

INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF REINFORCING AGENTS ON POLYMER STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

INFLUENȚA DIVERSELOR TIPURI DE AGENȚI DE RANFORSARE ASUPRA STRUCTURILOR POLIMERICE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRILIC

Maria FICAI^{1*}, Ana STAN², Adriana STEFAN², Mihai GEORGESCU¹, Mihaela VILSAN¹

¹National Research and Development Institute for Textiles and Leather – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

²National Institute of Aerospace Research “Elie Carafoli”, 220 Iuliu Maniu Blvd., Bucharest, Romania, anastan@incas.ro

INFLUENCE OF VARIOUS TYPES OF REINFORCING AGENTS ON POLYMER STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

ABSTRACT. In this paper a multitude of polymer blends on a Brabender laboratory roll in the presence of many auxiliary materials with well-determined role in influencing the properties of the finished product. Upon the analysis of physical-mechanical values, it can be noticed that the density of polymer structures increases proportionally with filler quantity, while properties such as elasticity decrease proportionally with it. Due to the fact that butadiene-co-acrylonitrile rubber is not crystallized by stretching, in the absence of reinforcing agents, it often has unsatisfactory physical-mechanical properties. In the presence of active reinforcing agents of nano sizes, due to the large specific surface, the interactions developed between elastomer and reinforcing agents are maximized leading to compatibilization. Based on results obtained from experiments, it can be stated that polymer structures based on butadiene-co-acrylonitrile rubber are resistant to immersion in isoctane, in strong acids and bases, in mineral oils and organic plasticizers. The obtained blends have optimal characteristics for use in the field of vulcanized footwear for general use, in the food industry, for gaskets, and due to their resistance to immersion in isoctane, acids and bases, they can be used in aggressive environments.

KEY WORDS: reinforcing agents, hardness, butadiene-co-acrylonitrile rubber.

INFLUENȚA DIVERSELOR TIPURI DE AGENȚI DE RANFORSARE ASUPRA STRUCTURILOR POLIMERICE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRILIC

REZUMAT. În lucrarea prezentă au fost realizate o multitudine de amestecuri polimerice pe un valț de laborator de tip Brabender în prezența a numeroase materiale auxiliare cu rol bine determinat în influențarea proprietăților produsului finit. La analiza valorilor fizico-mecanice se poate observa că densitatea structurilor polimerice crește direct proporțional cu cantitatea de șarjă, în timp ce unele proprietăți, cum ar fi elasticitatea, scad direct proporțional cu aceasta. Datorită faptului că cauciul butadien-co-acrilonitrilic nu cristalizează prin întindere, în lipsa agentilor de ranforsare prezintă de cele mai multe ori proprietăți fizico-mecanice nesatisfăcătoare. În prezența agentilor de ranforsare activi de dimensiuni nano, datorită suprafeței specifice mari, interacțiile ce se dezvoltă între elastomer și agentii de ranforsare sunt maximizate conducând la compatibilizare. Pe baza rezultatelor obținute în urma experimentărilor, se poate afirma că structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic rezistă la imersie în izooctan, în acizi și baze tari, în uleiuri minerale și plastifianti organici. Amestecurile obținute prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălțăminteii vulcanizate pentru uz general, în industria alimentară, garnituri, iar datorită rezistenței la imersie în izooctan, acizi și baze, pot fi utilizate în medii agresive.

CUVINTE CHEIE: agenți de ranforsare, duritate, cauciuc butadien-co-acrilonitrilic.

L'INFLUENCE DE DIFFÉRENTS TYPES D'AGENTS DE RENFORCER SUR LES STRUCTURES POLYMÉRIQUES À BASE DE CAOUTCHOUC BUTADIÈNE-CO-ACRYLONITRILE

RÉSUMÉ. L'article présente la réalisation de plusieurs variétés de mélanges de polymères sur un cylindre de laboratoire de type Brabender, en présence de nombreux matériaux auxiliaires au rôle bien établi dans l'influence sur les propriétés du produit final. Sur l'analyse des valeurs physiques et mécaniques on peut observer que la densité des structures polymériques augmente en proportion directe avec la quantité de charge, tandis que certaines propriétés, telles que l'élasticité, baissent en proportion directe avec elle. Parce que le caoutchouc butadiène- co-acrylonitrile ne se cristallise pas par l'étiènement, sans les agents de renforcement, il a pour la plupart des propriétés physiques et mécaniques peu satisfaisantes. Dans la présence des agents de renforcement actifs à l'échelle nanométrique, en raison de la grande surface spécifique, les interactions qui se développent entre l'élastomère et les agents de renforcement sont maximisées menant à la compatibilisation. À base des résultats des expériences, on peut dire que les structures polymériques à base de caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile sont résistantes à l'immersion dans l'isoctane, les acides et les bases fortes, dans les huiles de pétrole et dans les plastifiants organiques. Les mélanges obtenus ont des caractéristiques optimales pour une utilisation dans le domaine des chaussures vulcanisées pour un usage général, dans l'industrie alimentaire, pour les joints, et grâce à leur résistance à l'immersion dans l'isoctane, les acides et les bases, ils peuvent être utilisés dans des environnements agressifs.

MOTS-CLÉS: agents de renforcement, dureté, caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile.

INTRODUCTION

Acrylonitrile-butadiene copolymers (NBR) were synthesized for the first time in 1930 by the I.G.

INTRODUCERE

Copolimerii butadien-acrilonitrilici (NBR) au fost sintetizați pentru prima oară în 1930 de către I.G.

* Correspondence to: Maria FICAI, National Research and Development Institute for Textile and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, email: icpi@icpi.ro

Farbenindustrie in Germany. A synthetic rubber with resistance to oils, greases, and liquid fuels thus became available for the first time [1].

The demands of the end-user have led to advances in polymer chemistry which now provide the industry with elastomeric materials which are resistant to continuous use at almost 300°C, are immune to the attack of almost every known solvent and oxidizing chemical and have saturated polymer backbones that resist ozone at exceptional concentration [2].

The filling material reduces the production cost, but can also lead to improving electrical, mechanical and thermal characteristics. The compatibility between polymers and filling material produces the interfacial tension value, which influences the quality of advanced polymers [3].

Hardness of nitrilic rubber compositions is proportional with the filler and sulfur quantity corresponding to the blend type [4].

Low-cost mineral fillers have been upgraded with organofunctional silanes to obtain creditable performance as reinforcing fillers in rubber.

Silane-treated fillers generally have improved dispersion in the compound, and may modify the rate of cure, but the primary advantage of the treatment is related to interfacial adhesion between polymer and filler.

Surface modification of mineral fillers with "coupling agents" in rubber has generally been directed toward improved mechanical properties of the composite as related to improved adhesion across the interface.

Calcium carbonate is not a reinforcing filler, and is used only as an extender in blends with soft carbon black to replace thermal blacks [5].

EXPERIMENTAL

Laboratory experiments carried out to make compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber with fillers and auxiliary materials were done on a laboratory roll with temperature adjustment, with blend capacity of approx. 1 Kg.

Materials

a) Butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) with the

Farbenindustrie în Germania. Astfel s-a realizat pentru prima oară un cauciuc sintetic rezistent la uleiuri, unsori și combustibile lichide [1].

Cerințele utilizatorilor finali au dus la progrese în chimia polimerilor, care oferă acum industriei materiale elastomerice rezistente la utilizare continuă la aproximativ 300°C, imune la atacul tuturor solventilor cunoscuți și substanțelor chimice oxidante și care au o bază de polimer saturat rezistentă la ozon în concentrații excepționale [2].

Materialul de umplutură reduce costul de producție, dar poate să conducă și la îmbunătățirea unor caracteristici electrice, mecanice și termice. Compatibilitatea dintre polimer și umplutură produce mărimea tensiunii interfaciale, ceea ce influențează primordial calitatea polimerilor avansați [3].

Duritatea compozиiilor de cauciuc nitrilic este direct proporțională cu cantitatea de șarjă și de sulf corespunzătoare tipului de amestec [4].

Șarjele minerale ieftine au fost îmbunătățite cu silani organo-funcționali pentru a obține performanțe reușite ca șarje de ranforsare pentru cauciuc.

Șarjele tratate cu silan au în general o dispersie îmbunătățită în compozit, și pot modifica rata de vulcanizare, dar principalul avantaj al tratamentului se referă la adeziunea interfacială dintre polimer și șarjă.

Modificarea suprafeței șarjelor minerale cu „agenți de cuplare” la cauciuc a avut ca obiectiv general îmbunătățirea proprietăților mecanice ale compozitului în raport cu îmbunătățirea adeziunii de-a lungul interfeței.

Carbonatul de calciu nu este un agent de ranforsare, fiind utilizat ca agent de umplutură în amestecuri împreună cu negrul de fum pentru a înlocui negrul de fum termic [5].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experimentările de laborator efectuate pentru realizarea compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic cu șarjele și materialele auxiliare s-au realizat pe un valț de laborator cu posibilitate de reglare a temperaturii, cu capacitatea de amestec de cca. 1 Kg.

Materiale

a) Cauciuc butadien-acrilonitrilic (NBR) cu

following properties: acrylonitrile content of 34%, Mooney (100°) viscosity 32 ± 3 , density 0.98 g/cm^3 .

b) Precipitated calcium carbonate as inert reinforcing agent, as well as active reinforcing agents: silica SiO_2 commercially named ULTRASIL (VN_3) with a specific surface of 500 m^2 , bentonite, which is a synthetic aluminosilicate with density of $2.6\text{-}2.7\text{ g/cm}^3$ and particle size of $0.5\text{ }\mu\text{m}$ and montmorillonite commercially named Cloisite 93, a mineral clay of treated silicate type, of nanometric sizes, with layered structure having specific density of $1.8\text{-}2.0\text{ g/cm}^3$.

c) Vulcanization activators: precipitated zinc oxide ZnO (inorganic activator) with density of $5.5\text{ (g/cm}^3)$, specific or active surface of $45\text{-}55\text{ m}^2/\text{g}$ and stearin (organic activator) with the following properties: saponification value of $200\text{ mg KOH/g}\cdot\text{min}$, ester number of $5\text{ mg KOH/g}\cdot\text{max}$, iodine absorption number of $5\text{ mg I}/100\text{ g sub, max}$ and humidity of 0.5% .

d) Vulcanization accelerators Vulcxit Th (tetramethylthiuram disulphide) – is an ultra-fast accelerator and has the following characteristics and properties: density 1.40 g/cm^3 , melting point $<146^\circ\text{C}$; Vulcxit D (diphenyl guanidine) – is a slow vulcanization accelerator with the following typical properties: density 1.19 g/cm^3 , $T_{t>145}$.

e) Antioxidants: N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (IPPD) with density of 1.1 g/cm^3 , freezing point $<76.5^\circ\text{C}$.

f) Vulcanization agent: sulfur

g) Organic plasticizer.

Method

Polymeric compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber have been obtained by compounding it with four types of fillers (calcium carbonate, precipitated silica, bentonite and montmorillonite) in the presence of activators and other ingredients necessary for rubber blends processed by vulcanization on a laboratory roll.

Homogenization on roll was done under the following conditions:

- Cylinder rotational speed: 24 r/min. ;
- Temperature of rollers, as follows: front roller: $40\pm5^\circ\text{C}$ and back roller: $35\pm5^\circ\text{C}$.

The operation mode on the roll when making compounds based on butadiene-acrylonitrile rubber is the following:

- Rubber is introduced on the roll (1-2 mm) and

următoarele proprietăți: conținut de acrilonitruil de 34%, viscozitate Mooney (100°) 32 ± 3 , densitate $0,98\text{ g/cm}^3$.

b) Agent de ranforsare inert carbonat de calciu precipitat, precum și agenți de ranforsare activi: silice SiO_2 cu denumirea comercială ULTRASIL (VN_3) având o suprafață specifică mare de 500 m^2 , bentonită, care este un aluminosilicat sintetic cu densitatea de $2,6\text{-}2,7\text{ g/cm}^3$ și dimensiunea particulelor de $0,5\text{ }\mu\text{m}$ și montmorilonit cu denumirea comercială Cloisite 93, o argilă minerală de tip silicat tratat, de dimensiuni nanometrice, cu structură stratificată având densitatea specifică de $1,8\text{-}2,0\text{ g/cm}^3$.

c) Activatori de vulcanizare: oxidul de zinc precipitat ZnO (activator anorganic) cu densitatea de $5,5\text{ (g/cm}^3)$, suprafață specifică sau activă de $45\text{-}55\text{ m}^2/\text{g}$ și stearină (activator organic) cu următoarele proprietăți: indice de saponificare de $200\text{ mg KOH/g}\cdot\text{min}$, indice de esterificare $5\text{ mg KOH/g}\cdot\text{max}$, indice de iod $5\text{ mg I}/100\text{ g sub, max}$ și umiditate de 0.5% .

d) Acceleratori de vulcanizare Vulcxit Th (disulfură de tetrametiltiuram) – este un acceleratoare ultrarapid și prezintă următoarele caracteristici și proprietăți tipice: densitate $1,40\text{ g/cm}^3$, punct de topire $<146^\circ\text{C}$; Vulcxit D (difenil guanidină) – este un acceleratoare de vulcanizare lent cu următoarele proprietăți tipice: densitate $1,19\text{ g/cm}^3$, $T_{t>145}$.

e) Antioxidanți: N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamină (IPPD) cu densitatea de $1,1\text{ g/cm}^3$, punct de solidificare $<76,5^\circ\text{C}$.

f) Agent de vulcanizare: sulf

g) Plastifianti organici.

Metodă

Compoundurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic au fost obținute prin compoundarea acestuia cu patru tipuri de șarje (carbonat de calciu, silice precipitată, bentonită și montmorilonit) în prezența activatorilor și a altor ingrediente necesare amestecurilor de cauciuc procesate prin vulcanizare pe un valț de laborator.

Omogenizarea pe valț s-a efectuat în următoarele condiții:

- Viteza de rotație a cilindrilor: 24 r/min. ;
- Temperatura rolelor, astfel: rolă din față: $40\pm5^\circ\text{C}$ și rolă din spate: $35\pm5^\circ\text{C}$.

Modul de lucru pe valț la realizarea compoundurilor pe bază de cauciuc butadien-acrilonitrilic este următorul:

- Se introduce cauciucul pe valț (1-2 mm) și se amestecă până devine ușor de prelucrat (plastifiearea

it is mixed until it becomes easy to process (rubber breakdown);

➤ ZnO, calcium stearate or stearin are added;

➤ Charges, mineral and paraffin oil + reinforcing agents are added and mixed until the compound is perfectly homogenous at the temperature of 40°C;

➤ IPPD + PEG antioxidant is added and the blend is cut to homogenization;

➤ Roll temperature is decreased to room temperature; sulfur and vulcanization agents are added and it is refined.

The order in which materials are introduced and the roll processing times of the four compounds are presented in Table 1.

cauciucului);

➤ Se adaugă ZnO, stearatul de calciu sau stearina;

➤ Se adaugă șarjele, uleiul mineral și parafinic + agenții de ranforsare și se amestecă până când compoundul devine perfect omogen la temperatura de 40°C;

➤ Se adaugă antioxidantul IPPD + PEG și se tăie amestecul până la omogenizare;

➤ Se scade temperatura valțului la temperatura camerei; se adaugă sulful și agenții de vulcanizare și se rafinează.

Ordinea de introducere a materialelor și timpii de prelucrare pe valț a celor patru compounduri sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: The order and times of introducing materials

Tabelul 1: Ordinea și timpii de introducere a materialelor

No. Nr. crt.	Order of introduction <i>Ordinea introducerii</i>	Times of introducing materials (min.) <i>Timpii de introducere a materialelor (min.)</i>
1.	Butadiene-co-acrylonitrile rubber <i>Cauciuc butadien-co-acrilonitrilic</i>	10
2.	ZnO + stearin or calcium stearate <i>ZnO + stearină sau stearat de calciu</i>	2
3.	CaCO ₃ + oil + reinforcing agents <i>CaCO₃ + ulei + agenți de ranforsare</i>	12
4.	IPPD+PEG antioxidant <i>Antioxidant IPPD+PEG</i>	2
5.	Sulfur + vulcanization accelerators <i>Sulf + acceleratori de vulcanizare</i>	3
6.	Refinement <i>Rafinare</i>	3

The first series of experiments was done by varying the quantity of calcium carbonate (0, 20, 40, 60, 80, 100 g in relation to 100 g butadiene-acrylonitrile rubber), inactive charge used in blends based on natural rubber. In the following compound variants, the quantity of calcium carbonate kept constant in proportion of 50% in relation to rubber content. Silicon dioxide was introduced in larger quantities (0, 20, 40, 60, 80, 100 g in relation to 100 g rubber), and for the other types of charges, bentonite and montmorillonite have been used in limited quantities of 0, 2, 6, 14 g in relation to 100 g rubber.

O primă serie de experimentări s-a realizat prin varierea cantității de carbonat de calciu (0, 20, 40, 60, 80, 100 g raportat la 100 g cauciuc butadien-acrilonitrilic), șarja inactivă utilizată la amestecurile pe bază de cauciuc natural. La următoarele variante de componzite s-a menținut constantă cantitatea de carbonat de calciu în proporție de 50% raportată la conținutul de cauciuc. Bioxidul de siliciu s-a introdus în cantități mai mari (0, 20, 40, 60, 80, 100 g raportat la 100 g cauciuc), iar pentru celelalte tipuri de șarje, bentonita și montmorilonitul s-au folosit în cantități limitate de 0, 2, 6, 14 g raportate la 100 g cauciuc.

Obtaining Samples for Quality Control of the Blend

In order to obtain plates to determine physical-mechanical indicators (normal state) and durability, samples have been taken from sheets in the following sizes:

- 150 mm x 150 mm x 2 mm;
- 70 mm x 70 mm x 6 mm.

Plates were obtained in an electric press, by compression, between its scales, at a temperature of 160°C and time values, depending on the results from rheograms attached to the paper.

The stages and working conditions to obtain the plates:

- Pressing with pressure of 200 Pa – depending on rheological values (about 15 min.);
- Cooling with pressure of 200 Pa – 3 min.

Quality Control of Rubber Plates with Charges

Quality control of rubber blends with charges consisted in determining:

- Rheological indexes;
- Physical-mechanical indexes.

RESULTS AND DISCUSSION

After a stabilization of blends based on butadiene-co-acrylonitrile rubber at room temperature, they have been subjected to physical-mechanical tests, with the following results:

- Hardness values vary in large proportions from 46 to 73° Sh A in relation to control values (from 42 to 73° Sh A) depending on the filler content used in making compounds, which proves that hardness increases proportionally with the filler quantity.

- Resistance to wear. By compounding rubber with various types of fillers, its value increases, though the values are within normal standards for vulcanized rubber (maximum 300-400 mm³). Compounds containing silicon dioxide have low values (at maximum filler concentration values of 218 mm² have been obtained).

- Tensile strength. Introducing reinforcement agents into the rubber blends leads to decreasing blend elasticity and to increasing tensile strength, from values

Realizarea probelor pentru controlul calitativ al amestecului

Pentru a obține plăci pentru determinarea indicatorilor fizico-mecanici (stare normală) și a rezistenței la uzură, s-au prelevat probe din foi la următoarele dimensiuni:

- 150 mm x 150 mm x 2 mm;
- 70 mm x 70 mm x 6 mm.

Obținerea plăcilor s-a realizat într-o presă electrică, prin metoda compresiei, între platanele acesteia, la o temperatură de 160°C și valori de timp, în funcție de rezultatele din reogramele anexate lucrării.

Etapele și condițiile de lucru pentru realizarea plăcilor:

- Presare cu presiunea de 200 Pa – în funcție de valorile reologice (cca. 15 min.);
- Răcire cu presiunea de 200 Pa – 3 min.

Controlul calitativ al plăcilor de cauciuc cu șarje

Controlul calitativ al amestecurilor de cauciuc cu șarje a constat în determinarea:

- Indicilor reologici;
- Indicilor fizico-mecanici.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

După o stabilizare a amestecurilor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic la temperatura camerei, acestea au fost supuse încercărilor fizico-mecanice rezultând următoarele:

- Valorile durătății variază în proporții mari de la 46-73 ° Sh A raportate la valorile de referință (de la 42 la 73° Sh A) în funcție de conținutul de șarjă utilizată la realizarea compoundurilor, fapt ce demonstrează că duritatea crește proporțional cu cantitatea de șarjă.

- Rezistența la uzură. Prin compoundarea cauciucului cu diferite tipuri de șarje, valoarea ei se schimbă, mărinindu-se; totuși, valorile se încadrează în parametrii normali specifici cauciucului vulcanizat (maxim 300-400 mm³). Valori scăzute prezintă compoundurile care conțin bioxid de siliciu (la concentrație maximă de șarjă s-au obținut valori de 218 mm²).

- Rezistența la rupere. Introducerea în amestecurile de cauciuc a agenților de ranforsare conduce la micșorarea elasticității amestecului, respectiv la creșterea rezistenței la rupere, de la valori

of 1.7 N/mm² to 12.5 N/mm². This is also proven by the values of elongation at break, from 320% to 560%.

- Density of compounds increases proportionally with the filler content, obtaining higher values in silicon dioxide compounds.

de 1,7 N/mm² la 12,5 N/mm². Acest lucru este demonstrat și de valorile de alungire la rupere, de la 320% la 560%.

- Densitatea compozitelor crește proporțional cu creșterea conținutului de șarjă, valori mai ridicate obținându-se la compozitele cu bioxid de siliciu.

Table 2: Blends of butadiene-acrylonitrile rubber with reinforcing agent
Tabelul 2: Amestecuri de cauciuc butadien-acrilonitrilic cu agent de ranforsare

Material name <i>Denumirea materialului</i>	UM	NSO.1	NSO.2	NSO.3	NSO.4	NSO.5	NSO.6
Butadiene-co-acrylonitrile rubber <i>Cauciuc butadien-co-acrilonitrilic</i>	g	200	200	200	200	200	200
Stearin <i>Stearină</i>	g	4	4	4	4	4	4
Zinc oxide <i>Oxid de zinc</i>	g	10	10	10	10	10	10
Calcium carbonate <i>Carbonat de calciu</i>	g	50	50	50	50	50	25
SiO ₂	g	0	20	40	60	80	100
Paraffin oil <i>Ulei parafinic</i>	g	20	20	20	20	20	20
IPPD antioxidant <i>Antioxidant IPPD</i>	g	6	6	6	6	6	6
Sulfur <i>Sulf</i>	g	4	4	4	4	4	4
Th accelerator <i>Accelerator Th</i>	g	3	3	3	3	3	3
D accelerator <i>Accelerator D</i>	g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
PEG 4000	g	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Total	g	298.5	318.5	338.5	358.5	378.5	398.5

Physical-mechanical characterization
Caracterizare fizico-mecanică

Hardness °Sh A, SR ISO 7619:2001 <i>Duritate °Sh A, SR ISO 7619:2001</i>	46	48	49	54	64	73
Elasticity %, STAS 5570- 1987 <i>Elasticitate %, STAS 5570- 1987</i>	20	19	18	18	18	17
Module, N/mm ² 100%, SR ISO 37:1997 <i>Modul, N/mm² 100%, SR ISO 37:1997</i>	0.79	0.90	1.3	1.7	2	2.2
Tensile strength, N/mm ² , SR ISO 37:1997 <i>Rezistență la rupere, N/mm², SR ISO 37:1997</i>	1.7	2.4	3.7	4.6	7.8	12.5
Elongation at break, %, SR ISO 37:1997 <i>Alungire la rupere, %, SR ISO 37:1997</i>	320	400	440	453	533	560
Residual elongation, %, SR ISO 37:1997 <i>Alungire remanentă, %, SR ISO 37:1997</i>	5	7	9	9	15	17
Tear strength, N/mm, SR ISO 34-1:2000 <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm, SR ISO 34-1:2000</i>	8.5	16	22	30	33	54
Density g/cm ³ , SR ISO 781/C1:2001 <i>Densitate g/cm³, SR ISO 781/C1:2001</i>	1.15	1.17	1.21	1.24	1.26	1.24
Wear mm ³ , SR EN 12770:2002 <i>Uzură mm³, SR EN 12770:2002</i>	174	196	211	214	218	218

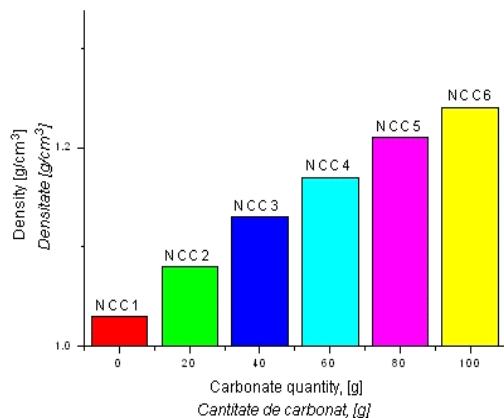


Figure 1. Variation of density depending on the carbonate content in relation to rubber quantity

Figura 1. Variația densității în funcție de conținutul de carbonat rapportat la cantitatea de cauciuc

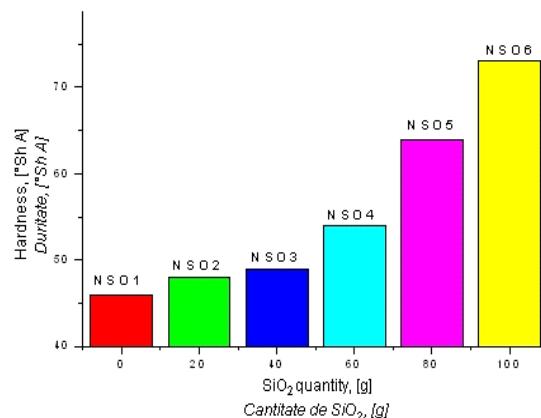


Figure 2. Variation of density depending on the silica content in relation to rubber quantity

Figura 2. Variația densității în funcție de conținutul de silice rapportat la cantitatea de cauciuc

CONCLUSIONS

Processing natural and synthetic elastomers involves using many auxiliary materials with well-determined role in influencing properties of finished products or price.

In order to obtain products with preset physical-mechanical properties depending on their purpose, it is necessary to use fillers and activators of different types and concentrations.

- For experiments, butadiene-co-acrylonitrile rubber has been used, with four types of fillers, an inert one (calcium carbonate) and three semi-active ones (silicon dioxide, bentonite and montmorillonite);

- A first series of experiments has been done by varying the calcium carbonate quantity (0, 20, 40, 60, 80, 100 g in relation to 100 g rubber) and in the next compound variants, the calcium carbonate quantity, in proportion of 50% in relation to rubber content, kept constant;

- Polymer structures based on butadiene-co-acrylonitrile rubber have been processed on a laboratory roll and the vulcanization process was done in an electric press;

- Four variants of compounds have been made and subjected to rheological and physical-mechanical characterization, according to standards in force. As a

CONCLUZII

Prelucrarea elastomerilor naturali și sintetici implică utilizarea a numeroase materiale auxiliare cu rol bine determinat în influențarea proprietăților produselor finite sau a prețului de cost.

Pentru a se obține produse care să posede caracteristici fizico-mecanice prestabilite în funcție de destinația lor este necesar să se utilizeze șarje și activatori de diferite tipuri și concentrații.

- Pentru experimentări s-a utilizat cauciul butadien-co-acrilonitrilic cu patru tipuri de șarje, una inertă (carbonat de calciu) și trei semiactive (bioxid de siliciu, bentonită și montmorilonit);

- O primă serie de experimentări s-a realizat prin varierea cantității de carbonat de calciu (0, 20, 40, 60, 80, 100 g rapportat la 100 g cauciuc) iar la următoarele variante de compozite s-a menținut constantă cantitatea de carbonat de calciu în proporție de 50% rapportată la conținutul de cauciuc;

- Structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic au fost prelucrate pe un valț de laborator, iar procesul de vulcanizare s-a realizat într-o presă electrică;

- S-au realizat patru variante de compozite ce au fost caracterizate reologic și fizico-mecanic conform standardelor în vigoare. În urma analizei rezultatelor

result of analysis of obtained results, it is found that silicon dioxide, bentonite and montmorillonite fillers exhibit improvements of characteristics compared to control blends, particularly in montmorillonite and silica due to their nanoparticle character. The new polymer structures obtained can be used in manufacturing soles resistant to petroleum oils, gaskets, technical plates etc.; the compound type is selected depending on the specific physical-mechanical characteristics of the finished product.

obținute se constată că șarjele de tip bioxid de siliciu, bentonită și montmorilonit prezintă îmbunătățiri ale caracteristicilor față de amestecurile de referință, în special montmorilonitul și silicea datorită caracterului lor de nanoparticulă. Noile structuri polimerice obținute se pot utiliza la confecții de tălpi rezistente la uleiuri petroliere, garnituri, plăci tehnice etc.; tipul de compozit selecționându-se în funcție de caracteristicile fizico-mecanice specifice produsului finit.

REFERENCES

1. Whelan, A., Lee, K.S., Developments in Rubber Technology-2 Synthetic Rubbers, Applied Science Publishers LTD, London, **1981**.
2. Hasegawa, N., Usuki, A., "Arranged Microdomain Structure Induced by Clay Silicate Layers in Block Copolymer-Clay Nanocomposites", *Polymer Bulletin*, **2003**, (51), 77-83.
3. Vîlsan, M., Ficai, M., Georgescu, M., Panțuru, L., Chelaru, C., Dragomir, T., "Applications of Advanced Polymers in the Footwear Industry", *Leather and Footwear Journal*, **2009**, 9(1), 33-42.
4. Volintiru, T., Ivan, Gh., Technological Bases for Processing Elastomers (in Romanian), Technical Publishing House, Bucharest, **1974**.
5. Whelan, A., Lee, K.S., Developments in Rubber Technology-1 Improving Product Performance, Applied Science Publishers LTD, London, **1979**.