

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE HARDENER OVER THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF ADHESIVES BASED ON CHLOROPRENE RUBBER

STUDIU PRIVIND INFLUENȚA AGENTULUI DE ÎNTĂRIRE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ȘI STRUCTURII ADEZIVILOR PE BAZĂ DE CAUCIUC CLOROPRENIC

Darina ZHELEVA*

University of Chemical Technology and Metallurgy, Textile and Leather Department, 8 Kliment Ohridsky blvd., 1756 Sofia, Bulgaria, email:
darinajeleva@abv.bg

STUDY ON THE INFLUENCE OF THE HARDENER OVER THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF ADHESIVES BASED ON CHLOROPRENE RUBBER

ABSTRACT. Polychloroprene solvent based contact adhesives are a substantial part in bonding the different substrates in the shoe, due to some peculiarities in the structure of chloroprene rubber. To increase the adhesion of the bonding of some materials, two-component polychloroprene adhesives are used. As a second component or hardener, polyisocyanate in solution is used. The aim of this study is to investigate the influence of the hardener (polyisocyanate) in the adhesive compositions based on chloroprene rubber on the properties and overmolecular structures during the formation of adhesive joint. It has been a comparison between the data from mechanical tests with data from microscopic studies of these adhesives to clarify the reasons for the formation of adhesive joint in the presence and absence of a hardener. Microscopic observations show that the crystalline texture of the adhesive composition improves in the presence of hardener. It also leads to increased cohesion forces within the adhesive film as it crosslinks the elastomeric macromolecules and creates a stronger bond between them, but in contrast, it weakens the adhesion forces between the adhesive and substrate. Mechanical tests confirm the conclusion of morphological studies on improving the cohesion and weakening the adhesion forces in the presence of hardener in the adhesive compositions.

KEY WORDS: polychloroprene adhesive, hardener, morphological structure, adhesiveness.

STUDIU PRIVIND INFLUENȚA AGENTULUI DE ÎNTĂRIRE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ȘI STRUCTURII ADEZIVILOR PE BAZĂ DE CAUCIUC CLOROPRENIC

REZUMAT. Adezivii pe bază de policloropren în solvent joacă un rol substanțial în lipirea substraturilor diferite la încălțăminte, datorită unor particularități în structura cauciucului cloroprenic. Pentru a spori aderența unor materiale se folosesc adezivi policloroprenici cu două componente. Ca o componentă secundară sau întăritor se utilizează polizocianat în soluție. Scopul acestui studiu este acela de a investiga influența întăritorului (polizocianat) din compozиtiile adezive pe bază de cauciuc cloroprenic asupra proprietăților și structurilor supramoleculare în timpul formării legăturilor adezive. S-a realizat o comparație între datele obținute la teste mecanice, cu datele din studiile microscopice ale acestor adezivi pentru a clarifica motivele formării legăturii adezive în prezență și în absență unui întăritor. Observațiile microscopice arată că textura cristalină a compoziției adezive se îmbunătățește în prezența întăritorului. Aceasta duce, de asemenea, la creșterea forțelor de coeziune în pelicula adezivă, intrucât reticulează macromoleculele de cauciuc și creează o legătură puternică între acestea, însă slăbește forțele de aderență dintre adezivi și substrat. Testele mecanice confirmă concluziile studiilor morfologice cu privire la îmbunătățirea coeziunii și slăbirea forțelor de aderență în prezența agentului de întărire în compozиtiile adezivelor.

CUVINTE CHEIE: adeziv policloroprenic, întăritor, structură morfologică, aderență.

ÉTUDE SUR L'INFLUENCE DU DURCISSEUR SUR LES PROPRIÉTÉS ET LA STRUCTURE DES ADHÉSIFS À BASE DE CAOUTCHOUC CHLOROPRÈNE

RÉSUMÉ. Les adhésifs à base de solvants polychloroprène jouent un rôle substantiel dans le collage de différents substrats dans la chaussure, en raison de certaines particularités de la structure du caoutchouc chloroprène. Pour augmenter l'adhérence de certains matériaux on utilise des adhésifs polychloroprène à deux composants. Comme second composant ou durcisseur on utilise polyisocyanate en solution. Le but de cette étude est d'examiner l'influence du durcisseur (polyisocyanate) dans les compositions adhésives à base de caoutchouc chloroprène sur les propriétés et les structures supramoléculaires au cours de la formation de liaisons adhésives. On a fait une comparaison entre les données des essais mécaniques et les données provenant d'études microscopiques de ces adhésifs pour clarifier les raisons pour lesquelles de liaisons adhésives se forment en présence et en absence d'un durcisseur. Les observations microscopiques montrent que la texture cristalline de la composition adhésive améliore en présence d'un durcisseur. Il conduit également à une augmentation des forces de cohésion au sein du film adhésif, car il réticule les macromolécules de caoutchouc et crée un lien plus fort entre eux, mais au contraire affaiblit les forces d'adhésion entre l'adhésif et le substrat. Les essais mécaniques confirment la conclusion des études morphologiques sur l'amélioration de la cohésion et l'affaiblissement des forces d'adhésion en présence d'un durcisseur dans les compositions adhésives.

MOTS CLÉS: adhésifs polychloroprène, durcisseur, structure morphologique, adhésion.

* Correspondence to: Darina ZHELEVA, University of Chemical Technology and Metallurgy, Textile and Leather Department, 8 Kliment Ohridsky blvd., 1756 Sofia, Bulgaria, email: darinajeleva@abv.bg

INTRODUCTION

In footwear technology different substrates by nature are used and in order for these details to be bonded firmly and permanently adhesives having specific properties, i.e. diphilicity are used. As such adhesives have been imposed primarily polychloroprene solvent based adhesives [1, 2]. The polar nature of chloroprene rubber, elastomeric properties, crystallization ability, its capability to cure with metal oxides contribute to the adhesion of many heterogeneous in composition and structure materials used in the shoe [3]. To increase the adhesion of bonding of heavily fatty leather and PVC-based materials containing larger amounts of plasticizers, two-component polychloroprene adhesives are applied. As a second component a triisocyanate in solution is used that provides increased mechanical strength and heat resistance of the adhesive joint. It is called hardener or crosslinking agent. The presence of free isocyanate groups allows adhesive film to connect through chemical bonds with functional groups of rubber, of resin and groups from the substrate surface and thus lead to stronger bonding surfaces with greater fat content or plasticizers [1, 4].

In some cases there is a number of problems related to insufficient adhesive bond strength that is due to different factors. For an explanation of whether it is forming a strong adhesive joint or not, microscopic studies provide a visual picture of these processes.

The aim of this study is to investigate the influence of the hardener (triisocyanate) in the adhesive compositions based on chloroprene rubber on the properties and overmolecular structures during the formation of adhesive joint. It has been a comparison between the data from mechanical tests with data from microscopic studies of these adhesives to clarify the reasons for the formation of adhesive joint in the presence and absence of a hardener.

MATERIALS AND METHODS

Objects of Investigation

1.1. Polychloroprene solvent based adhesive prepared in laboratory (M-327);

INTRODUCERE

În tehnologia încăltăminte se folosesc substraturi cu natură diferită și pentru a le lipi ferm și definitiv se utilizează adezivi cu proprietăți specifice, și anume caracterul amfifilic. Astfel s-au impus în principal adezivi pe bază de solventi policloroprenici [1, 2]. Natura polară a cauciucului cloroprenic, proprietățile sale elastomerice, capacitatea de cristalizare, capacitatea de vulcanizare cu oxizi de metal contribuie la aderența multor materiale cu compoziție și structură eterogenă utilizate la fabricarea încăltăminte [3]. Pentru a crește aderența pielii cu conținut mare de grăsimi și a materialelor pe bază de PVC care conțin cantități mari de plastifianti, se aplică adezivi policloroprenici cu două componente. Ca o componentă secundară se utilizează tri-izocianat soluție care asigură adezivului rezistență mecanică și rezistență la căldură ridicate. Acesta se numește agent de întărire sau agent de reticulare. Prezența grupărilor libere izocianat permite peliculei adezive să se lege prin legături chimice cu grupările funcționale ale cauciucului, rășinei și grupările de la suprafața substratului, conducând, astfel, la lipire mai puternică a suprafețelor cu conținut mai mare de grăsimi sau plastifianti [1, 4].

În unele cazuri, există o serie de probleme legate de aderența slabă a adezivului, din cauza unor factori diferenți. Pentru a explica dacă are loc o fixare puternică sau nu, studiile microscopice oferă o imagine vizuală a acestor procese.

Scopul acestui studiu este de a investiga influența unui agent de întărire (tri-izocianat) din compozitiile adezive pe bază de cauciuc cloroprenic asupra proprietăților și structurii supramolecularare în timpul formării legăturii adezive. S-a realizat o comparație între datele de la testele mecanice cu cele din studiile microscopice ale acestor adezivi, pentru a clarifica motivele pentru formarea legăturii adezive în prezență și în absența unui agent de întărire.

MATERIALE ȘI METODE

Materiale investigate

1.1. Adeziv pe bază de solvent policloroprenic preparat în laborator (M-327);

1.2. Polychloroprene solvent based adhesive G-03 (commercial product);

1.3. Isocyanate "Vetnentzer 500 FB" (as hardener);

1.4. Substrates:

- standard rubber vulcanizates (based on styrene-butadiene rubber);
- natural leather;
- synthetic leather (PVC based);
- EVAPREN (ethylene vinyl acetate based).

Basic Formulations and Compounding of Rubber Blends

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

Ingredient <i>Ingredient</i>	Amount <i>Cantitate</i>
Chloroprene rubber - CR <i>Cauciuc cloroprenic - CR</i>	100 phr
ZnO	7 phr
MgO	5 phr

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

Prepared rubber compounds are dissolved in volatile organic solvents, at a ratio of acetone:toluene:petrol = 1:1.1:1.3. Butylphenolformaldehyde resin (Alresen 565R) is added to the solution. Then the adhesive is subjected to analysis [1, 5, 6].

Methods for Investigation

Determination of the Viscosity by Hoppler Viscometer

The adhesive is poured into a test tube and equilibrated at 20°C and above a glass ball is mounted, which is loaded with weights. The time of passing the ball through the solution in the tube is measured. The existing structures in the polymer solution are destroyed when the ball crosses. This viscometer is used to determine the dynamic viscosity. It is calculated using the following formula:

1.2. Adeziv pe bază de solvent policloroprenic G-03 (produs comercial);

1.3. Izocianat "Vetnentzer 500 FB" (ca agent de întărire);

1.4. Substraturi:

- vulcanizate de cauciuc standard (pe bază de cauciuc stiren-butadienic);
- piele naturală;
- piele sintetică (pe bază de PVC);
- EVAPREN (pe bază de etilen-vinil-acetat).

Recepturi de bază și compoundarea amestecurilor de cauciuc

Compoundarea compozițiilor de cauciuc s-a efectuat prin amestecare în laborator cu ajutorul unui valț cu cilindri cu dimensiunile: L/I 320x360, rotația cilindrului mai lent fiind de 25 min^{-1} și fricțiunea 1,27.

Amestecurile de cauciuc preparate se dizolvă în solventi organici volatili, la un raport acetonă:toluen:petrol = 1:1.1:1.3. Se adaugă răsină butil-fenol-formaldehidică (Alresen 565R) în soluție. Apoi adezivul este supus analizei [1, 5, 6].

Metode de investigare

Determinarea vâscozității cu ajutorul viscozimetru lui Hoppler

Adezivul este turnat într-o eprubetă și echilibrat la 20°C , iar deasupra se aşază o bilă din sticlă încărcată cu greutăți. Se măsoară timpul trecerii bilei prin soluția din eprubetă. Structurile existente din soluția polimerică se distrug atunci când trece bila. Viscozimetru se utilizează pentru a determina vâscozitatea dinamică. Aceasta se calculează cu următoarea formulă:

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

where η – viscosity [cP]; k – constant of relatively tube; p – shear stress [g/cm^2]; t – time for passage of the ball [s].

Determination of the Concentration of Solid Substance

The method is applied to control during the preparation and use of adhesives. The method is weight. Samples are subjected to drying to complete evaporation of the solvents.

Optical Microscopy

Optical microscopy is one of physical methods which are applied when studying the structure of polymers [7]. Polarizing microscope is used for morphological studies. Diluted adhesive solutions are prepared in the presence and absence of a hardener. These solutions are poured on slides and then 2 hours after evaporation of the solvents, adhesive film is formed. The films are subjected to mechanical impact by metal blade. In the resulting texture are made repeated measurements with graticule in different areas of its deformation band width (d) and total width of the texture (L). The ratio between the total width of the deformation texture and the deformation band width is represented by coefficient of mechanical crystallization (CMC) of the adhesive. For accurate determination of the CMC at least 10 measurements must be made.

Determination of Peel Resistance

To determine the strength of adhesive joint by peel resistance tests samples are prepared by the same standard material with thickness 2 mm. The dimensions of samples are 150x20 mm. They are subjected to mechanical treatment and cleaning by organic solvent and the adhesive is applied twice on the surface of the substrate. Substrates undergo activation in shock activator at 70-80°C after appropriate drying time of the adhesive film. The samples are joined and are pressed and subjected to separation. The disbonding is done on dynamometer at a speed of 100 mm/min. The load (power) is recorded, causing the bond to break in each of the zones. Then the peel strength [N/mm] of the investigated samples is calculated.

unde η – vâscozitatea [cP]; k – constanta relativă; p – tensiune de forfecare [g/cm^2]; t – timpul de trecere a bilei [s].

Determinarea concentrației de substanțe solide

Metoda se aplică pentru control la prepararea și utilizarea adezivilor și se realizează prin cântărire. Probele sunt supuse uscării până la evaporare completă a solvenților.

Microscopie optică

Microscopia optică este una din metodele fizice aplicate la studierea structurii polimerilor [7]. Microscopul cu polarizare este utilizat pentru studii morfologice. Se prepară soluții adezive diluate în prezență și în absență unui agent de întărire. Se toarnă aceste soluții pe lamele, apoi, la 2 ore după evaporarea solvenților se formează pelicula adezivă. Peliculele sunt supuse unui impact mecanic cu lama de metal. În textura rezultată se fac măsurători repetate cu reticul în diferite zone ale lățimii benzii de deformare (d) și în lățimea totală a texturii (L). Raportul dintre lățimea totală a texturii de deformare și lățimea benzii de deformare este reprezentat de coeficientul de cristalizare mecanică (CMC) a adezivului. Pentru determinarea exactă a CMC trebuie să se efectueze cel puțin 10 măsurători.

Determinarea rezistenței la desprindere

Pentru a determina rezistența fixării adezivului prin teste de rezistență la desprindere se pregătesc mostre din același material standard cu grosimea de 2 mm. Dimensiunile probelor sunt 150x20 mm. Acestea sunt supuse unui tratament mecanic și unei curătări cu solvent organic și se aplică adeziv de două ori pe suprafața substratului. Substraturile sunt supuse activării într-un activator la 70-80°C după timpul adecvat de uscare a peliculei adezive. Probele se unesc și se presează, apoi sunt supuse separării. Dezlipirea se face pe dinamometru la o viteză de 100 mm/min. Se înregistrează sarcina (puterea), care provoacă ruperea legăturii adezive în fiecare zonă. Se calculează apoi rezistența la desprindere [N/mm] a probelor investigate.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of Viscosity of Investigated Adhesives

In order to determine the viscosity of both types of polychloroprene adhesives we used Hoppler Reoviscometer. Measurements were performed at the same temperature, respectively 20°C, but under different shear stresses. Rheological characteristics are presented in Table 2 and Table 3.

Table 2: Viscosity of polychloroprene adhesive M-327 (laboratory prepared)

Tabelul 2: Vâscositatea adezivului policloroprenic M-327 (preparat în laborator)

Adhesive Adeziv	Shear stress, g/cm ² Tensiuni de forfecare, g/cm ²	Viscosity, [cP] Vâscositate, [cP]
Chloroprene adhesive M-327 <i>Adeziv cloroprenic M-327</i>	20	1940
	50	1505
	70	1351

Table 3: Viscosity of polychloroprene adhesive G-03 (commercial product)

Tabelul 3: Vâscositatea adezivului policloroprenic G-03 (produs comercial)

Adhesive Adeziv	Shear stress, g/cm ² Tensiuni de forfecare, g/cm ²	Viscosity, [cP] Vâscositate, [cP]
Chloroprene adhesive G-03 <i>Adeziv cloroprenic G-03</i>	30	1938
	50	1726
	80	1275

Data from these tables show that the studied polymer solutions exhibit non-Newtonian behavior because they get different values of viscosity at different shear stresses i.e. anomalous or effective viscosity is observed. This means that under different conditions of deformation, due to shear stress, part of over molecular structures are destroyed and new ones form. These polymer solutions are viscous-elastic materials in rheological terms and the phenomenon thixotropy, i.e. the structure formation, is inherent to them.

Determination of the Solid Content

The results of solid content in adhesive compositions are presented in Table 4.

RESULTATE ȘI DISCUȚII

Determinarea vâscosității adezivilor investigați

Pentru a determina vâscositatea ambelor tipuri de adezivi policloroprenici s-a utilizat reovâscozimetrul Hoppler. Măsurările s-au efectuat la aceeași temperatură, și anume 20°C, însă la diferite tensiuni de forfecare. Caracteristicile reologice sunt prezentate în Tabelul 2 și Tabelul 3.

Datele din aceste tabele arată că soluțiile polimerice studiate prezintă comportament nenewtonian deoarece se obțin valori diferite ale vâscosității la diferite tensiuni de forfecare, adică se observă vâscositate anormală sau eficientă. Acest lucru înseamnă că în diferite condiții de deformare, datorită tensiunii de forfecare, se distrug o parte din structurile supramoleculare și se formează altele noi. Aceste soluții polimerice sunt materiale viscoelastice din punct de vedere reologic, iar fenomenul de tixotropie, adică formarea de structuri, este inherent acestora.

Determinarea conținutului de materii solide

Rezultatele determinării conținutului de materii solide în compozиtiile adezive sunt prezentate în Tabelul 4.

Table 4: Solid content in investigated adhesives
 Tabelul 4: Conținutul de materii solide în adezivii investigați

Adhesive Adeziv	Solid content, [%] Conținut solide, [%]
M-327	23.9
G-03	20.6

Results of Microscopic Investigations

Determination of the Coefficient of Mechanical Crystallization (CMC)

Optical microscopy is a method that visually presents the processes of crystallization of chloroprene rubber involved in adhesives [7]. The values of the coefficient of mechanical crystallization (CMC) also give information about these processes [8].

The calculated coefficients of mechanical crystallization of the two polychloroprene adhesives: M-327 (laboratory prepared) and G-03 (commercial product) in the presence and absence of the hardener are presented in Figure 1. The films were subjected to mechanical impact, resulting in breakage of the film using a metal blade.

From the results obtained it can be concluded that the adhesive compositions with hardener have higher values for the coefficient of mechanical crystallization than those without hardener. This demonstrates the increasing degree of crystallization in the presence of hardener.

Rezultatele investigațiilor microscopice

Determinarea coeficientului de cristalizare mecanică

Microscopia optică este o metodă care prezintă vizual procesele de cristalizare ale cauciucului cloroprenic din adezivi [7]. Valorile coeficientului de cristalizare mecanică (CMC) oferă, de asemenea, informații cu privire la aceste procese [8].

Coefficienții de cristalizare mecanică calculați pentru cei doi adezivi policloroprenici: M-327 (preparat în laborator) și G-03 (produs comercial), în prezență și în absență agentului de întărire, sunt prezentate în Figura 1. Peliculele au fost supuse unui impact mecanic, rezultând în ruperea peliculei cu ajutorul unei lame metalice.

Din rezultatele obținute se poate concluziona că adezivii cu agent de întărire au valori mai ridicate pentru coeficientul de cristalizare mecanică decât cei fără întăritor. Acest lucru demonstrează creșterea gradului de cristalizare în prezența întăritorului.

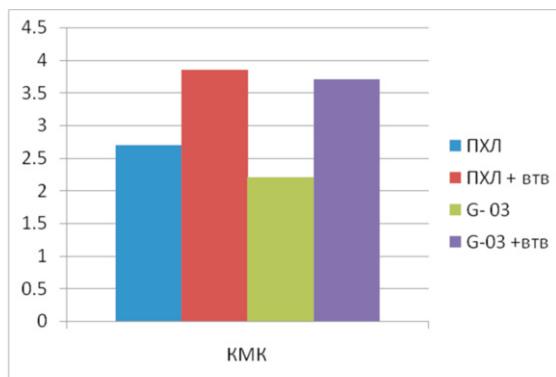


Figure 1. Coefficient of Mechanical Crystallization (KMK)
 Figura 1. Coeficientul de cristalizare mecanică

Analysis of Morphological Studies of Polymers

Morphological studies give an idea of overmolecular structures in the polymer itself [7, 9]. We use adhesives based on chloroprene rubber, which is characterized by crystallization ability. In order to establish the degree of crystallization of elastomer itself in adhesive compositions we made microscopic photos. From the observation of the formation of adhesive films textures, conclusions can be made regarding the reasons for the formation of weaker or stronger adhesive joint.

Figures 2 and 3 show microscopic photos of laboratory adhesive M-327 in the absence and presence of hardener.

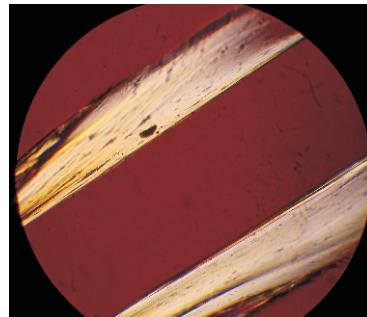


Figure 2. Adhesive M-327 without hardener, standing of the film 2 h

Figura 2. Adezivul M-327 fără agent de întărire, aspect peliculă după 2 h

Observations show that the crystalline texture of the adhesive M-327 is improved in the presence of hardener "Vernetzer" 500 FB in the composition and more clearly expressed fibrils are observed (Figure 3).

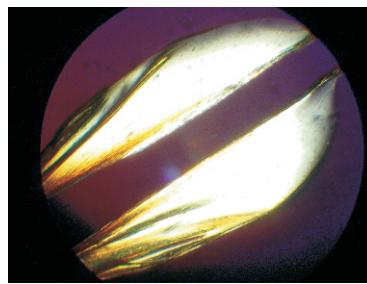


Figure 3. Adhesive M-327 with hardener, standing of the film 2 h

Figura 3. Adezivul M-327 cu agent de întărire, aspect peliculă după 2 h

The overmolecular structure of the adhesive film based on chloroprene rubber (G-03) is presented in Figure 4. Figure 5 shows the same adhesive film, but in the presence of hardener "Vernetzer" 500FB.

Analiza studiilor morfologice ale polimerilor

Studiile morfologice dă informații asupra structurilor supramoleculare din polimer [7, 9]. S-au utilizat adezivi pe bază de cauciuc cloroprenic, caracterizat de capacitatea sa de cristalizare. Pentru a stabili gradul de cristalizare al elastomerului în sine, s-au făcut fotografii microscopice în compozиtiiile adezive. Din observarea formării texturilor peliculelor adezive se pot deduce motivele formării unor legături adezive mai slabe sau mai puternice.

Figurile 2 și 3 prezintă fotografii microscopice ale adezivului M-327 preparat în laborator în absență și în prezența întăritorului.

Observațiile arată că textura cristalină a adezivului M-327 s-a îmbunătățit în prezența agentului de întărire "Vernetzer" 500 FB în compoziție și se observă mai clar fibrile (Figura 3).

Structura supramoleculară a peliculei adezive pe bază de cauciuc cloroprenic (G-03) este prezentată în Figura 4. Figura 5 arată aceeași peliculă adezivă, dar în prezența agentului de întărire "Vernetzer" 500FB.

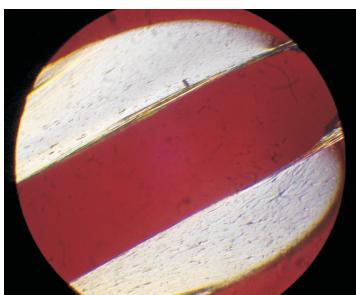


Figure 4. Adhesive G-03 without hardener,
standing of the film 2 h

Figura 4. Adezivul G-03 fără agent de întărire,
aspect peliculă după 2 h

Surveys show that the hardener improves the degree of crystallization in these adhesive films (Figure 5). More intense fibrillar structure was observed in laboratory obtained adhesive M-327 than in commercial product G-03 in presence of hardener. This is confirmed by data from mechanical tests on the poor adhesion of the G-03 to a variety of substrates. The most likely reason for the slight crystalline texture and poor adhesiveness properties of this adhesive is maybe due to the low crystallization degree of chloroprene rubber used and the absence of tackifying resin in its composition.

Figure 6 presents the crystalline structure of adhesive M-327 in polarized light, and Figure 7 - picture of the same adhesive with hardener, the film stays for 48 h.

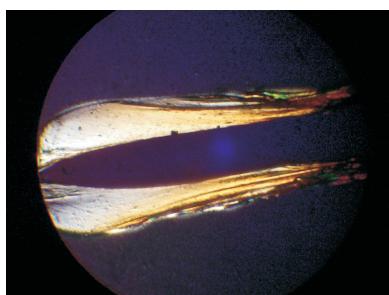


Figure 6. Adhesive M-327 without hardener,
standing of the film 48 h

Figura 6. Adezivul M-327 fără agent de întărire,
aspect peliculă după 48 h

It is found that the longer stay of films has a positive impact on the crystallization ability of the

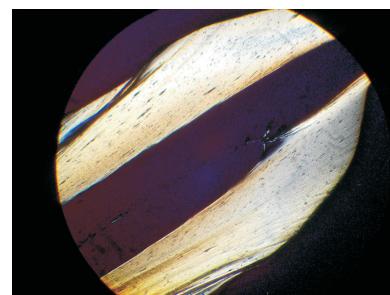


Figure 5. Adhesive G-03 with hardener,
standing of the film 2 h

Figura 5. Adezivul G-03 cu agent de întărire,
aspect peliculă după 2 h

Studiile arată că întăritorul îmbunătățește gradul de cristalizare al acestor pelicule adezive (Figura 5). S-a observat o structură fibrilară mai intensă la adezivul M-327 obținut în laborator decât la produsul comercial G-03 în prezență întăritorului. Acest lucru este confirmat de datele testelor mecanice referitoare la aderența slabă a G-03 pe o varietate de substraturi. Motivul cel mai probabil pentru textura cristalină slabă și proprietățile de fixare slabe ale acestui adeziv este gradul scăzut de cristalizare a cauciucului cloroprenic utilizat și absența rășinii cu proprietăți de mărire a aderenței în compoziția acestuia.

Figura 6 prezintă structura cristalină a adezivului M-327 în lumină polarizată, iar Figura 7 - imaginea același adeziv cu întăritor, pelicula fiind lăsată timp de 48 h.

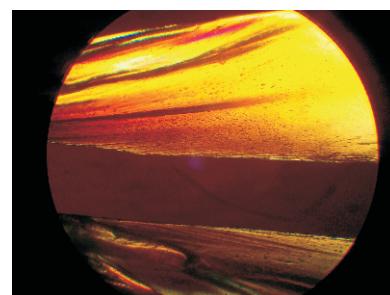


Figure 7. Adhesive M-327 with hardener,
standing of the film 48 h

Figura 7. Adezivul M-327 cu agent de întărire,
aspect peliculă după 48 h

Se constată că durata mai mare a menținerii peliculei are un impact pozitiv asupra capacății de

polymer in the adhesive compositions. There is a presence of more and more pronounced fibrillar structures. The reason is the evaporation of all solvents and conditions for the crystallization process done.

For stays of 48 hours in the adhesive G-03, crystallization process is fully completed leading to a more developed texture, which is missing in the same adhesive, but with a shorter stay of 2 hours.

Microscopic images indicate that the presence of the hardener increases the cohesion forces within the adhesive film as it crosslinks the macromolecules of rubber and creates a strong bond between them, but in contrast, it weakens the adhesion forces between the adhesives and substrate.

Figure 8 presents a microscopic photo of G-03, the film stays 48 h, while Figure 9 presents the same adhesive film but in the presence of hardener. The presence of hardener makes the texture more intense.

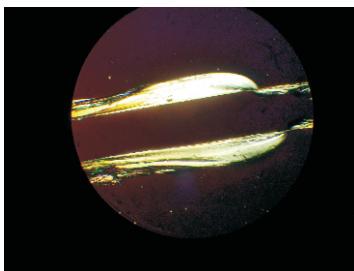


Figure 8. Adhesive G-03 without hardener,
standing of the film 48 h

Figura 8. Adezivul G-03 fără agent de întărire,
aspect peliculă după 48 h

The fibrillar texture of adhesive M-327 (Figure 6 and Figure 7) is more pronounced than that of adhesive G-03 (Figure 8 and Figure 9). This proves that in the composition of laboratory adhesive M-327 is involved chloroprene rubber with a higher degree of crystallization. This is confirmed by data CMC (Figure 1).

Results of Determining Peel Strength

Different samples were prepared and tested on a dynamometer. Adhesive films of both types of adhesives dry respectively: first layer - 10 minutes and a second layer - 20 minutes. Reported results of the final peel strength (7 days), type of substrates treatment, nature of disbonding are presented in Tables 5 and Table 6.

cristalizare a polimerului în compozițiile adezive. Se observă prezența unor structuri fibrilare din ce în ce mai pronunțate. Motivul îl reprezintă evaporarea tuturor solvenților și realizarea condițiilor necesare pentru procesul de cristalizare.

La menținerea adezivului G-03 timp de 48 de ore, procesul de cristalizare are loc în totalitate, ducând la o textură mai dezvoltată, care lipsește în cazul menținerii aceluiși adeziv un timp mai scurt, de 2 ore.

Imaginiile microscopice indică faptul că prezența întăritorului crește forțele de coeziune în pelicula adezivă, întrucât aceasta reticulează macromoleculele de cauciuc și creează o legătură puternică între acestea, însă slăbește forțele de aderență dintre adezivi și substrat.

Figura 8 prezintă o fotografie microscopică a G-03, în care pelicula este lăsată timp de 48 h, iar Figura 9 prezintă aceeași peliculă adezivă, dar în prezența întăritorului. Prezența întăritorului face textura mai intensă.

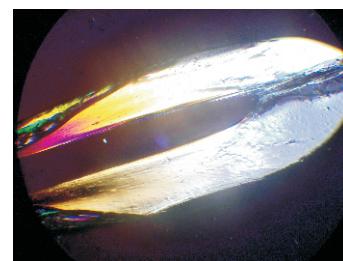


Figure 9. Adhesive G-03 with hardener,
standing of the film 48 h

Figura 9. Adezivul G-03 cu agent de întărire,
aspect peliculă după 48 h

Textura fibrilară a adezivului M-327 (Figura 6 și Figura 7) este mai pronunțată decât cea a adezivului G-03 (Figura 8 și Figura 9). Acest lucru demonstrează că în componența adezivului preparat în laborator M-327 intră cauciuc cloroprenic cu un grad mai mare de cristalizare. Acest lucru este confirmat de datele CMC (Figura 1).

Rezultatele determinării rezistenței la desprindere

S-au pregătit diferite probe și s-au testat pe un dinamometru. Ambele tipuri de pelicule adezive au fost lăsate să se usuce, astfel: primul strat - 10 minute și al doilea strat - 20 minute. Rezultatele raportate cu privire la rezistența la desprindere finală (7 zile), tipul de tratament al substraturilor, natura dezlipirii sunt prezentate în Tabelele 5 și 6.

Figures 10 and 11 clearly show the influence of the hardener on the peel strength.

Figurile 10 și 11 arată clar influența agentului de întărire asupra rezistenței la desprindere.

Table 5: Physico-mechanical properties of adhesive M-327
Tabelul 5: Proprietățile fizico-mecanice ale adezivului M-327

Substrates <i>Substrat</i>	Type of treatment <i>Tipul tratamentului</i>	Type of adhesive <i>Tipul adezivului</i>	Average value of peel tension [kgf] <i>Valoarea medie a efortului la desprindere [kgf]</i>	Width of the specimen [mm] <i>Lățimea probei [mm]</i>	Peel strength [N/mm] <i>Rezistența la desprindere [N/mm]</i>	Nature of the destruction of adhesive bond <i>Motivul lipsei de aderență</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327	4.6	20	2.3	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	2.8	20	1.4	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327	2.3	20	1.65	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	1.5	20	0.75	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Natural leather / Natural leather <i>Piele naturală / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327	1.8	20	0.9	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Natural leather / Natural leather <i>Piele naturală / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	0.9	20	0.45	Adhesive failure <i>Lipsă de aderență din cauza adezivului</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Cleaning with organic solvent <i>Curățare cu solvent organic</i>	M-327	0.9	20	0.45	Adhesive failure <i>Lipsă de aderență din cauza adezivului</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Cleaning with organic solvent <i>Curățare cu solvent organic</i>	M-327 + hardener <i>M-327 + agent de întărire</i>	1.0	20	0.5	Adhesive failure <i>Lipsă de aderență din cauza adezivului</i>

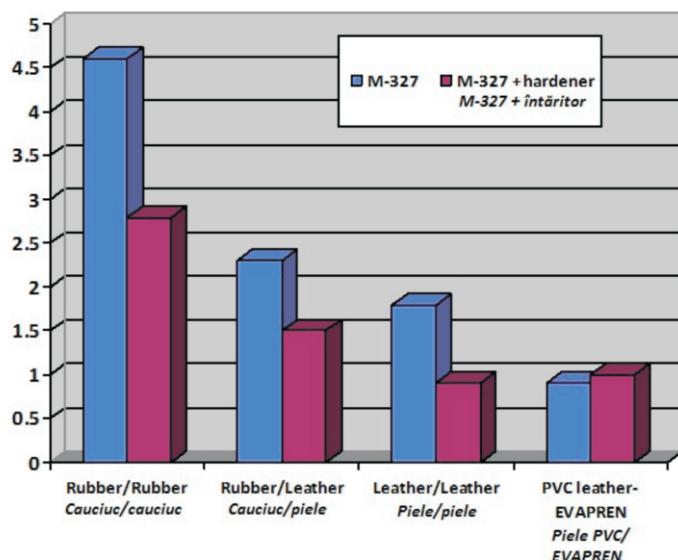


Figure 10. Peel resistance after 168 hours for adhesive M-327
Figura 10. Rezistența la desprindere după 168 ore pentru adezivul M-327

Table 6: Physico-mechanical properties of adhesive G-03
Tabelul 6: Proprietățile fizico-mecanice ale adezivului G-03

Substrates <i>Substrat</i>	Type of treatment <i>Tipul tratamentului</i>	Type of adhesive <i>Tipul adezivului</i>	Average value of peel tension [kgf] <i>Valoarea medie a efortului la desprindere [kgf]</i>	Width of the specimen [mm] <i>Lățimea probei [mm]</i>	Peel strength [N/mm] <i>Rezistența la desprindere [N/mm]</i>	Nature of the destruction of adhesive bond <i>Motivul lipsei de aderență</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03	3.1	20	1.55	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / rubber <i>Cauciuc / cauciuc</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03 + hardener <i>G-03 + agent de întărire</i>	2.8	20	1.4	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03	1.8	20	0.9	Cohesive failure on a leather <i>Lipsă de aderență pe piele</i>
Rubber / Natural leather <i>Cauciuc / piele naturală</i>	Grinding <i>Măcinare</i>	G-03 + hardener <i>G-03 + agent de întărire</i>	0.6	20	0.3	Cohesive failure on a leather <i>Lipsă de aderență pe piele</i>

Table 6: Continued
Tabelul 6: Continuare

Substrates <i>Substrat</i>	Type of treatment <i>Tipul tratamentului</i>	Type of adhesive <i>Tipul adezivului</i>	Average value of peel tension [kgf] <i>Valoarea medie a efortului la desprindere [kgf]</i>	Width of the specimen [mm] <i>Lățimea probei [mm]</i>	Peel strength [N/mm] <i>Rezistența la desprindere [N/mm]</i>	Nature of the destruction of adhesive bond <i>Motivul lipsei de aderență</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Leaching with organic solvent <i>Solubilizare cu solvent organic</i>	G-03	1.5	20	0.75	Mixed failure <i>Lipsă de aderență din mai multe motive</i>
Synthetic leather / EVAPREN <i>Piele sintetică / EVAPREN</i>	Leaching with organic solvent <i>Solubilizare cu solvent organic</i>	G-03 + hardener <i>G-03 + agent de întăritor</i>	1.6	20	0.8	Cohesive failure <i>Lipsă de aderență</i>

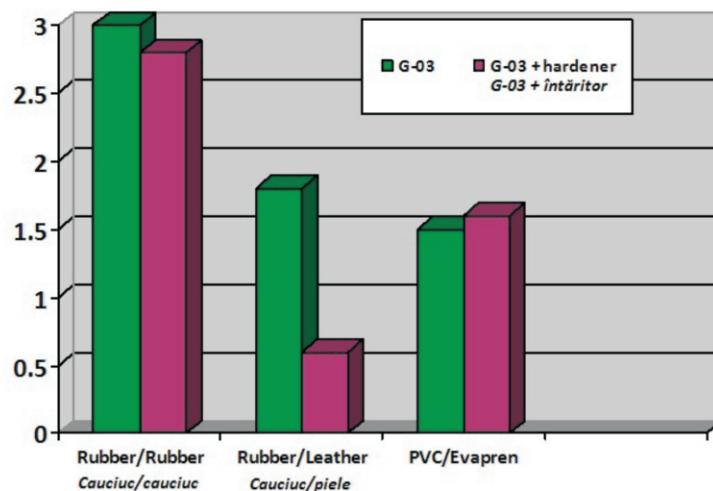


Figure 11. Peel resistance after 168 hours for adhesive G-03
Figura 11. Rezistența la desprindere după 168 ore pentru adezivul G-03

The adhesives based on chloroprene rubber are suitable mainly for bonding parts of the shoe. The results presented in Figure 10 and Figure 11 show that by adding hardener to both types of adhesives, the values of peel resistance decreased. The presence of a hardener, as traced by microscopic studies, increases the crystallization capability of these adhesives [10]. It also leads to increased cohesion forces in the film, but it weakens the adhesion between the adhesive and substrate. This trend is observed in both types of

Adezivii pe bază de cauciuc cloroprenic sunt adevărați mai ales pentru lipirea unor părți ale încăltăminte. Rezultatele prezentate în Figura 10 și Figura 11 arată că, prin adăugarea unui întăritor ambelor tipuri de adezivi, valorile rezistenței la desprindere au scăzut. Prezența unui întăritor, după cum s-a urmărit prin studii microscopice, crește capacitatea de cristalizare a acestor adezivi [10]. De asemenea, duce la creșterea forțelor de coeziune în peliculă, însă slăbește aderența între adeziv și substrat.

adhesives. Adding phenolformaldehyde resin to compositions of chloroprene adhesives increases the adhesion forces and heat resistance of the adhesive, which to some extent compensates the reduced adhesion by the action of the hardener (isocyanate). Nevertheless, laboratory adhesive M-327 showed higher adhesive ability than the G-03.

Different trend was observed in the bonding of substrates, in the case of synthetic leather based on PVC with high content of plasticizers. In these substrates was observed, even a minor degree, a slight increase on the peel strength in the presence of hardener in adhesive composition. The results obtained once again confirm the claim of interaction of isocyanate groups of the hardener with greasing agents in these materials [1, 7].

Many factors influence the technology of adhesive: viscosity and concentration of the adhesive, type of adhesive, the curing time of adhesive film, activation, nature, type of substrate treatments and others [1, 11].

CONCLUSIONS

- Using optical microscopy method it can be found why a strong adhesive bond does not form at these adhesives.
- The presence of hardener in the adhesive compositions made crystalline structure more intense, which is observed by microscopic images confirmed by the data from the coefficient of mechanical crystallization.
- Mechanical tests confirm the conclusion of morphological studies on improving the cohesion and weakening the adhesion forces in the presence of hardener in the adhesive compositions.

REFERENCES

1. Kardashov, D.A., Synthetic Adhesives (in Russian), Chemistry ed., **1976**.
2. Boyadjiev, C., Handbook of Adhesives (in Bulgarian), Technique ed., **1976**.
3. Zaharov, N.D., Chloroprene Rubber and Vulcanizates Based on Chloroprene Rubber (in Russian), Chemistry Ed., **1978**.
4. Panayotov, I.M., Fakirov, S., Chemistry and Physics of Polymers (in Bulgarian), Science and Art Ed., **2005**.
5. Keibal, N.A., Bondarenko, S.N., Kablov, V.F., Sergeev, G.N., *Rubber and Vulcanizates* (in Russian), **2005**, 2, 49.
6. Nikulcheva, N.G., Prohorov, V.T, *Science-Manufacturing* (in Russian), **2000**, 30.

Această tendință se observă la ambele tipuri de adezivi. Adăugarea de răsină fenol-formaldehidică la compozitiile de adezivi cloroprenici crește forțele de aderență și rezistența la căldură a adezivilor, ceea ce compensează într-o anumită măsură aderența redusă prin acțiunea întăritorului (izocianat). Cu toate acestea, adezivul preparat în laborator M-327 a demonstrat o capacitate de aderență mai mare decât adezivul G-03.

S-a observat o tendință diferită la lipirea substraturilor, în cazul pielii sintetice pe bază de PVC cu conținut ridicat de plastifianti. La aceste substraturi s-a observat, chiar și într-o mică măsură, o ușoară creștere a rezistenței la desprindere în prezența întăritorului în compozitia adezivă. Rezultatele obținute confirmă încă o dată interacțiunea grupărilor izocianat ale întăritorului cu agenții de ungere în aceste materiale [1, 7].

Mulți factori influențează tehnologia adezivilor: vâscositatea și concentrația adezivului, tipul de adeziv, timpul de întărire al peliculei adezive, activarea, natura, tipul tratamentului aplicat substratului și altele [1, 11].

CONCLUZII

- Prin utilizarea microscopiei optice se poate afla de ce nu se formează legături adezive puternice la acești adezivi.
- Prezența întăritorului în compozitia adezivilor a dus la o structură cristalină mai intensă, ceea ce se observă cu ajutorul imaginilor microscopice confirmate de datele coeficientului de cristalizare mecanică.
- Testele mecanice confirmă concluziile studiilor morfologice cu privire la îmbunătățirea coeziunii și slabirea forțelor de aderență în prezența agentului de întărire în compozitiile adezivilor.

7. Dimitrov, R.I., Kautschuk, Gummi Kunststoffe, 35, 11/82, S 934-938.
8. Evtimova, R., Dimitrov, R., Thcekov, V., *Leather and Shoes Journal* (in Bulgarian), **2004**, 3, 19.
9. Jankauskaitė, V., Žukienė, K., Miskus, K., *J Mater Sci*, **2005**, 11, 3, 239-247.
10. Zheleva, D., Vasileva, V., Innovative Aspects for Leather Industry, Proceedings of II International Leather Engineering Congress, Izmir, Turkey, **2011**, 293-300.
11. Alexandrescu, L., Vilsan, M., Leca, M., Moldovan, Z., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 2, 49-60.