pentru mărirea aderenței pentru adezivul pe bază de cloropren, îmbunătățind rezistența la căldură și aderența. Se poate aplica în special la adezivi pentru încălțăminte [26]. Este sub formă solidă transparentă cu formă neregulată, de culoare galben deschis

groups more than 7 %; $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$; softening point 75–85°C.

The compounding of rubber compositions was performed with open laboratory mixing rolls: size L/D 320x360, revolutions of the slower roll 25 min^{-1} and friction 1.27 [1, 27].

Methods for Preparation of the Polychloroprene Adhesives in Laboratory Conditions

Adhesive PHL1 (no resin): For the preparation of adhesive PHL1 was used a rubber compound containing respective amounts of ZnO and MgO (see Table 1), which was dissolved in a mixed solvent in a ratio: acetone: toluene: petrol = 1:1.1:1.3, with concentration of 25%. The solution was stirred in the laboratory mixer at 1500 rpm for 4 hours [1, 27].

Adhesive PHL2: The same rubber compound was used for the preparation of PHL2. Two separate solutions with concentration 25% were prepared: 1) solution of the rubber compound and 2) solution of the 16 g resin in the same solvents. The solution of rubber blend was stirred in the laboratory mixer at 1000 rpm for 30 min. After that the solution of the resin was added and stirring was continued at 1500 rpm for 4 hours.

Adhesive PHL3: For the preparation of PHL3 the same method as for PHL2 was used, but the quantity of the resin was 30 phr.

Adhesive PHL4: For the preparation of PHL4 the same method was used, but the quantity of the resin was 60 phr.

Adhesive PHL5: The resin in an amount of 16 phr was added to the rubber blend during the mixing on the rolls. After that the solution of the rubber blend in presence of the resin was stirred in the mixer at 1500 rpm for 4 hours.

Adhesive PHL6: The same mixing procedure (see PHL5) was used for the preparation of PHL6, but the quantity of the resin was 30 phr.

Adhesive PHL7: The same mixing procedure (see PHL5) was used for the preparation of PHL7, but the resin was 40 phr.

All adhesives were analyzed after preparation [1, 27].

chihlimbar; Mm = 500 - 1000; peste 7% grupări metilol; $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$; punct de înmuiere 75-85°C.

Compoundarea acestor compoziții de cauciuc s-a realizat pe un valț de laborator cu următoarele caracteristici: mărimea L/D 320x360, revoluții ale rolei mai lente de 25 min^{-1} și fricțiunea 1,27 [1, 27].

Metode de preparare a adezivilor policloroprenici în condiții de laborator

Adezivul PHL1 (fără rășină): Pentru prepararea adezivului PHL1 s-a folosit un amestec de cauciuc care conține anumite cantități de ZnO și MgO (vezi Tabelul 1), care a fost dizolvat într-un amestec de solvenți în raport acetonă:toluen:benzină = 1:1,1:1,3, cu concentrație de 25%. Soluția a fost amestecată în agitatorul de laborator, la 1500 rpm timp de 4 ore [1, 27].

Adezivul PHL2: Același compus de cauciuc s-a folosit pentru prepararea adezivului PHL2. S-au preparat două soluții separate cu concentrație de 25%: 1) soluția compusului de cauciuc și 2) soluția de rășină 16 g în aceiași solvenți. S-a agitat soluția amestecului de cauciuc în agitator, la 1000 rpm timp de 30 min. După aceea s-a adăugat soluția de rășină și s-a continuat agitarea la 1500 rpm timp de 4 ore.

Adezivul PHL3: Pentru prepararea adezivului PHL3 s-a utilizat aceeași metodă ca și pentru PHL2, dar cantitatea de rășină a fost de 30 phr.

Adezivul PHL4: Pentru prepararea adezivului PHL4 s-a utilizat aceeași metodă, dar cantitatea de rășină a fost de 60 phr.

Adezivul PHL5: S-a adăugat rășină în cantitate de 16 phr la amestecul de cauciuc în timpul amestecării pe valț. După aceea s-a agitat soluția amestecului de cauciuc în prezența rășinii în agitator, la 1500 rpm timp de 4 ore.

Adezivul PHL6: s-a utilizat aceeași procedură de amestecare (vezi PHL5) pentru prepararea adezivului PHL6, dar cantitatea de rășină a fost de 30 phr.

Adezivul PHL7: s-a utilizat aceeași procedură de amestecare (vezi PHL5) pentru prepararea adezivului PHL7, dar cantitatea de rășină a fost de 40 phr.

Toți adezivii au fost analizați după preparare [1, 27].

Methods for Investigation

Determination of the Viscosity

The rheo-viscometer Höppler was used according Standard BDS EN 12092:2003 (Determination of viscosity). The adhesive was poured into a test tube and at 20°C above it was mounted a glass ball, which was loaded with different weights. The time for passing the ball through the solution in the tube was measured and the dynamic viscosity was calculated using the following formula [27]:

$$\eta = k \cdot p \cdot t \quad (1)$$

η – viscosity [cP]; k – constant of the used tube;

p – shear stress [g/cm^2]; t – time for passage the ball [s].

Optical Microscopy

Optical microscopy is one of physical methods which are applied when studying the structure of polymers [28]. For morphological studies was used polarizing microscope type MIN-9. Diluted adhesive solutions were prepared and were poured on slides and then 2 hours after evaporation of the solvents to form adhesive film. The films were subjected to mechanical impact by metal blade. In the resulting texture repeated measurements with graticule in different areas of its deformation band width (d) and total width of the texture (L) were made. The ratio between the total width of the deformation texture and the deformation band width was represented by coefficient of mechanical crystallization (CMC) of the adhesive. Microscopic images were made at magnification of 70 times.

Determination of Peel Resistance

The bond strength of adhesive was measured by peel resistance tests according to Standard BDS EN 1392:2006 (Test methods for measuring the bond strength under specified conditions). The measurements were performed on dynamometer type SATRA – STM 466. Samples of 150 x 20 mm have been cut from the standard rubber material (Durelastik) with

Metode de studiu

Determinarea vâscozității

S-a utilizat reoviscozimetru Höppler în conformitate cu standardul BDS EN 12092:2003 (Determinarea vâscozității). Adezivul a fost turnat într-o eprubetă și deasupra acesteia, la 20°C, a fost montată o bilă de sticlă, încărcată cu greutateți diferite. S-a măsurat durata trecerii bilei prin soluția din eprubetă și s-a calculat vâscozitatea dinamică folosind următoarea formulă [27]:

$$\eta = k \cdot p \cdot t \quad (1)$$

η – vâscozitatea [cP]; k – constanta eprubetei utilizate;

p – tensiunea de forfecare [g/cm^2]; t – durata trecerii bilei [s].

Microscopie optică

Microscopia optică este una dintre metodele fizice care se aplică atunci când se studiază structura polimerilor [28]. Pentru studiile morfologice s-a folosit microscopul cu polarizare de tip MIN-9. S-au preparat soluțiile adezive diluate și s-au turnat pe lamele; apoi, la 2 ore după evaporarea solvenților s-a format pelicula de adeziv. Peliculele au fost supuse impactului mecanic al lamelor metalice. S-au efectuat măsurători repetate în textura rezultată, cu reticul în diferite zone ale lățimii benzii de deformare (d) și ale lățimii totale (L) a texturii. Raportul dintre lățimea totală a texturii de deformare și lățimea benzii de deformare a fost reprezentat prin coeficientul de cristalizare mecanică (CMC) al adezivului. S-au realizat imagini microscopice la magnitudine 70.

Determinarea rezistenței la desprindere

Aderența compozițiilor adezive a fost măsurată prin teste de rezistență la desprindere conform standardului BDS EN 1392:2006 (Metode de încercare pentru măsurarea rezistenței îmbinării în condiții specificate). Măsurătorile au fost efectuate cu un dinamometru tip SATRA - STM 466. S-au tăiat probe de 150 x 20 mm din materialul de cauciuc standard

2 mm thickness and from leather, respectively. The samples were joined by applying the adhesives in two layers. Drying time for first layer is 10 min and for second layer is 25 min at room temperature. The samples were pressed and then separated on a dynamometer at speed of 100 mm/min after 168 hours. The load (power) causing breaking the bond in each of the zones (the sample is pre-divided into 10 zones in length) was recorded and the peel strength [N/mm] of the investigated samples was calculated [27].

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of the Viscosity of Investigated Adhesives

In order to determine the viscosity of polychloroprene adhesives we used Höppler Reoviscometer. Measurements were performed at the same temperature, respectively 20°C, but under different shear stresses. Rheological characteristics are presented in Table 2.

(Durelastik), cu 2 mm grosime, respectiv din piele. Probele s-au îmbinat prin aplicarea adezivilor în două straturi. Timpul de uscare pentru primul strat este de 10 min, iar pentru al doilea strat este de 25 min la temperatura camerei. Probele au fost presate și apoi separate cu un dinamometru la viteza de 100 mm/min, după 168 de ore. S-a înregistrat sarcina (forța) care cauzează ruperea legăturii în fiecare zonă (proba este pre-împărțită în 10 zone pe lungime) și s-a calculat rezistența la desprindere [N/mm] a probelor studiate [27].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Determinarea vâscozității adezivilor studiați

Pentru a determina vâscozitatea adezivilor policloroprenici s-a folosit reoviscozimetru Höppler. Măsurătorile au fost efectuate la aceeași temperatură, respectiv 20°C, dar la diferite tensiuni de forfecare. Caracteristicile reologice sunt prezentate în Tabelul 2.

Table 2: Viscosity of investigated adhesives in dependence of the shear stress
Tabelul 2: Vâscozitatea adezivilor studiați în funcție de tensiunea de forfecare

Shear stress, [g/cm ²] <i>Tensiunea de forfecare, [g/cm²]</i>	30	50	70	100	130
Viscosity of PHL1, [cP] <i>Vâscozitatea PHL1, [cP]</i>	1912	1695	1590	1416	1361
Viscosity of PHL2, [cP] <i>Vâscozitatea PHL2, [cP]</i>	2496	2080	1893	1770	1496
Viscosity of PHL3, [cP] <i>Vâscozitatea PHL3, [cP]</i>	425	359	341	-	-
Viscosity of PHL4, [cP] <i>Vâscozitatea PHL4, [cP]</i>	319	266	248	-	-
Viscosity of PHL5, [cP] <i>Vâscozitatea PHL5, [cP]</i>	834	758	701	634	587
Viscosity of PHL6, [cP] <i>Vâscozitatea PHL6, [cP]</i>	365	319	310	-	-
Viscosity of PHL7, [cP] <i>Vâscozitatea PHL7, [cP]</i>	165	155	155	-	-

The data from the table show that the majority of the tested solutions exhibit non-Newtonian behavior

Datele din tabel arată că majoritatea soluțiilor testate prezintă un comportament non-newtonian și se

and which is characterized by the phenomenon thixotropy due to the presence of supramolecular structures.

In Figure 1 and 2 the dependences of the viscosity of the adhesive solutions v/s the resin amount are shown. Interestingly, in Figure 1 the presence of maximum at resin amount of 16 phr is observed, i.e. the viscosity of the adhesive PHL2 is significantly higher than the viscosity of PHL1 (without resin) and then a sharp reduction in the viscosity is observed at the PHL3 (the resin amount is 30 phr). The reason for the high viscosity of the adhesive PHL2 is most likely due to the incompatibility between the resin and the rubber.

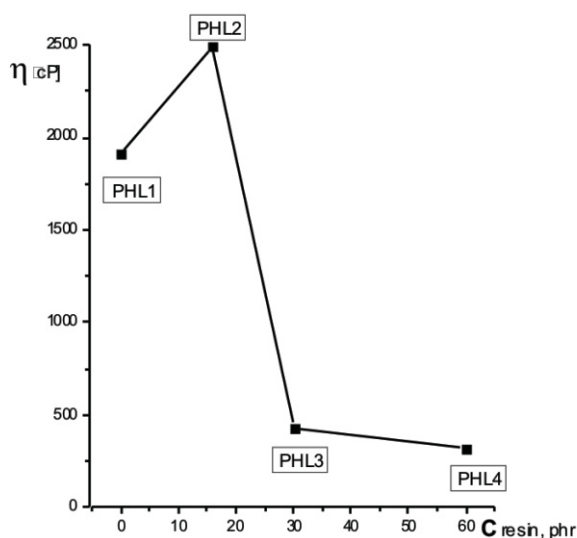


Figure 1. Dependence of viscosity η v/s the resin concentration C for adhesives: PHL1, PHL2, PHL3 and PHL4 at shear stress of 30 g/cm^2

Figura 1. Dependența vâscozității, η , de concentrația rășinii, C , pentru adezivii PHL1, PHL2, PHL3 și PHL4 la tensiunea de forfecare de 30 g/cm^2

The mixing of the rubber with resol and novolak resins during the thermal processing the resin is structured by a complex variety of sized insoluble resin particles [6]. The high reactivity and the poly-functionality of the resins are to be under review. Different rubber-resin structure formation occurs on molecular and overmolecular level. This leads to increasing of the viscosity of the adhesive compositions in the presence of resins. The other reason is the

caracterizează prin fenomenul de tixotropie datorat prezenței unor structuri supramoleculare.

Figurile 1 și 2 prezintă dependența vâscozității soluțiilor adezive de cantitatea de rășină. Este interesant de observat în Figura 1 prezența unui punct maxim la cantitatea de rășină de 16 phr, ceea ce înseamnă că vâscozitatea adezivului PHL2 este semnificativ mai mare decât vâscozitatea adezivului PHL1 (fără rășină), și apoi se observă o reducere considerabilă a vâscozității adezivului PHL3 (cantitatea de rășină este de 30 phr). Vâscozitatea mare a adezivului PHL2 se datorează, cel mai probabil, incompatibilității dintre rășină și cauciuc.

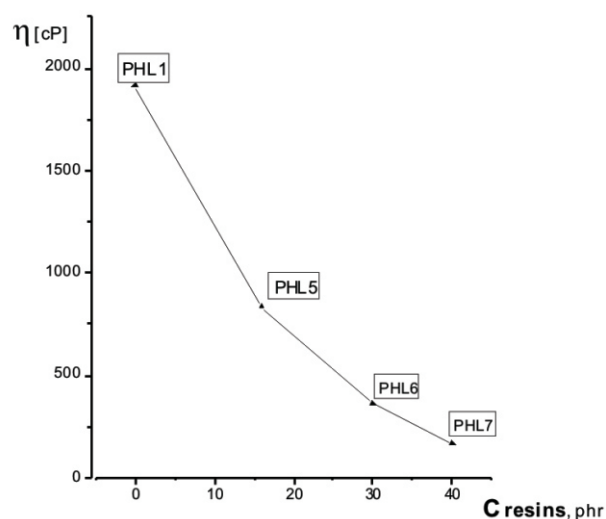


Figure 2. Dependence of viscosity η v/s the resin concentration C for adhesives: PHL1, PHL5, PHL6 and PHL7 at shear stress of 30 g/cm^2

Figura 2. Dependența vâscozității, η , de concentrația rășinii, C , pentru adezivii PHL1, PHL5, PHL6 și PHL7 la tensiunea de forfecare de 30 g/cm^2

Prin amestecarea cauciucului cu rezol și rășini novolak în timpul tratamentului termic rășina este structurată într-o varietate complexă de particule insolubile de rășină de dimensiuni diferite [6]. Se vor evalua reactivitatea ridicată și polifuncționalitatea rășinilor. Formarea unor structuri diferite cauciuc-rășină are loc la nivel molecular și supramolecular. Aceasta conduce la creșterea vâscozității compozițiilor adezive în prezența rășinilor. Un alt motiv este prezența

presence of undispersed ingredients in the rubber matrix, as evidenced by microscopic images of PHL2 (Figure 4). The resin remains on separate domains and it is not well dispersed in the mass of the elastomer.

The high content of overmolecular structures in the chloroprene rubber leads to an abrupt change in the mechanism of flow. Therefore, the flow of chloroprene rubber compound is a sophisticated complex of parallel running physical and chemical processes, where each of them is with a different rate at different temperature [24]. It is due to the polarity of rubber macromolecules and their strong effect of decreasing the flexibility; the "chemical" flow of the rubber, which probably leads to a substantial change in its macromolecules, because of the fact that the macromolecules produced during the flow recombine in the presence of the oxygen and other ingredients in the compound during the processing (i.e. on the mixing rolls); the mixing of the rubber with different ingredients leads to change the viscosity; the physical and chemical interactions occur between the ingredients of the blend and others.

The amount of the resin in the adhesive PHL5 is the same as in PHL2 (16 phr), but it is added during the blending on the mixing rolls (Figure 2). A significant decreasing of the viscosity of the PHL5 in the presence of the modifying agent was observed. The curve from the dependence on Figure 2 there is the reverse course in comparison with Figure 1, but only for the region corresponding to the resin concentration of 16 phr. This peculiarity is due to the fact that the resin enters more fully between the macromolecules of the elastomer at the adhesive PHL5 under the influence of the rubbing action of the mixing machine, and this structure corresponds to a real plasticization [29]. In preparing the adhesives by adding of the resin solution, the resin acts as an intermediary structural plasticizer (i.e. PHL2) which is positioned between the over-molecule structures of the chloroprene rubber. Under the influence of mechanical forces the resin is able to enter between the macromolecules of the rubber during the mixing process on the rolls, playing the role of internal structural plasticizer (PHL5) [7, 30, 31].

According to J. Martin-Martinez [11], p-tert-butyl phenol resins are the most used as modifiers for polychloroprene based adhesives, which achieve higher adhesion and heat resistance of the adhesive.

unor ingrediente nedispersate în matricea de cauciuc, după cum reiese din imaginile microscopice ale adezivului PHL2 (Figura 4). Rășina rămâne în zone distincte și nu este bine dispersată în masa elastomerului.

Conținutul ridicat de structuri supramoleculare în cauciucul cloroprenic conduce la o schimbare bruscă a mecanismului de curgere. Prin urmare, fluxul amestecului de cauciuc cloroprenic este un complex sofisticat de procese fizice și chimice care funcționează în paralel, fiecare dintre ele la o viteză diferită și la temperaturi diferite [24]. Aceasta se datorează polarității macromoleculelor de cauciuc și efectului lor puternic de scădere a flexibilității; fluxul „chimic” al cauciucului, care conduce, probabil, la o schimbare substanțială în macromoleculele sale, din cauza faptului că macromoleculele produse în timpul fluxului se recombina în prezența oxigenului și a altor componente ale compusului în timpul prelucrării (de exemplu pe valț); amestecarea cauciucului cu diferite ingrediente conduce la modificarea vâscozității; interacțiunile fizice și chimice au loc între ingredientele amestecului și celelalte.

Cantitatea de rășină din adezivul PHL5 este aceeași ca în cazul adezivului PHL2 (16 phr), dar este adăugată în timpul amestecării pe valț (Figura 2). S-a observat o scădere semnificativă a vâscozității PHL5 în prezența agentului de modificare. Curba dependenței din Figura 2 are un curs invers în comparație cu cea din Figura 1, dar doar pentru regiunea care corespunde concentrației de rășină de 16 phr. Această particularitate se datorează faptului că rășina pătrunde mai bine între macromoleculele elastomerului în cazul adezivului PHL5 sub influența acțiunii de frecare a mașinii de amestecare, iar această structură corespunde unei plastifieri reale [29]. La prepararea adezivilor prin adăugarea soluției de rășină, rășina acționează ca un plastifiant structural intermediar (adică PHL2) care este poziționat între structurile supramoleculare ale cauciucului cloroprenic. Sub influența unor forțe mecanice, rășina este capabilă să pătrundă între macromoleculele de cauciuc în timpul procesului de amestecare pe valț, cu rol de plastifiant structural intern (PHL5) [7, 30, 31].

Potrivit lui J. Martin-Martinez [11], rășinile fenolice p-terț-butil sunt cele mai folosite ca modificatori în adezivii pe bază de policloropren, care au aderență și rezistență la căldură mai mare. El a

He described the reaction of this type of resin with MgO in solution to obtain an infusible resin which improves heat resistance and reduces thermoplasticity of adhesive mixture. Carried over to our case, we could suggest another possible reason for the sharply observed increase of the viscosity value when adding of small amount of resin (16 phr), i.e. the formation of such a complex compound.

The better dispersion of the resin (due to the mechanical stress of the mixing machine) leads to increase of the contact surface area, and hence the adhesion of the adhesive to the substrate. By increasing the amount of the resin of 16 phr (PHL2) to 30 phr (PHL3) (see Table 2, Figure 1), the viscosity value sharply decreased, i.e. from 2496 to 425 cP, which several orders of magnitude lower. A change in the mechanism of the structure formation in the solution of the rubber and the resin was observed. Most likely due to the resin in a large amount which the role of a dispersing agent and a plasticizer, i.e., increasing the macromolecules mobility and reduce the viscosity of the mixture. As a result of the interaction of the rubber with the surface of the resin particles may be formed upon them a rubber cover, which can lead to increased adhesion properties. When the resins have a high affinity to the surface of the rubber phase, it creates a specific highly organized structure [6]. It was found that the resin in an amount of 30 phr and the mixing conditions favor the chemical interactions between the resin and the rubber on the one hand and with the oxides on the other [9].

The resin added in the largest amount, respectively 60 phr (PHL4) also reduces the viscosity as compared with PHL3. This means that with increasing the amount of the resin more than 16 phr the viscosity of the adhesive composition is decreased as a result of the plasticizing, dispersing and the destructive action of the resin with respect to the crystalline phase of the rubber. Thus, increasing the concentration of the resin makes it difficult for the formation of the overmolecular structures of the elastomer. It was proved that the compatibility between it and the chloroprene rubber is deteriorated with increasing the amount of the resin more than 30 phr. This large amount of the resin deteriorates the properties of the adhesive joint [8,9].

The viscosity of the adhesive PHL5 is several orders of magnitude lower in comparison with PHL2 (see Table 2), because the resin in an amount of 16 phr

descrie reacția acestui tip de rășină cu MgO în soluție pentru a obține un rezinat insolubil care îmbunătățește rezistența la căldură și reduce termoplasticitatea amestecului adeziv. Revenind la cazul nostru, am putea sugera un alt posibil motiv pentru creșterea valorii vâscozității observată brusc atunci când se adaugă cantități mici de rășină (16 phr), și anume formarea unui astfel de compus complex.

Dispersia îmbunătățită a rășinii (ca urmare a stresului mecanic al mașinii de amestecare) duce la creșterea suprafeței de contact, și prin urmare la aderența adezivului pe substrat. Prin creșterea cantității de rășină de la 16 phr (PHL2) la 30 phr (PHL3) (vezi Tabelul 2, Figura 1), valoarea vâscozității a scăzut brusc, și anume de la 2496 la 425 cP, cu câteva ordine de mărime. S-a observat o schimbare în mecanismul de formare a structurii în soluția de cauciuc și rășină. Cel mai probabil se datorează rășinii într-o cantitate mare care are rolul de agent de dispersie și plastifiant, crescând mobilitatea macromoleculilor și reducând vâscozitatea amestecului. În urma interacțiunii cauciucului cu suprafața particulelor de rășină, pe acestea se poate forma un strat de cauciuc, care poate duce la creșterea proprietăților de adeziune. Când rășinile au o afinitate mare pentru suprafața fazei de cauciuc, se creează o structură specifică foarte bine organizată [6]. S-a constatat că rășina într-o cantitate de 30 phr și condițiile de amestecare favorizează interacțiunile chimice dintre rășină și cauciuc, pe de o parte, și cu oxizii, pe de altă parte [9].

Rășina adăugată în cantitatea cea mai mare, respectiv 60 phr (PHL4) reduce, de asemenea, vâscozitatea în comparație cu PHL3. Aceasta înseamnă că, odată cu creșterea cantității de rășină peste 16 phr, vâscozitatea compoziției adezive este redusă ca urmare a plastifierii, dispersării și acțiunii distructive a rășinii în raport cu faza cristalină a cauciucului. Astfel, creșterea concentrației de rășină îngreunează formarea structurilor supramoleculare ale elastomerului. S-a demonstrat că compatibilitatea dintre aceasta și cauciucul cloroprenic scade odată cu creșterea cantității de rășină peste 30 phr. Această cantitate mare de rășină deteriorează proprietățile de îmbinare ale adezivului [8, 9].

Vâscozitatea adezivului PHL5 este cu câteva ordine de mărime mai mică în comparație cu adezivul PHL2 (vezi Tabelul 2), deoarece s-a adăugat rășină într-o

was added to the mixture during processing of the rubber on the rolls. It is not such a significant difference between the values of the viscosity of the PHL3 and PHL6 containing the same amount of resin (30 phr), but with different blending mode. The resin exhibits optimal plasticizing effect at the amount of 30 phr and is not affected by mixing regime that conclusion is not valid for other adhesives.

For adhesive PHL7 at two different stresses the viscosity values are almost identical, which implies the presence of less overmolecular structures and disappearance of the crystalline phase, which is observed by microscopic investigations. In this case, the resin acts as a plasticizer and dispersing agent which facilitates the homogenization process of the compound. This different behavior, most probably, contributes to the better distribution of the resin within the rubber compound. Much of the chloroprene rubber is dissolved in the resin. This is the resulting effect of plasticized elastomer. This, probably, increases the physical bonds between the resin and the rubber. The resin is separated as a second phase.

The alkyl phenol formaldehyde resin, that we used, contains terminal methylol groups, which during the mixing process are grafted to the rubber macromolecules, and thus probably, create chemical bonds [9,32]. The proof is the resulting homogenous solution which does not stratifies into two phases – one for the resin and other for the rubber, while this stratification is observed for other adhesives.

The type of the rubber and the mixing method exercise important influence on the reinforcement mechanism [6]. Most of reinforced rubbers by thermoplastic and thermosetting resins are incompatible and which form a heterogeneous two-phase system. If large amounts of resins introduced in the compositions, which is necessary for the interaction with the rubber on molecular level, a new resin phase is formed within the rubber medium. The essential amount of the resin is in the form of a separate phase (Figure 3).

cantitate de 16 phr la amestec în timpul prelucrării cauciucului pe valț. Nu există o astfel de diferență semnificativă între valorile vâscozității adezivilor PHL3 și PHL6 care conțin aceeași cantitate de rășină (30 phr), dar cu mod de amestecare diferit. Rășina prezintă un efect optim de plastifiere în cantitatea de 30 phr și nu este afectată de regimul de amestecare, această concluzie nefiind valabilă și pentru alți adezivi.

Pentru adezivul PHL7 la două tensiuni diferite, valorile vâscozității sunt aproape identice, ceea ce implică prezența unui număr mai mic de structuri supramoleculare și dispariția fazei cristaline, care se observă prin investigații microscopice. În acest caz, rășina acționează ca plastifiant și agent de dispersie care facilitează procesul de omogenizare a compusului. Acest comportament diferit, cel mai probabil, contribuie la o mai bună distribuție a rășinii în interiorul compusului de cauciuc. O mare parte din cauciucul cloroprenic se dizolvă în rășină. Acesta este efectul care rezultă în urma plasticizării elastomerului. Acest lucru, probabil, crește legăturile fizice între rășină și cauciuc. Rășina este separată ca o a doua fază.

Rășina alchil fenol-formaldehidică folosită conține grupe metilol terminale, care în timpul procesului de amestecare sunt grefate pe macromoleculele cauciucului, și astfel creează, probabil, legături chimice [9, 32]. Dovada este soluția omogenă rezultată care nu se stratifică în două faze - una pentru rășină și cealaltă pentru cauciuc, iar această stratificare se observă și la alți adezivi.

Tipul de cauciuc și metoda de amestecare exercită o influență importantă asupra mecanismului de ranforsare [6]. Majoritatea cauciucurilor ranforsate cu rășini termoplastice și termorigide sunt incompatibile și formează un sistem bifazic eterogen. În cazul în care în compoziții se adaugă cantități mari de rășini, necesare pentru interacțiunea cu cauciucul la nivel molecular, se formează o nouă fază de rășină în mediul de cauciuc. Cantitatea esențială a rășinii este sub forma unei faze separate (Figura 3).

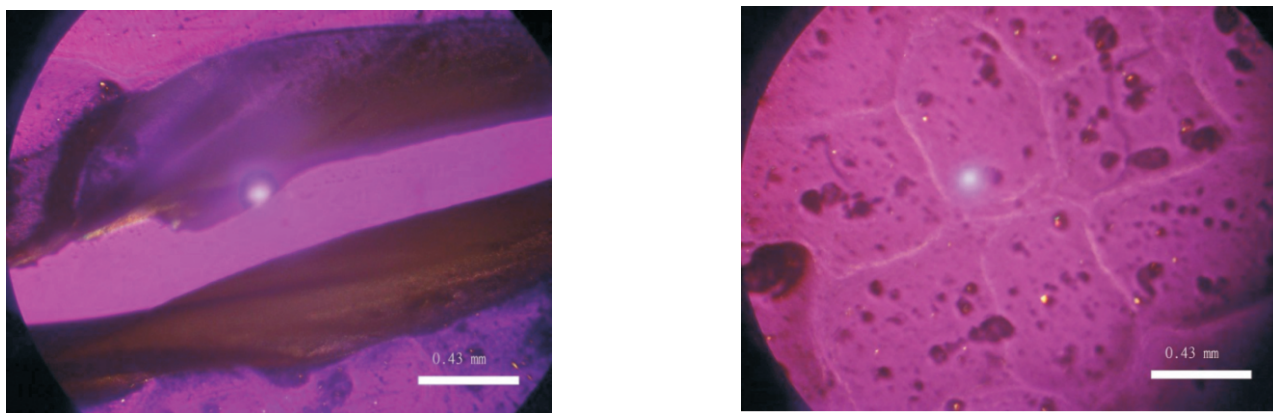


Figure 3. Microscopic observations on the rubber-resin phase in the structure of the adhesive composition PHL4
 Figura 3. Imagini microscopice ale fazei cauciuc-rășină în structura compoziției adezive PHL4

By rheological investigations of the adhesive compositions with varying the resin amounts it can be concluded that the optimal amount of resin, is 30 phr, which is confirmed by microscopic and physico-mechanical tests. The resin in an amount different from 30 phr is influenced by mixing regime, for example at PHL2 and PHL5. In these cases the preliminary mixing of the resin with the rubber on the rolls is preferable.

The viscosity of the adhesive composition is extremely important for high adhesive bond strength and the wetting of the substrate by the adhesive. The high values of the viscosity, for example at PHL2, do not favor the good adhesion properties and adhesive is applied difficulty on the surface of the substrate. With PHL4 and PHL7 the viscosity was too low, the adhesive well wetted substrate, but the adhesion properties are deteriorated due to stratification of the adhesive solution and the absence on a crystalline phase in the rubber matrix. For the technological processes, is extremely important to know the optimal process parameters in order to facilitate the processing and exploitation of the products. Therefore, we can recommend the optimum amount of the resin at 30 phr for such adhesive compositions.

Results of Microscopic Investigations

Using optical microscopy the crystallization process of CR-building seven different adhesives were studied [28]. Applying that method an attempt was made to explain the results obtained for bonding various substrates with the investigated adhesives, and to explain the processes occurring in the formation of adhesive joint.

Prin studiile reologice ale compozițiilor adezive cu diferite cantități de rășină se poate concluziona că valoarea optimă a cantității de rășină este de 30 phr, fapt confirmat prin teste microscopice și fizico-mecanice. Rășina într-o cantitate diferită de 30 phr este influențată de regimul de amestecare, de exemplu la PHL2 și PHL5. În aceste cazuri este de preferat amestecarea preliminară a rășinii cu cauciuc pe valț.

Vâscozitatea compoziției adezive este extrem de importantă pentru o bună rezistență a îmbinării și pentru umețirea substratului cu adeziv. Valorile ridicate ale vâscozității, de exemplu la PHL2, nu favorizează proprietățile bune de aderență și adezivul este aplicat cu dificultate pe suprafața substratului. La PHL4 și PHL7 vâscozitatea a fost prea mică, adezivul a umezit bine substratul, dar proprietățile de aderență au fost slabe din cauza stratificării soluției adezive și absenței fazei cristaline în matricea de cauciuc. Pentru procesele tehnologice, este extrem de important să se cunoască parametrii optimi ai procesului, pentru a facilita prelucrarea și exploatarea produselor. Prin urmare, se poate recomanda cantitatea optimă de rășină la 30 phr pentru astfel de compoziții adezive.

Rezultatele studiilor microscopice

Procesul de cristalizare pentru obținerea a șapte adezivi diferiți pe bază de CR a fost studiat folosind microscopia optică [28]. Prin aplicarea acestei metode, s-a încercat explicarea rezultatelor obținute pentru lipirea diferitelor substraturi cu adezivii studiați, precum și explicarea proceselor care au loc la formarea îmbinării.

The best crystallizing ability was observed in the adhesive film PHL1, in the absence of the resin in the composition. Adding resin and increasing its concentration within the adhesive compositions, a decrease of the orientation ability of the rubber was observed.

At PHL2 and PHL5 (Figures 4 and 5) can be seen well expressed fibrils, at PHL5 all components were well dispersed in the elastomer in contrast to PHL2. Therefore, the resin amount 16 phr does not effect on the crystallization, but it influences the viscosity.

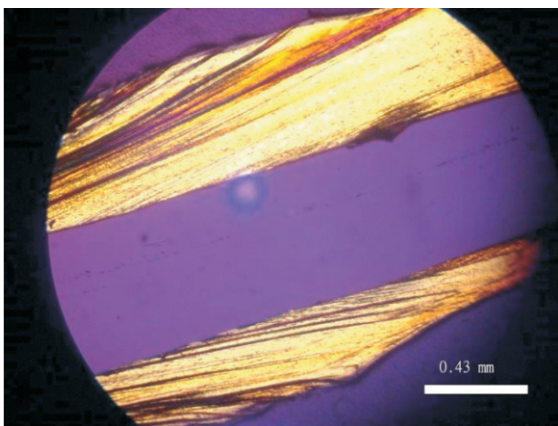


Figure 4. Micrographs of adhesive PHL2
Figura 4. Micrografia adezivului PHL2

Cea mai bună capacitate de cristalizare a fost observată la pelicula adezivă PHL1, în absența rășinii în compoziție. La adăugarea rășinii și creșterea concentrației acesteia în compozițiile adezive a fost observată o scădere a capacității de orientare a cauciucului.

La PHL2 și PHL5 (Figurile 4 și 5) se pot vedea fibrile bine definite; la PHL5 toate componentele au fost bine dispersate în elastomer, spre deosebire de PHL2. Prin urmare, cantitatea de rășină de 16 phr nu afectează cristalizarea, dar influențează vâscozitatea.

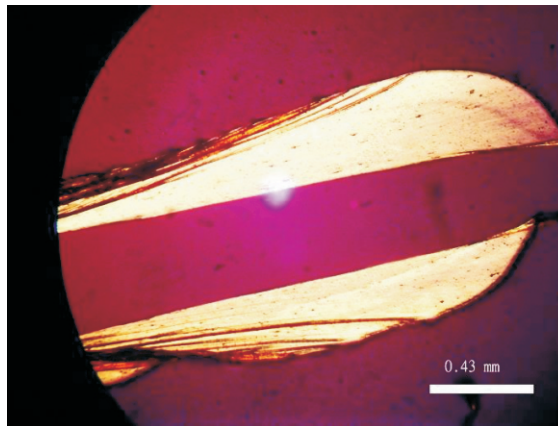


Figure 5. Micrographs of PHL5
Figura 5. Micrografia adezivului PHL5

As it can be seen in Figures 6 and 7 there are less expressed fibrils at the adhesive film of PHL3 in contrast to the PHL6 (the same resin amount but different mixing regime).

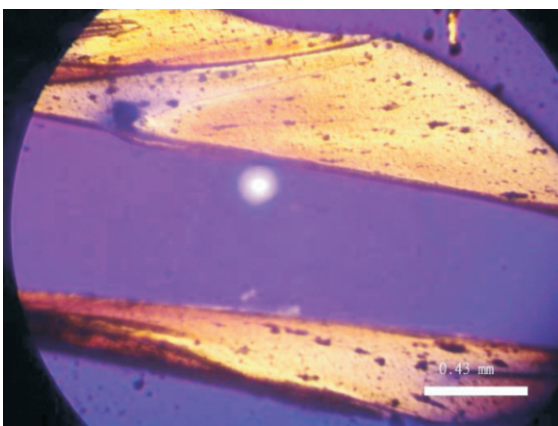


Figure 6. Micrographs of adhesive PHL3
Figura 6. Micrografia adezivului PHL3

După cum se poate observa în Figurile 6 și 7, fibrilele din pelicula adezivă PHL3 sunt mai slab definite, în comparație cu pelicula adezivă PHL6 (aceeași cantitate de rășină, dar regim de amestecare diferit).

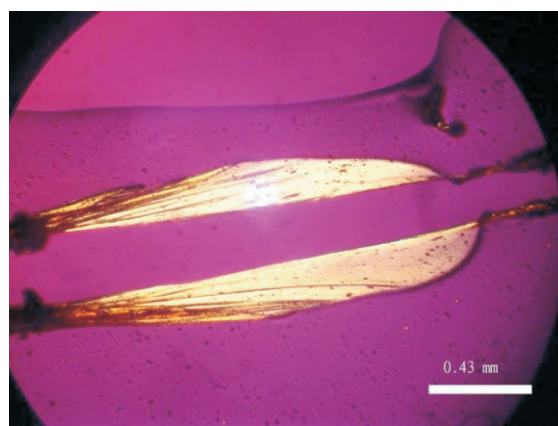


Figure 7. Micrographs of PHL6
Figura 7. Micrografia adezivului PHL6

With PHL3 components are not well dispersed in the rubber matrix, while with the PHL6 there is a better dispersion of the ingredients. The reason is the role of the resin as a dispersing agent and plasticizer on the components in the rubber compound depending on the mixing regime.

The resin in an amount of more than 30 phr destroys completely the crystalline phase of the rubber and the sample behaves as amorphous and the resin is allocated as a second phase (Figure 3).

Results of Determining Peel Strength

The reported results of the final bond strength from repeated measurements on the dynamometer are shown in Figure 8.

The polychloroprene adhesive is appropriate for bonding mainly the upper to sole details. To clarify the reasons for the formation of a weaker or stronger adhesive bond between substrates, physico-mechanical tests of the prepared by us seven chloroprene based adhesives have been carried out with varying the amount of the resin and the mixing regime of the resin with the rubber.

The bonding strength value for the adhesive PHL1 (without resin) is high but irregular bonding in length of the sample was observed. Adding the resin leads to decrease the values for PHL2. For the adhesives: PHL3, PHL5 and PHL6, the resin favors increased adhesion properties, while with PHL2, PHL4 and PHL7, the opposite is observed - a decrease in the bond strength in the presence of resin. The adhesive PHL2 was applied on the samples too difficult due to its heterogeneity. At PHL6 the value of bond strength is highest due to optimal viscosity, good wetting capability and the homogeneous distribution of the components.

These data strongly support the data from the rheological tests and the microscopic studies concerning the optimal amount of the phenol formaldehyde resin and its mixing regime.

La PHL3, componentele nu sunt bine dispersate în matricea de cauciuc, în timp ce la PHL6 există o mai bună dispersie a ingredientelor. Motivul este rolul rășinii ca agent de dispersie și plastifiant asupra componentelor din compusul de cauciuc, în funcție de regimul de amestecare.

Rășina într-o cantitate mai mare de 30 phr distruge complet faza cristalină a cauciucului, proba este amorfă și rășina constituie o a doua fază (Figura 3).

Rezultatele determinării rezistenței la desprindere

Rezultatele raportate în urma măsurărilor repetate ale rezistenței îmbinării finale efectuate cu dinamometrul sunt prezentate în Figura 8.

Adezivul policloroprenic este adecvat în special pentru lipirea feței de talpă. Pentru a clarifica motivele pentru formarea unei îmbinări mai slabe sau mai puternice între substraturi, s-au efectuat teste fizico-mecanice ale celor șapte adezivi pe bază de cloropren preparați cu diferite cantități de rășină și regimuri diferite de amestecare a rășinii cu cauciuc.

Valoarea aderenței pentru adezivul PHL1 (fără rășină) este mare, dar s-a observat o îmbinare neregulată pe lungimea probei. Adăugarea rășinii conduce la scăderea valorilor pentru PHL2. Pentru adezivii PHL3, PHL5 și PHL6, rășina favorizează creșterea proprietăților de aderență, în timp ce la PHL2, PHL4 și PHL7, se observă opusul - o scădere a rezistenței îmbinării în prezența rășinii. Adezivul PHL2 a fost aplicat cu mare dificultate pe probe, datorită eterogenității sale. La PHL6 valoarea rezistenței îmbinării este cea mai mare datorită vâscozității optime, capacității bune de umezire și distribuției omogene a componentelor.

Aceste date susțin cu tărie datele obținute în urma testelor reologice și studiilor microscopice privind cantitatea optimă de rășină fenol-formaldehidică și regimul de amestecare.

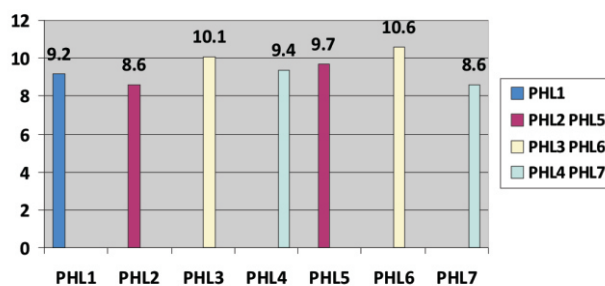


Figure 8. Peel resistance for bonding substrates with investigated adhesives
 Figura 8. Rezistența la desprindere pentru substraturile lipite cu adezivii studiați

CONCLUSIONS

Investigations were made on the influence of the preparation methods and the concentration of the alkyl phenol formaldehyde resin in adhesive compositions based on chloroprene rubber on the properties.

A new approach was proposed to improve the technological properties of polychloroprene adhesives by changing the mixing regime. This approach has contributed not only to improve the rheological and mechanical properties of the adhesives used, and also for a detailed theoretical explanation of the rheological behavior.

By rheological studies, the flow regimes can be established and it is possible to predict the properties of the adhesive composition of given recipe, which is extremely important for the technological processes.

The plasticizing and dispersing influence of the resin was proved. It is in definite amounts when added to the rubber compound on the rolls, is to obtain adhesives of high quality. It was found that the optimal amount of the resin at 30 phr and the method of mixing, favors the good adhesion properties.

REFERENCES

1. Kardashov, D., Synthetic adhesives (in Russian), Chemistry Ed., Moscow, **1976**, 273.
2. Zaharov, N., Chloroprene rubber and vulcanizates based on chloroprene rubber (in Russian), Chemistry Ed., Moscow, **1978**, 119.
3. Gvozdev, U., Chemical Technology of Leather Goods (in Russian), Moscow, ISBN 5-7695-3331-5, **2006**.
4. Prohorov, V., Maltcev, I., Kovalenko, E., Improvement the bonding technology of the leather products (in Russian), **2002**, 21.

CONCLUZII

S-a studiat influența metodelor de preparare și concentrația rășinii alchil fenol-formaldehidică în compoziții adezive pe bază de cauciuc cloroprenic asupra proprietăților acestora.

S-a propus o nouă abordare pentru a îmbunătăți proprietățile tehnologice ale adezivilor policloroprenici prin modificarea regimului de amestecare. Această abordare a contribuit nu numai la îmbunătățirea proprietăților reologice și mecanice ale adezivilor utilizați, ci și la o explicație teoretică detaliată a comportamentului reologic.

Prin studii reologice, se pot stabili regimurile de curgere și se pot face predicții cu privire la proprietățile compoziției adezive ale recepturii date, ceea ce este extrem de important pentru procesele tehnologice.

S-a dovedit rolul rășinii în plastifiere și dispersare. Pentru a obține adezivi de înaltă calitate, aceasta trebuie adăugată amestecului de cauciuc pe role în cantități definite. S-a constatat că valoarea optimă a cantității de rășină de 30 phr și metoda de amestecare care duc la proprietăți bune de aderență.

5. Martin-Martinez, J., Adhesion Science and Engineering-2: Surface, Chemistry and Application, Chapter 13 „Rubber base Adhesives“, **2002**, 577.
6. Shvarz, A., Dinzburg, B., Compatibility between rubber and plastics and synthetic resins (in Russian), Chemistry Ed., Moscow, **1972**, 232.
7. Vasilev, A., Djagarova, E., Levenson E., Polymers modification (in Bulgarian), Sofia, **1979**.
8. Zheleva, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2012**, 12, 3, 201.
9. Zheleva, D., *J. Chem. Technol. Metallurgy*, **2013**, 48, 5, 535.
10. Pilato, L., Alkyl Phenol Resins in Adhesives and Rubber Application, ISBN 978-3-642-04713-82, **2010**, 439.
11. Martinez, J., Garcia, T., *J. of Adhesion Science and Tech.*, **1996**, 10, 12, 1383.
12. Chen, J., Jang, F., *Journal of China "Chemistry and Adhesion"*, **2000**, 2.
13. Bondarenko, S., Keybal, N., Kablov, V., Patent №2004114395/04, Russia, **2004**.
14. Keybal, N., Bondarenko, S., Kablov, V., Sergeev, G., *Rubber and Vulcanizates*, **2005**, 2, 49.
15. Nikulcheva, N., Prohorov, V., Science-Manufacturing, **2000**, 30.
16. Robbins, J., *J. Adhesives and Sealants*, **2003**, 10, 2, 30.
17. Jankauskaite, V., Zuknene, K., *Materials science*, **2005**, 11, 3.
18. Keybal, N., Bondarenko, S., Kablov, V., *Polymer Science J., Series D: Glues and Sealing Materials*, **2011**, 4, 267.
19. Evtimova, R., Dimitrov, R., Tzekov, V., *Leather and Shoes Journal*, **2004**, 3.
20. Kotova, S., Liusova, L., Industrial production and use of elastomers, **2009**, 2-3, 9.
21. Barkauskas, R., Fataraite, E., Batisaite, A., *Materials Sci. J.*, **2003**, 9, 3.
22. Nalini, R., Kumar, B., Gupta, R., Blowmick, A., *Polymer Eng. & Sci. J.*, **2004**, 33, 15.
23. Chiu, H., Tsai, P., Cheng, T., *J. Mat. Eng. & Performance*, **2006**, 15, 81.
24. Zheleva, D., 23 Factagung uber Verarbeitung und Anwendung von Polymeren TECHNOMER' 2013, Germany, ISBN: 978-3-939382-11-9, **2013**.
25. Chabbra, P., Richardson, J., Non-Newtonian Flow in the Process Industries, **1999**, 3.
26. Dishovsky, N., Tzenkov, G., Hadbook of Rubber (in Bulgarian), Sofia, **2006**, 246.
27. Evtimova, R., Grozdanova, V., Manual for Technology Leather Products (in Bulgarian), Sofia, **2006**.
28. Dimitrov, R., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1982**, 35, 11, 934.
29. Dimitrov, R., 18 Factagung uber Verarbeitung und Anwendung von Polymeren TECHNOMER' 2003, Germany, ISBN: 3-00-012510-8, **2003**.
30. Vassilev, A., Djagarova, E., Zekowa, A., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1977**, 1, 17.
31. Natov, M., Djagarova, E., *Macromol. Comp. J.*, **1966**, VIII, 10, 1841.
32. Kargin, V., Slonimskii, G., Brief essays on physico-chemistry of polymers (in Russian), Chemistry Ed., Moscow, **1967**, 44.

Article received/Data primirii articolului: 23.09.2014

Accepted/Acceptat la data: 27.11.2014