

## GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER FOR ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS PART I – SPECTROMETRIC METHOD OF ASSESSING THE GRAFTING REACTION

### ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT PENTRU NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE PARTEA I – METODA SPECTROMETRICĂ DE EVALUARE A REACȚIEI DE GREFARE

Laurenția ALEXANDRESCU<sup>1\*</sup>, Maria FICAI<sup>1</sup>, Minodora LECA<sup>2</sup>, Zenovia MOLDOVAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93, Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: [icpi@icpi.ro](mailto:icpi@icpi.ro), [laura\\_alexandrescu@yahoo.com](mailto:laura_alexandrescu@yahoo.com)

<sup>2</sup>University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, 4-12, Regina Elisabeta Blvd., Sect. 3, 030018-Bucharest, Romania, e-mail: [z\\_moldovan@yahoo.com](mailto:z_moldovan@yahoo.com)

#### GRAFTED CHLOROPRENE ELASTOMER FOR ECOLOGIC ADHESIVE NANODISPERSIONS PART I – SPECTROMETRIC METHOD OF ASSESSING THE GRAFTING REACTION

**ABSTRACT.** The aim of this paper was to achieve elastomers with improved properties through grafting of functional chemical groups on the basic elastomer chain, namely chloroprene, to be used in the production of adhesives. The mechanical-chemical grafting technique was experimented, based on the chained radical mechanism of directed transformation of the structure and properties of the elastomer used in the study, namely chloroprene elastomer. Grafting on the structure of chloroprene rubber of functional groups was made by IR spectroscopy. Using this analysis technique allowed highlighting potential interactions between chloroprene rubber and grafting agent. From the results obtained it is found that the grafting agents used had changed the structure of chloroprene rubber, as far as the C – Cl and C = CH<sub>2</sub> links in the polymer chain are concerned, which have decreased depending on the grafting agent concentration. At the same time, besides the diminishing of the above-mentioned links, the occurrence of groups characteristic to the inserted grafting agents has been noticed in the IR spectrum. The obtained grafted rubber has been used to manufacture chloroprene adhesive solutions, which have been characterized according to standards in force.

**KEY WORDS:** grafting, grafted polychloroprene, adhesives.

#### ELASTOMER CLOROPRENIC GREFAT PENTRU NANODISPERSII ADEZIVE ECOLOGICE PARTEA I – METODA SPECTROMETRICĂ DE EVALUARE A REACȚIEI DE GREFARE

**REZUMAT.** În această lucrare s-a urmărit realizarea unor elastomeri cu proprietăți îmbunătățite prin grefarea unor grupări chimice funcționale pe lanțul elastomerului de bază, respectiv cel cloroprenic, cu utilizări în producția de adezivi. S-a experimentat tehnica de grefare mecano-chimică bazată pe mecanismul radicalic în lanțuit de transformare dirijată a structurii și proprietăților elastomerului utilizat în studiu, respectiv elastomerul cloroprenic. Grefarea pe structura cauciucului cloroprenic a unor grupări funcționale s-a făcut cu ajutorul spectroscopiei IR. Utilizarea acestei tehnici de analiză a permis punerea în evidență a interacțiunilor posibile cauciuc cloroprenic – agent de grefare. Din rezultatele obținute se constată că agenții de grefare utilizați au modificat structura cauciucului cloroprenic, în ceea ce privește legăturile C – Cl și C = CH<sub>2</sub> din lanțul polimeric, care s-au diminuat în funcție de concentrația de agent de grefare. Totodată, în afara diminuării legăturilor sus menționate s-a observat apariția în spectrul IR a unor grupări caracteristice agenților de grefare introduși. Cauciucul grefat obținut a fost utilizat la fabricarea unor soluții de adezivi cloroprenici, care s-au caracterizat conform standardelor în vigoare.

**CUVINTE CHEIE:** grefare, policloropren grefat, adezivi.

#### ELASTOMÈRE CHLOROPRÈNE GREFFÉ POUR NANODISPERSIONS ADHÉSIVES ÉCOLOGIQUES PARTIE I – LA MÉTHODE DE SPECTROMÉTRIE POUR ÉVALUER LES RÉACTIONS DU GREFFAGE

**RÉSUMÉ.** Dans ce papier, on a visé l'obtention des élastomères aux propriétés améliorées par greffage des groupes chimiques fonctionnels sur la chaîne d'élastomère de base, respectivement chloroprène, pour être utilisés dans la production d'adhésifs. On a expérimenté la technique du greffage mécanique et chimique basée sur le mécanisme radical en chaîne par la transformation dirigée de la structure et des propriétés d'élastomère utilisé dans l'étude, c'est-à-dire élastomère chloroprène. Le greffage sur la structure du caoutchouc chloroprène des groupes fonctionnels a été fait par spectroscopie IR. L'utilisation de cette technique d'analyse a mis en évidence les interactions potentielles entre caoutchouc chloroprène et agent de greffage. Les résultats obtenus montrent que les agents de greffage utilisés ont changé la structure du caoutchouc chloroprène, en ce qui concerne les liaisons C – Cl et C = CH<sub>2</sub> dans la chaîne polymérique, qui ont baissé en fonction de la concentration de l'agent de greffage. Cependant, outre la diminution des liens ci-dessus mentionnés on a observé l'apparition des groupes caractéristiques pour les agents de greffage introduits dans le spectre infrarouge. Le caoutchouc greffé obtenu a été utilisé dans la fabrication des solutions d'adhésifs chloroprène, qui ont été caractérisés selon les normes en vigueur.

**MOTS CLÉS:** greffage, polychloroprène greffé, adhesives.

## INTRODUCTION

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

## INTRODUCERE

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

\* Correspondence to: Laurenția ALEXANDRESCU, National Research & Development Institute for Textile and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sect. 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: [icpi@icpi.ro](mailto:icpi@icpi.ro), [laura\\_alexandrescu@yahoo.com](mailto:laura_alexandrescu@yahoo.com)

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

The mechanical-chemical grafting method has been used, which has been seen as an advantageous way of obtaining new products, by means of equipment currently used to process polymers. Mechanical-chemical grafting is based on the chained radical mechanism of directed transformation of structure and properties of the main classes of polymers used in the study, namely the chloroprene elastomer [1].

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

Most polymer couples have been subjected to joint processing, for the purpose of improving technological and exploitation properties.

The new polymer types have been mainly used in the field of adhesives for vulcanized or cold sealed footwear, adherence values being much improved.

## EXPERIMENTAL

Grafted polymers are a type of copolymers that are currently drawing attention of researchers and adhesive producers. Considering the importance of synthesizing compounds with preset properties, a series of methods based on the use of polycondensation and radical and ionic polymerization processes have been suggested. The studied methods can be thus categorized [2]:

- 1) Chemical methods:
  - a) Chain transfer reaction;
  - b) Copolymerization method;
  - c) Active point method.
- 2) Methods using radiation, which comprise three types of processes:
  - a) Irradiation of blend or solution of two high

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

S-a utilizat tehnica de grefare mecano-chimică, care a fost considerată ca o cale avantajoasă de obținere a unor produse noi, pe utilaje curent folosite în prelucrarea polimerilor. Grefarea mecano-chimică se bazează pe mecanismul radicalic înlănțuit de transformare dirijată a structurii și proprietăților principalelor clase de polimeri utilizați în studiu, respectiv elastomerul cloroprenic [1].

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

În marea lor majoritate, cuplurile de polimeri au fost supuse prelucrării comune, în scopul îmbunătățirii unor proprietăți tehnologice și de exploatare.

În principal, noile tipuri de polimeri s-au utilizat în domeniul adezivilor pentru încălțăminte vulcanizată sau lipită la rece, valorile aderențelor fiind mult îmbunătățite.

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

Polimerii grefați reprezintă un tip de copolimeri care în prezent atrag din ce în ce mai mult atenția cercetătorilor și producătorilor de adezivi. Având în vedere importanța sintetizării unor compuși cu proprietăți prestabilite, s-a propus o serie de metode bazate pe folosirea proceselor de policondensare și polimerizare radicalică și ionică. Metodele studiate pot fi grupate astfel [2]:

- 1) Metode chimice:
  - a) Reacția de transfer de lanț;
  - b) Metoda copolimerizării;
  - c) Metoda punctelor active.
- 2) Metode ce utilizează radiațiile, care cuprind trei tipuri de procedee:
  - a) Iradierea amestecului sau soluției a doi

polymers;

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

### 3) Mechanical-chemical and mechanical-physical methods.

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

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

polimeri înalți;

- b) Iradierea polimerului care se găsește în contact cu monomerul, în soluție sau emulsie;
- c) Iradierea polimerului în mediu de argon.

### 3) Metode mecano-chimice și mecano-fizice.

Din multitudinea de procedee prezentate, în cazul cauciucului cloroprenic, s-au stabilit pentru experimentări două procedee de grefare, conform condițiilor de prelucrare și utilizare, astfel:

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

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

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

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

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

- Capacity 2 kg;
- Coefficient of friction 1–1,25;

Cauciucul cloroprenic utilizat în studiu (Neopren AD 20) este caracterizat printr-o cristalizare ridicată și vâscozitate Mooney ML (1+4) la 100°C, proprietăți specifice elastomerilor utilizați la producerea adezivilor pentru încălțăminte.

Operația de compoundare-grefare a fost realizată pe un valț de laborator, cu următoarele caracteristici:

- Capacitate 2 kg;
- Coeficient de fricție 1–1,25;

• Roller cylinders heated at the temperature of 60°C.

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

• Cilindrii valțului încălziți la temperatura de 60°C.

II. Pentru procedeul de grefare prin metoda chimică (metoda punctelor active) s-a realizat o instalație de laborator specifică condițiilor impuse de modul de lucru (Figura 1). Instalația este compusă dintr-o baie de apă electrică termoreglabilă în care s-a introdus vasul de reacție ce constă dintr-un balon cu trei ștuțuri. Vasul de reacție este confecționat din sticlă termorezistentă, la care se poate adapta un agitator tip elice, o pompă de vid, un termometru și un refrigerent.

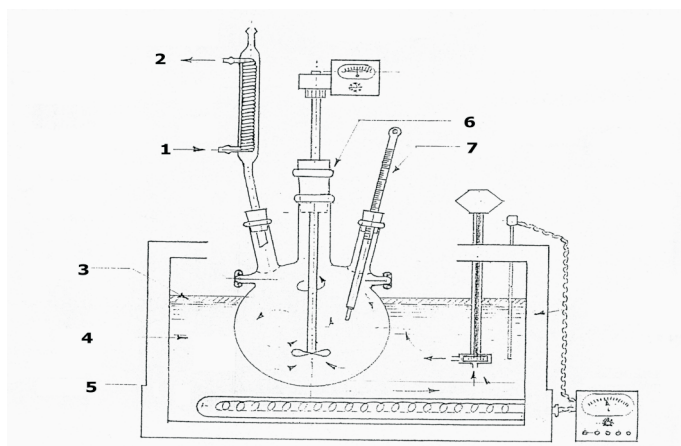


Figure 1. Equipment for chemical grafting of chloroprene rubber  
1 – cooling agent input; 2 – cooling agent output; 3 – paraffin layer to prevent water evaporation; 4 – water; 5 – bath heating resistance; 6 – propeller agitator; 7 – thermometer.

Figura 1. Instalație de grefare chimică a cauciucului cloroprenic  
1 – intrare agent răcire refrigerent; 2 – ieșire agent de răcire; 3 – strat parafină pentru a împiedica evaporarea apei; 4 – apă; 5 – rezistență încălzire baie; 6 – agitator elice; 7 – termometru.

Each instrument attached to the flask has a precise role in experimentation, namely [3]:

- The electric propeller agitator homogenizes the reaction mass;
- The vacuum pump exerts a pressure of 5 mm Hg in the vessel;
- The thermometer controls the temperature in the reaction mass;
- The refrigerator is connected to the source and prevents solvent evaporation from the reaction mass.
- With the help of this equipment, three types of grafted chloroprene rubber have been achieved, by increasing the grafting agent type; the recipes are presented in Table 1 (AD1, AD2, AD3).

The following work parameters have been used:

- Temperature 80–100°C

Fiecare instrument atașat balonului are un rol precis în experimentare, și anume [3]:

- Agitatorul electric tip elice, omogenizează masa de reacție;
- Pompa de vid realizează o presiune de 5 mm Hg în vas;
- Termometrul controlează temperatura din masa de reacție;
- Refrigerentul este legat la sursă și împiedică evaporarea solvenților din masa de reacție.
- Cu ajutorul acestei instalații, s-au realizat trei tipuri de cauciuc cloroprenic grefat, prin mărirea tipului de agent de grefare, rețeturile fiind prezentate în Tabelul 1 (AD1, AD2, AD3).

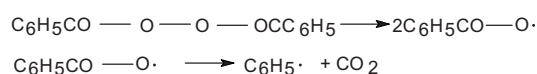
Parametrii de lucru utilizați au fost:

- Temperatura 80–100°C

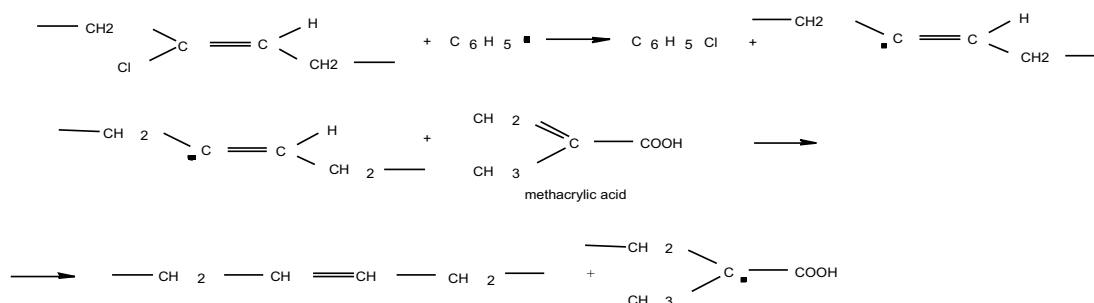
- Pressure 5 mm Hg
- Rotational speed 80 rotations/minute
- Time 5 h

The second grafting process is a chemical process, in the presence of a catalyst. This reaction is based on a chained homolytic mechanism with three characteristic stages, namely: initiation, propagation and stopping. The reaction is sensitive to initiators (benzoperoxide) and inhibitors (hydroquinone). After an induction period (in which the inhibitors in the product are consumed), the addition reactions of radicals to the polymeric structure begin, forming increasing macroradicals. The life of growing radicals is very short. They react extremely quickly with the elastomer, practically turning directly into the polymer with final degree of polymerization. Hydroquinone has been used as reaction inhibitor, which released a hydrogen atom to the peroxide radical, becoming in its turn an inactive free radical, stabilized by conjugation, which cannot initiate other reaction chains. The stages of the described reaction are [4]:

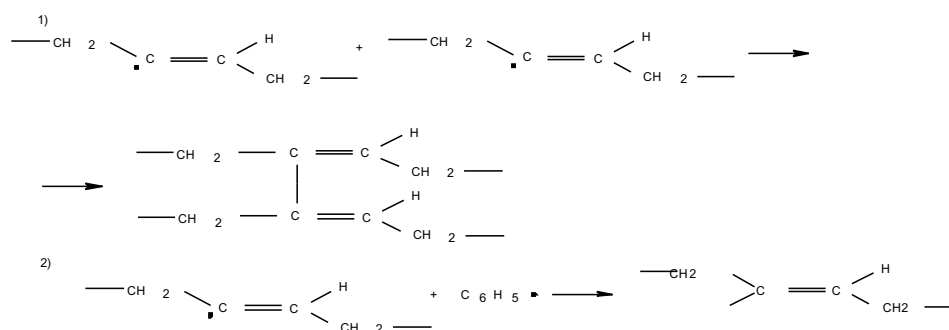
Initiation:



Propagation:



Stopping:



- Presiunea 5 mm Hg
- Turația 80 rotații/minut
- Timpul 5 h

Cel de-al doilea procedeu de grefare este un procedeu chimic, în prezența unui catalizator. Această reacție se bazează pe un mecanism homolitic înlănțuit cu trei etape caracteristice, și anume: inițiere, propagare și întrerupere. Reacția este sensibilă la inițiatori (peroxid de benzoil) și inhibitori (hidrochinonă). După o perioadă de inducție (în care se consumă inhibitorii prezenți în produs), încep reacțiile de adiție a radicalilor la structura polimerică formând macroradicali din ce în ce mai mari. Viața radicalilor în curs de creștere este foarte scurtă. Ei reacționează extrem de repede cu elastomerul transformându-se practic direct în polimerul cu grad de polimerizare final. Drept inhibitor de reacție s-a folosit hidrochinona, care a cedat radicalului peroxidic un atom de hidrogen, transformându-se la rândul ei în radical liber inactiv, stabilizat prin conjugare, care nu mai poate iniția alte lanțuri de reacție. Etapele reacției descrise sunt [4]:

Inițiere:

Propagare:

Întrerupere:

In this case, reactions are stopped with the help of an inhibitor, namely hydroquinone, which easily releases a hydrogen atom to the free radical, turning into free radicals poor in energy, which cannot initiate new reaction chains.

Following accomplished works, 10 blends of grafted chloroprene rubber have been obtained. These blends have been analyzed spectrometrically to obtain structure data.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

For determinations, an IR molecular absorption spectrometer has been used, in the range of 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  using the SPECORD 75 IR equipment.

The work method has been the following: the samples obtained by blending chloroprene rubber samples on roller with MgO, ZnO, phenolstyrene (as oxidant agent) and grafting agent (mentioned above) have been solubilized in toluene resulting solutions of 5% concentration [5, 6]. From these solutions transparent films have formed on 1-2 mm thick NaCl window. After solvent evaporation, spectra of studied samples have been recorded, presented in Figure 2.

These divide into four categories:

- Chloroprene rubber unprocessed on roller;
- Blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO, phenolstyrene and phthalic anhydride, processed on roller;
- Blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO, phenolstyrene, phthalic anhydride and grafting agent – methacrylic acid;
- Blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO, phenolstyrene, phthalic anhydride and grafting agent – methyl methacrylate.

After carrying out determinations, the following have been found:

1) Spectra recorded for the chloroprene rubber sample (unprocessed on roller) and the blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO and phenolstyrene (processed on roller) are similar. The signification of absorption bands that occur in both types of samples is presented in Table 2. To interpret IR absorption spectra, the following notations have been used:

- vibration intensity: i = intense; m = medium; s = weak;
- vibration type: v = valence vibration; r = sway vibration in the plane.

În acest caz, reacțiile se întrerup și cu ajutorul unui inhibitor, respectiv hidrochinonă, care cedează ușor un atom de hidrogen radicalului liber, transformându-se în radicali liberi săraci în energie, ce nu pot iniția lanțuri noi de reacție.

În urma lucrărilor efectuate s-au obținut 10 amestecuri de cauciuc cloroprenic grefat. Aceste amestecuri au fost analizate spectrometric pentru obținerea unor date de structură.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

Pentru determinări s-a utilizat un spectrometru de absorbție moleculară în IR, pe domeniul 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  utilizând aparatul SPECORD 75 IR.

Modul de lucru a fost următorul: probele ce au fost obținute prin amestecare pe valț a mostrelor de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat (ca agent oxidant) și agent de grefare (menționat mai sus) au fost solubilizate în toluen rezultând soluții de concentrație 5% [5, 6]. Din aceste soluții s-au format filme transparente pe fereastră de NaCl, cu o grosime de 1-2 mm. După evaporarea solventului s-au înregistrat spectrele probelor studiate, prezentate în Figura 2.

Acestea se împart în patru categorii:

- Cauciuc cloroprenic neprelucrat pe valț;
- Amestec de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat și anhidridă ftalică, prelucrat pe valț;
- Amestec de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat, anhidridă ftalică și agent de grefare – acid metacrilic;
- Amestec de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO, fenolstirenat, anhidridă ftalică și agent de grefare – metacrilat de metil.

În urma determinărilor efectuate s-au constatat următoarele:

1) Spectrele înregistrate pentru mostra de cauciuc cloroprenic (neprelucrată pe valț) și respectiv amestecul de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO și fenolstirenat (prelucrat pe valț) sunt asemănătoare. Semnificația benzilor de absorbție ce apar la ambele tipuri de probe este prezentată în Tabelul 2. Pentru interpretarea spectrelor de absorbție în IR au fost utilizate următoarele notații:

- intensitatea vibrației: i = intensă; m = medie; s = slabă;
- tipul vibrației: v = vibrație de valență; r = vibrație de legănare în plan.

Table 2: Absorption bands of chloroprene rubber  
 Tabelul 2: Benzi de absorbție ale cauciucului cloroprenic

Absorption band (cm <sup>-1</sup> ) Banda de absorbție (cm <sup>-1</sup> )	Band attribution Atribuirea benzilor
2900 i	v(CH <sub>2</sub> ) asymmetric
2820 s	v(CH <sub>2</sub> ) symmetric
1640 i	v(C=CH <sub>2</sub> )
1525 i	v(C=CH <sub>2</sub> )
1280 s	(CH <sub>2</sub> ) <sub>r</sub>
1100 i	C-C
989 s	C-C
825 i	CH in C=CH <sub>2</sub> trans
600 i	C-Cl

Comparing the spectra of the two chloroprene rubber samples, it is found that in the case of the blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO and phenolstyrene, weak bands occur in the 1150-1200 cm<sup>-1</sup> and 550-650 cm<sup>-1</sup> domain corresponding to vibrations of C-Cl bonds. This behaviour can be attributed to breakdown (following processing on roller, at 60°C).

Comparând spectrele celor două probe de cauciuc cloroprenic, se constată că în cazul amestecului de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO și fenolstirenat apar benzi slabe în domeniul 1150-1200 cm<sup>-1</sup> și respectiv 550-650 cm<sup>-1</sup>, ce corespund unor vibrații ale legăturilor C-Cl. Această comportare poate fi pusă pe seama plastifierii (în urma prelucrării pe valț, la 60°C).

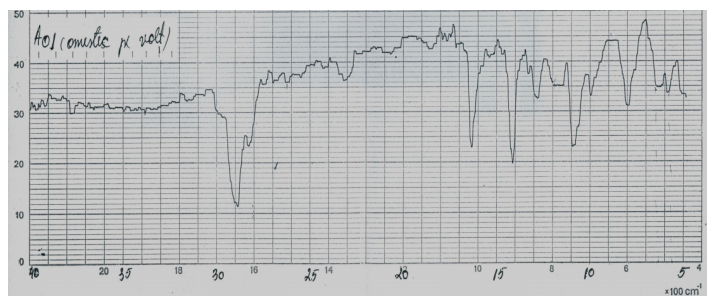
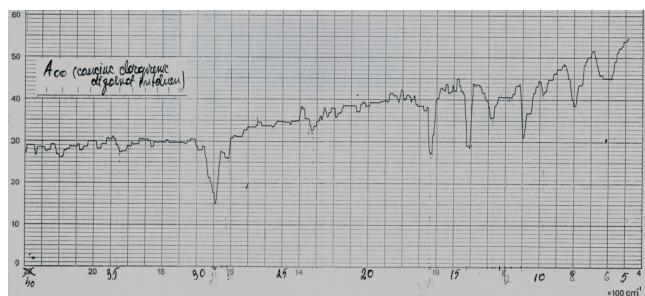


Figure 2. IR spectra for chloroprene rubber sample (unprocessed on roller) and for the blend of chloroprene rubber with MgO, ZnO and phenolstyrene (processed on roller) respectively

Figura 2. Spectre IR pentru mostra de cauciuc cloroprenic (neprelucrată pe valț) și respectiv amestecul de cauciuc cloroprenic cu MgO, ZnO și fenol-stirenat (prelucrat pe valț)

2) Another set of spectral determinations have been made for the following blends: chloroprene rubber + MgO + ZnO + phenolstyrene + phthalic anhydride, namely AB1, AB2 and AB3 blends whose composition is described in Table 1 and which are presented in Figure 3. The following changes have been found compared to spectra from the samples in item (1);  
 - the occurrence of intense bands at 1750 cm<sup>-1</sup> (valence vibrations  $\nu_{C=O}$  in the -O-CO-O- group), 11000 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$  in the -CO-O-CO- anhydride group) and at 700 cm<sup>-1</sup>

2) Un alt set de determinări spectrale s-au făcut pentru următoarele amestecuri: cauciuc cloroprenic + MgO + ZnO + fenolstirenat + anhidridă ftalică, respectiv amestecurile AB1, AB2 și AB3 cu compoziția descrisă în Tabelul 1 și prezentate în Figura 3. S-au constatat următoarele modificări față de spectrele mostrelor de la punctul (1):

- apariția unor benzi intense la 1750 cm<sup>-1</sup> (vibrații de valență  $\nu_{C=O}$  în gruparea -O-CO-O-), 11000 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$  în gruparea anhidridă -CO-O-CO-) și la 700 cm<sup>-1</sup> (C-H în benzen meta-disubstituit), precum și a unei benzi

(C-H in benzene meta-disubstituted), as well as a weak band at  $1840\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  in the anhydride group);

- the change in intensity of absorption bands signaled in the spectrum of chloroprene rubber. Thus, an accentuated fall of the intensity of bands at  $1640\text{ cm}^{-1}$  and  $825\text{ cm}^{-1}$  is found. Also, in the place of the plateau at  $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  two bands at  $510$  and  $650\text{ cm}^{-1}$  occur. The occurrence of bands at  $1750$ ,  $1840$  and  $700\text{ cm}^{-1}$  respectively, corresponding to functional groups of phthalic anhydride can be attributed to the introduction of this compound in the blend structure. The intensity reduction of bands at  $1640$  and  $825\text{ cm}^{-1}$  attributed to C=C groups can be considered a result of binding phthalic anhydride on the polymeric chain of chloroprene.

slabe la  $1840\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  în gruparea anhidridă);

- modificarea intensității unor benzi de absorbție semnalate în spectrul cauciucului cloroprenic. Astfel, se constată o scădere accentuată a intensității benzilor de la  $1640\text{ cm}^{-1}$  și  $825\text{ cm}^{-1}$ . De asemenea, în locul palierului de la  $550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  apar două benzi la  $510$  și respectiv  $650\text{ cm}^{-1}$ . Apariția benzilor de la  $1750$ ,  $1840$  și respectiv  $700\text{ cm}^{-1}$ , corespunzătoare grupărilor funcționale ale anhidridei ftalice pot fi puse pe seama introducerii în structura amestecului a acestui compus. Micșorarea intensității benzilor de la  $1640$  și  $825\text{ cm}^{-1}$  atribuite unor grupări C=C poate fi considerată un rezultat al legării anhidridei ftalice pe lanțul polimeric al cloroprenului.

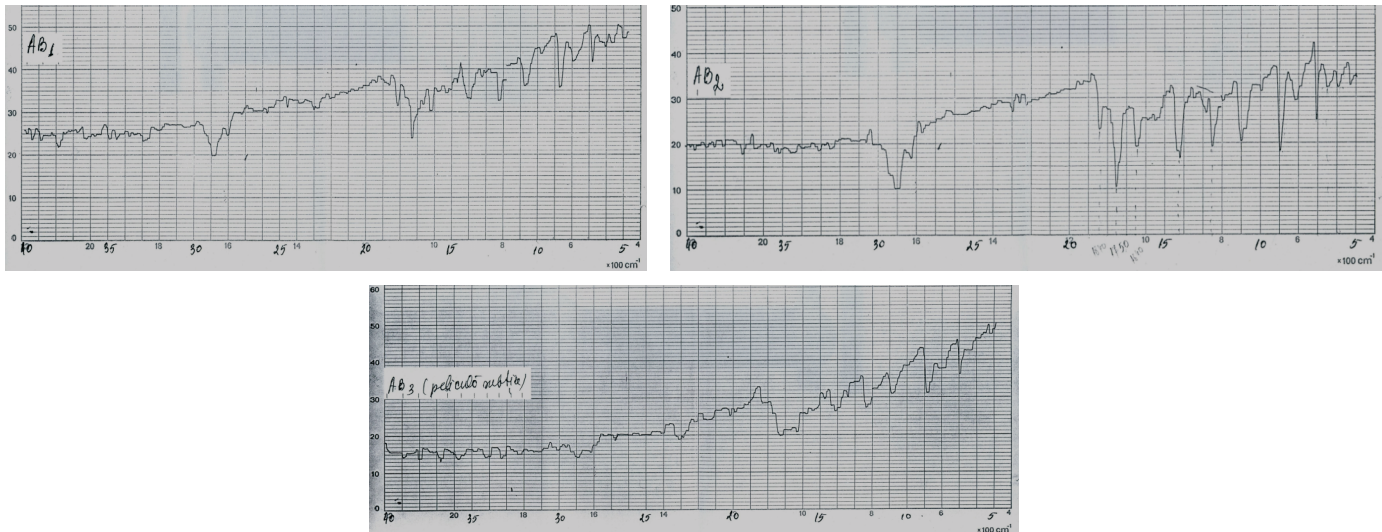


Figure 3. IR spectra recorded for blends AB1, AB2 and AB3 (Table 1)  
 Figura 3. Spectre IR pentru amestecurile AB1, AB2 și AB3 (Tabelul 1)

3) The third series of spectra has been done for chloroprene rubber blends + MgO + ZnO + phenolstyrene + methacrylic acid, namely AC1, AC2 and AC3 blends whose composition is described in Table 1 and which are presented in Figure 4. As compared to spectra of samples in item (1) the following changes have been noticed: the bands at  $2900$  and  $1640\text{ cm}^{-1}$  are greatly diminished. Also, the occurrence of an intense band is noticed at  $1550\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$  asymmetric in the COO- group). In the place of the plateau at  $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  occurs a weak band at  $120\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  and OH in -COOH group). The peak at  $1100\text{ cm}^{-1}$  has disappeared, and the bands at  $825$  and

3) A treia serie de spectre s-a făcut pentru amestecuri de cauciuc cloroprenic + MgO + ZnO + fenolstirenat + acid metacrilic, respectiv amestecurile AC1, AC2 și AC3 cu compoziția descrisă în Tabelul 1 și prezentate în Figura 4. Față de spectrele probelor de la punctul (1) s-au observat următoarele modificări: benzile de la  $2900$  și  $1640\text{ cm}^{-1}$  sunt mult diminuate. Se constată, de asemenea, apariția unei benzi intense la  $1550\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$  asimetric în gruparea COO-). În locul palierului de la  $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  apare o bandă slabă la  $120\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  și OH în gruparea -COOH). S-a constatat dispariția picului de la  $1100\text{ cm}^{-1}$ , iar benzile de la  $825$  și  $600\text{ cm}^{-1}$  prezintă intensitate mai



600  $\text{cm}^{-1}$  exhibit lower intensity. It is assumed that the changes occurred in the IR spectra are due to grafting of the methacrylic acid in the structure of chloroprene.

mică. Se presupune că modificările apărute în spectrele IR se datorează grefării acidului metacrilic în structura cloroprenului.

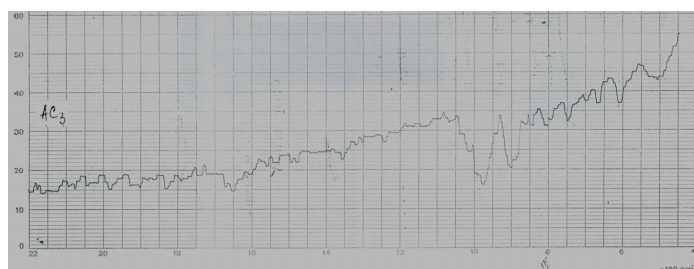
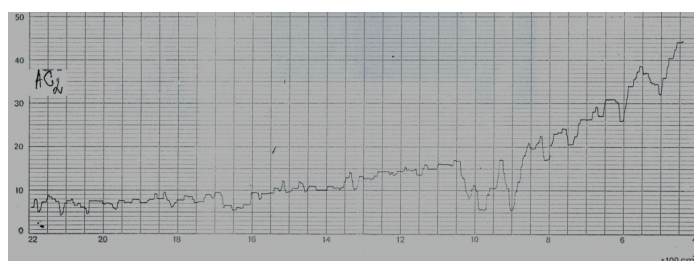
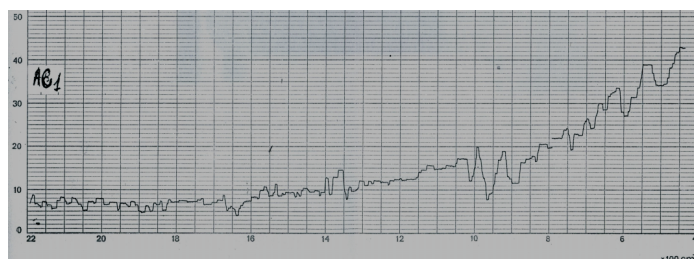


Figure 4. IR spectra for blends AC1, AC2 and AC3 (Table 1)  
Figura 4. Spectre înregistrate pentru amestecurile AC1, AC2 și AC3 (Tabelul 1)

4) The fourth series of spectra has been done for chloroprene rubber blends + MgO + ZnO + phenolstyrene + methyl methacrylate, namely AD1, AD2 and AD3 blends whose composition is described in Table 1 and which are presented in Figure 5. The only changes occurring in the spectra of these blends as compared to the chloroprene rubber blend are the following: the occurrence of weak bands at 1365  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) and 800  $\text{cm}^{-1}$  respectively (OH in C=C trisubstituted), which confirms the grafting of methyl methacrylate in the basic polymer structure.

4) A patra serie de spectre s-a făcut pentru amestecuri de cauciuc cloroprenic + MgO + ZnO + fenolstirenat + metacrilat de metil, respectiv amestecurile AD1, AD2 și AD3 cu compoziția descrisă în Tabelul 1 și prezentate în Figura 5. Singurele modificări ce apar în spectrele acestor amestecuri față de amestecul de cauciuc cloroprenic sunt următoarele: apariția unor benzi slabe la 1365  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) și respectiv 800  $\text{cm}^{-1}$  (OH în C=C trisubstituită), ce atestă grefarea metacrilatului de metil în structura polimerului de bază.

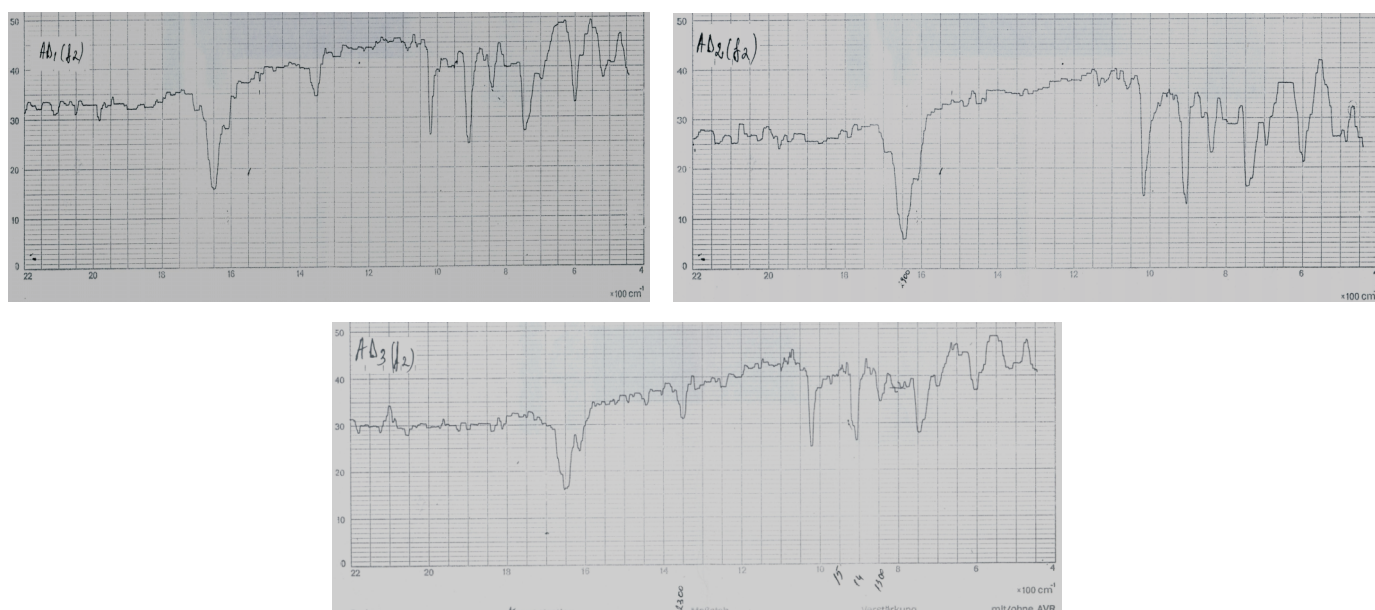


Figure 5. Spectra recorded for blends AD1, AD2 and AD3 (Table 1)  
 Figura 5. Spectre înregistrate pentru amestecurile AD1, AD2 și AD3 (Tabelul 1)

## CONCLUSIONS

The study regarding grafting functional groups on the structure of chloroprene rubber has been done by means of IR spectroscopy. Using this analysis technique has allowed highlighting possible interactions between chloroprene rubber and grafting agent. The simplicity of the analysis method, as well as the possibility of interpreting spectra based on spectra catalogues make this stage indispensable within a research programme whose subject is polymer blends.

From the obtained results, it is found that the grafting agents used have changed the structure of chloroprene rubber, as far as the C – Cl and C = CH<sub>2</sub> bonds from the polymer chain are concerned, which have diminished depending on the concentration of the grafting agent. At the same time, besides the diminishing of the above-mentioned links, the occurrence of groups characteristic to the inserted grafting agents has been noticed on the spectrum.

The obtained grafted rubber has been used to manufacture chloroprene adhesive solutions, which have been characterized according to standards in force and have proven the fact that the grafting process has optimized the adhesiveness of the chloroprene elastomer. Results of adhesiveness tests will be presented in the second part of this paper.

## CONCLUZII

Studiul privind grefarea pe structura cauciucului cloroprenic a unor grupări funcționale s-a făcut cu ajutorul spectroscopiei IR. Utilizarea acestei tehnici de analiză a permis punerea în evidență a interacțiunilor posibile cauciuc cloroprenic – agent de grefare. Simplitatea metodei de analiză precum și posibilitatea interpretării spectrelor pe baza cataloagelor spectrale fac indispensabilă această etapă în cadrul unui program de cercetare ce are ca obiect de studiu amestecuri de polimeri.

Din rezultatele obținute se constată că agenții de grefare utilizați au modificat structura cauciucului cloroprenic, în ceea ce privește legăturile C – Cl și C = CH<sub>2</sub> din lanțul polimeric, care s-au diminuat în funcție de concentrația de agent de grefare. Totodată, în afara diminuării legăturilor sus menționate s-a observat apariția pe spectru a unor grupări caracteristice agenților de grefare introduși.

Cauciucul grefat obținut a fost utilizat la fabricarea unor soluții de adezivi cloroprenici, care s-au caracterizat conform standardelor în vigoare și au demonstrat faptul că procesul de grefare a optimizat adezivitatea elastomerului cloroprenic. Rezultatele testelor de adezivitate vor fi prezentate în partea a doua a prezentei lucrări.

## REFERENCES

1. Tullius, T.D., *Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol. 5, Pergamon, eds.: J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, K.S. Suslick, Oxford, 1996, 317-343.*
2. Helissey, P., Giorgi–Renault, S., Renault, J., *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, **37**, 9, 2413-2425.
3. Gohy, J.F., Varshney, S.K., Jérôme, R., *Macromolecules*, **2001**, **34**, 3361.
4. Hassan, P.A., Kulshreshtha, S.K., *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **300**, 744.
5. Kissa, E., *Dispersions: Characterization, Testing, and Measurement, Surfactant Science Series vol. 84, 1999, Dekker, New York.*
6. Phillips, V.A., Lifshin, E., *Structural characterization of materials by use of electron microscopy and spectroscopy, Annual Reviews, Mater. Sci.*, **1971**, **1**, 1-92.
7. Harnagea, F., Roşculeţ, V., *Leather and Footwear Journal*, **2006**, **6**, 3, 13.

