

CHARACTERISTICS OF NATURAL RUBBER BLENDS VULCANIZED WITH ELECTRON BEAM AND MICROWAVE

CARACTERISTICILE UNOR AMESTECURI DE CAUCIUC NATURAL VULCANIZATE CU ELECTRONI ACCELERATI ȘI MICROUNDE

Elena MANAILA^{1*}, Maria Daniela STELESCU², Gabriela CRACIUN¹

¹National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomiștilor St., 077125 Magurele, Romania, email: elenam_inflpr@yahoo.com

²National Research and Development Institute for Textile and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: dmstescu@yahoo.com

CHARACTERISTICS OF NATURAL RUBBER BLENDS VULCANIZED WITH ELECTRON BEAM AND MICROWAVE

ABSTRACT. This paper presents the effect of the polyfunctional monomers (PFMs) triallyl cyanurate (TAC), triallyl isocyanurate (TAIC), trimethylpropane trimethacrylate (TMPT) and zinc diacrylate (ZDA) on the mechanical properties of the NR (natural) rubber crosslinked by electron beam (EB) and microwave processing. The control samples were obtained by crosslinking with benzoyl peroxide in a hydraulic press at 160°C. The most effective polyfunctional monomer which led to getting the best properties was TMPT followed by ZDA. The results indicate that the application of new technologies will lead to a significant improvement in physical and mechanical properties of finished products and to optimizing the curing stage, the most important operation of the technological process for obtaining elastomeric materials.

KEY WORDS: natural rubber, cross-linking, electron beam, microwave, polyfunctional monomers.

CARACTERISTICILE UNOR AMESTECURI DE CAUCIUC NATURAL VULCANIZATE CU ELECTRONI ACCELERATI ȘI MICROUNDE

REZUMAT. Această lucrare prezintă efectul monomerilor polifuncționali triilicilanurat (TAC), triililizocianurat (TAIC), trimetil-propan-trimetacrilat (TMPT) și diacrilat de zinc (ZDA) asupra proprietăților mecanice ale cauciucului natural (NR) reticulat prin iradiere cu electroni accelerați (EA) și microunde (MU). Probele martor au fost obținute prin reticulare cu peroxid de benzoil la temperatura de 160°C într-o presă hidraulică. Monomerul polifuncțional care a condus la obținerea celor mai bune caracteristici a fost TMPT urmat de ZDA. Datele obținute ne indică faptul că aplicarea metodei inovative de reticulare prin iradiere cu EA și MU va conduce la o îmbunătățire semnificativă a proprietăților fizico-mecanice ale produselor finite și la optimizarea etapei de vulcanizare, care este cea mai importantă operație din fluxul tehnologic de obținere a materialelor elastomerice.

CUVINTE CHEIE: cauciuc natural, reticulare, peroxid, electroni accelerați, microunde, monomeri polifuncționali.

LES CARACTÉRISTIQUES DES MÉLANGES DE CAOUTCHOUC NATUREL VULCANISÉS PAR FAISCEAU D'ELECTRONS ET MICRO-ONDES

RÉSUMÉ. Cet article présente l'effet des monomères polyfonctionnels triallyl cyanurate (TAC), triallyl isocyanurate (TAIC), triméthyl-propane-triméthacrylate (TMPT) et diacrylate de zinc (ZDA) sur les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel (NR) réticulé par irradiation avec des électrons accélérés (EA) et avec des micro-ondes (MO). Les échantillons de contrôle ont été obtenus à l'aide de réticulation par peroxyde de benzoyle à une température de 160°C dans une presse hydraulique. Le monomère polyfonctionnel qui a conduit à l'obtention des meilleures caractéristiques a été TMPT suivi de ZDA. Les données indiquent que l'application de la méthode novatrice de réticulation par irradiation avec EA et MO conduira à une amélioration significative des propriétés physiques et mécaniques des produits finis et d'optimiser la phase de vulcanisation, qui est l'opération la plus importante du processus technologique d'obtention des matériaux élastomériques.

MOTS CLÉS: caoutchouc naturel, réticulation, peroxyde, électrons accélérés, micro-ondes, monomères polyfonctionnels.

INTRODUCTION

Vulcanisation is the process by means of which rubber blend is changed from essentially a plastic material to either an elastic or a hard material. There are several possibilities for the crosslinking of rubber. Sulphur vulcanisation was the first to be discovered and still is today's most common cure system. Other

INTRODUCERE

Vulcanizarea este procesul prin care amestecul de cauciuc este transformat dintr-un material plastic într-unul cu proprietăți elastice sau într-un material dur. Există mai multe posibilități de reticulare a cauciucului. Vulcanizarea cu sulf a fost prima metodă de reticulare descoperită și în prezent este încă cea mai cunoscută.

* Correspondence to Elena MANAILA, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomiștilor St., 077125 Magurele, Romania, email: elenam_inflpr@yahoo.com

vulcanisation systems, i.e. peroxides, ultraviolet light, resins, etc. were later discovered and gained more importance with the progressive development of synthetic rubbers [1]. Radiation technology (electron beam, microwave, gamma rays) has emerged as one of the foremost techniques for the processing of rubber materials and has many advantages over other conventional methods [2]. Electron beam (EB) vulcanization has demonstrated extremely positive results compared to the conventional curing system such as: no polymer degradation due to high temperature, as EB cross-linking occurs at room temperature, no oxidative degeneration in polymers as observed in classical cross-linking, direct cross-linking by C-C linkage by EB, extremely strong bonds, high degree of cross-linking, extremely short curing cycles, very high productivity, perfect for thin products, lower material waste [3, 4]. The advantages of using microwaves (MW) can be summarized as follows: rapid energy transfer, volumetric and selective heating, very high heating rate [5-7]. However, the radiation cross-linking of NR was not used in larger technical applications because of the high cost of irradiation to bring about vulcanization and the low quality of products from the radiation cross-linked NR. The radiation cross-linking of NR became an industrial process when the radiation dose decreased with the use of some sensitizers. Reported papers suggest that appropriate polyfunctional monomers (PFMs) in polymer matrix [8-10] could be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses [11-14].

The main idea of this paper is to combine the effects of EB irradiation, MW heating and PFMs in order to reduce the required electron beam dose level and to improve the natural rubber properties. We chose to study natural rubber, due to its numerous applications. For example, between 65% and 70% of the total production of natural rubber is used as raw material for car tires [15].

EXPERIMENTAL

Materials

- The following materials were used in the study:
- natural rubber Crep 1X (Mooney viscosity is 74

Alte sisteme de reticulare, precum cele bazate pe utilizarea peroxizilor, a radiației ultraviolete, a rășinilor etc., au fost descoperite ulterior și au câștigat o mai mare importanță odată cu dezvoltarea progresivă a cauciucurilor sintetice [1]. Tehnologia de reticulare cu radiații (electroni accelerați, microunde, radiații gamma) a apărut ca o alternativă la tehnicile obișnuite utilizate pentru prelucrarea materialelor din cauciuc și prezintă multe avantaje față de acestea [2]. Vulcanizarea cu electroni accelerați (EA) a condus la obținerea unor rezultate superioare comparativ cu tehnicile convenționale de vulcanizare deoarece: polimerul nu mai este degradat datorită temperaturilor înalte deoarece reticularea cu EA are loc la temperatura camerei, nu mai are loc degenerarea oxidativă observată în reticularea clasică, se realizează legături C-C care sunt foarte puternice, un grad mare de reticulare, ciclurile de reticulare sunt extrem de scurte, productivitatea este foarte mare, se pretează foarte bine la tratarea produselor subțiri, pierderea de material este foarte mică [3, 4]. Avantajele utilizării microundelor (MU) sunt următoarele: transfer rapid de energie, încălzire selectivă și în volum, randament mare de încălzire [5-7]. Cu toate acestea, vulcanizarea cauciucului natural (NR) cu ajutorul radiațiilor nu s-a utilizat pe scară largă datorită costurilor mari legate de procesul de iradiere, dar și datorită calităților slabe ale produselor conferite de tratamentul cu radiații. Vulcanizarea cu radiații a NR a devenit un proces industrial atunci când, prin utilizarea unor sensibilizatori, doza de radiații a scăzut. Literatura de specialitate sugerează că utilizarea unor monomeri polifuncționali (MP) adecvați [8-10] poate conduce atât la scăderea dozei de radiații, cât și la obținerea proprietăților fizice dorite [11-14].

Ideea acestei lucrări este aceea de a combina efectele iradierii cu EA, a încălzirii cu MU și a utilizării MP pentru a reduce doza de iradiere cu EA și pentru a aduce îmbunătățiri semnificative proprietăților produselor din cauciuc natural. Am ales pentru acest studiu cauciucul natural, datorită numeroaselor lui aplicații. Pentru exemplificare, amintim doar că între 65 % și 70 % din producția totală de cauciuc natural este folosită ca materie primă pentru producerea anvelopelor de mașini [15].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

- În studiu s-au utilizat următoarele materiale:
- cauciucul natural Crep (vâscozitatea Mooney

ML₁₊₄ at 100°C, 0.32% volatile materials content, 0.38% nitrogen content, 0.22% percentage of ash, 0.021% impurities content);

- triallylcyanurate TAC DL 70 (2% percentage of ash, density 1.34 g/cm³, 30% active synthetic silica);
- triallylisocyanurate TAIC DL 70C (pH 2.6, density 1.34 g/cm³);
- trimethylopropane-trimethacrylate TMPT DL 75 (22% percentage of ash, pH 9.2, density 1.36 g/cm³, 75 ± 3% active ingredient);
- zinc-diacrylate ZDA GR 75 (75 ± 3% active ingredient, density 1.23 g/cm³);
- dibenzoyl peroxide Perkadox 14-40B (1.60 g/cm³ density, 3,8% active oxygen content, 40% peroxide content, pH=7).

Preparation of the Samples

Blends were prepared on an electrically heated laboratory roller mill. For preparation of NR with polyfunctional monomers, the blend constituents were added in the following sequence and amounts: 100 phr NR and 3 phr polyfunctional monomers (TAC, TAIC, TMPT and ZDA respectively). Process variables: temperature 25-50°C, friction 1:1.1, and total blending time 5 min. Plates required for physico-mechanical tests were obtained by pressing in a hydraulic press at 110 ± 5°C and 150 MPa. Dibenzoyl peroxide vulcanized samples were prepared similarly to the experimental ones with the following specifications: 8 phr of dibenzoyl peroxide as vulcanizing agent was added and the blend vulcanization was achieved in a hydraulic press at 160°C; the vulcanization time was measured by means of Monsanto Rheometer.

Experimental Installations and Sample Irradiation

The rubber samples were subjected to the following vulcanization methods:

- Conventional vulcanization with benzoyl peroxide (BP-V) at 160°C and 150 MPa by using an electrical hydraulic presser;
- EB vulcanization (EB-V) and EB+MW vulcanization (EB+MW-V) with an experimental installation that permits separate and successive or simultaneous EB and MW processing.

The experimental installation consists mainly of the following units: an accelerated electron beam

74 ML₁₊₄ la 100°C, conținutul de materii volatile 0,32%, conținutul de azot 0,38%, conținutul de cenușă 0,22%, conținutul de impurități 0,021%);

- trialilcianurat TAC DL 70 (conținutul de cenușă 26%, densitate 1,34 g/cm³, conține agent activ 70% și silice activă 30%);
- trialilizocianurat TAIC DL 70 (densitate 1,34 g/cm³, pH 2,6);
- trimetilpropan-trimetacrilat TMPT DL 75 (conținutul de cenușă 22%, densitate 1,36 g/cm³, conține agent activ 75 ± 3%, pH 9,2);
- diacrilat de zinc ZDA GR 75 (conține agent activ 75 ± 3%, densitate 1,23 g/cm³);
- peroxidul de benzoil Perkadox 14-40B-GB (densitate 1,60 g/cm³, conținutul de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%).

Pregătirea probelor

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț de laborator cu încălzire electrică. Pentru obținerea amestecurilor de cauciuc natural cu monomeri polifuncționali, materialele componente au fost adăugate în următoarea ordine: 100 phr NR și 3 phr monomer polifuncțional (TAC, TAIC, TMPT și respectiv ZDA). Parametrii procesului au fost: temperatura 25-50°C, fricția 1:1.1, timpul total de amestecare 5 minute. Plăcile necesare pentru realizarea determinărilor fizico-mecanice s-au obținut cu ajutorul unei prese hidraulice la 110 ± 5°C și 150 MPa. Probele martor pentru vulcanizarea cu peroxid de benzoil au fost obținute în mod similar cu obținerea probelor pentru iradiere, cu următoarea diferență: s-au adăugat 8 phr peroxid de benzoil ca agent de vulcanizare și probele au fost vulcanizate într-o presă hidraulică la 160°C; timpul de vulcanizare a fost determinat cu ajutorul reometrului Monsanto.

Instalațiile experimentale și iradierea probelor

Problele de cauciuc au fost supuse următoarelor metode de vulcanizare:

- Vulcanizarea clasică cu peroxid de benzoil (BP-V) la temperatura de 160°C și presiune de 150 MPa, utilizând o presă hidraulică electrică.
- Vulcanizarea cu EA (EA-V) și vulcanizarea cu EA+MU (EA+MU-V), utilizând o instalație experimentală care permite iradierea separată și succesivă sau simultană cu EA și MU.

Instalația experimentală are următoarele componente principale: o sursă de EA, o sursă de MU

source, a microwave source of 2.45 GHz and a multimode rectangular cavity used as reaction chamber. As accelerated electron beam source is used the electron accelerator ILU-6M of 1.8 MeV and 10.8 kW output power. It is placed at Electrical Project and Research Institute from Bucharest, Romania. The ILU-6M is a resonator-type accelerator, operating at 1155 MHz. This accelerator generates electron beam pulses of 0.375 ms duration, up to 0.32 A current peak intensity and up to 6 mA mean current intensity. The cross-sectional size of the scanned EB at the ILU-6M vacuum window exit is 1100 mm x 65 mm. The EB effects are related to the absorbed dose (D), expressed in Gray or $J\ kg^{-1}$. The single pass dose with conveyor under the ILU-6M scanner is adjustable from 12.5 kGy to 50 kGy. For EB and EB+MW treatments the rubber samples were cut as compressed sheets of 2 mm thick in the polyethylene foils to minimize oxidation. The layers of three sandwiched sheets were irradiated by repeatedly passing on a conveyor under the ILU-6M scanner.

Figure 1 presents the photograph of sandwiched rubber sheets under EB scanner of ILU-6M.

de 2,45 GHz și o cavitate rectangulară multimod, utilizată drept cameră de reacție. Ca sursă de EA s-a folosit acceleratorul de electroni ILU-6M cu energia de 1,8 MeV și puterea de 10,8 kW. Acesta se află la Institutul de Proiectare și Cercetare Electrică din București, România. ILU-6M este un accelerator de tip rezonator, care operează la 1155 MHz și care generează un fascicol pulsant de electroni cu durata pulsului de 0,375 ms până la o intensitate a curentului de vârf de 0,32 A și o intensitate medie a curentului de 6 mA. Secțiunea transversală a fascicolului de EA scanat la fereastra de ieșire este de 1100 mm x 65 mm. Efectele EA sunt corelate cu doza absorbită (D), exprimată în Gray sau $J\ kg^{-1}$. Doza absorbită pe o singură trecere a conveiorului prin fascicol se poate ajusta în intervalul 12,5 kGy până la 50 kGy. Pentru a fi tratate cu EA sau EA+MU, probele de cauciuc s-au tăiat în foi de 2 mm grosime, între care s-au pus foi de polietilenă pentru a minimiza oxidarea. Stratul de câte trei foi s-au iradiat prin trecerea repetată a acestora cu ajutorul conveiorului pe sub fascicolul scanat de EA generat de acceleratorul ILU-6M.

În Figura 1 este prezentată fotografia probelor de cauciuc - sandwich, aflate pe conveiorul acceleratorului chiar în momentul în care acesta se află în trecere prin fascicol.

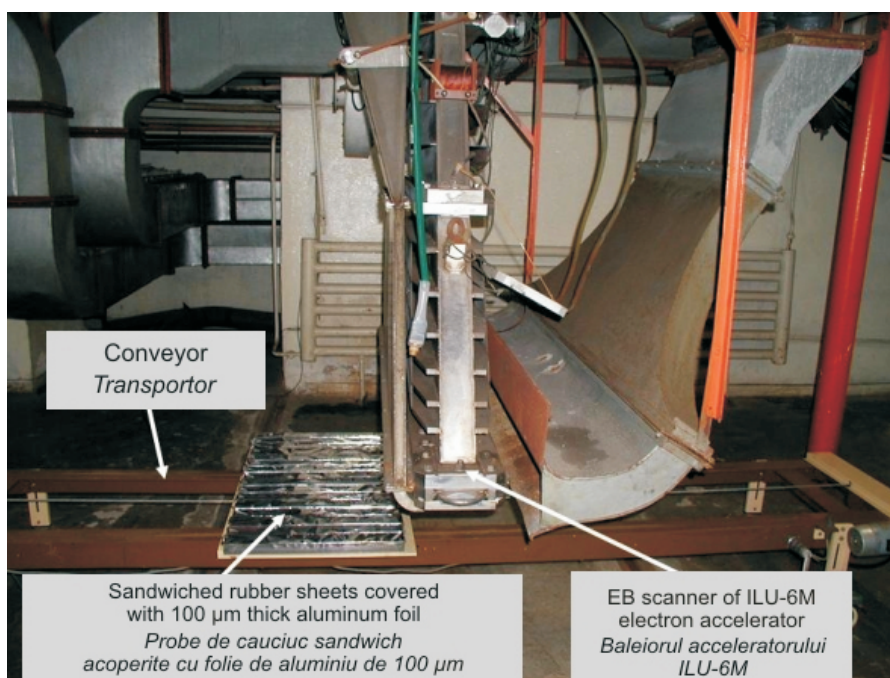


Figure 1. Photograph of sandwiched rubber sheets under EB scanner of ILU-6M

Figura 1. Fotografia probelor de cauciuc - sandwich aflate sub baleiorul acceleratorului ILU-6M

Mechanical Properties

The tensile strength was measured on dumb-bell shaped specimen according to ISO 37/2005. Tear strength was performed according to SR EN 12771/2003 using angular test pieces (type II). The testing of samples was carried out with the testing speed 460 mm/min. at room temperature with a Schoppler machine. Elasticity was evaluated with a Schob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 46662/1986.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Polyfunctional monomers are effective on modification of polymer material by crosslinking. Generally speaking, there are two factors which affect the functionality of polyfunctional monomers in polymer: one is the unsaturation of polyfunctional monomers and the other is the solubility of polyfunctional monomers in polymer [16]. The polyfunctional monomers can participate in a number of radical reaction mechanisms, including grafting and radical addition. These polyfunctional monomers can be grouped according to their influence on cure kinetics and ultimate physical-mechanical properties. Type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase both the rate and state of cure (acrylate, methacrylate, or maleimide functionality). Type II polyfunctional monomers are based on allyl reactive sites and increase the state of cure only. Monomeric forms include allyl – containing cyanurates, isocyanurates and phthalates. For elastomers with high reactivity or high unsaturation levels such natural rubber, type I is best suited for increasing tensile strength, modulus and minimizing compression set. For elastomers with lower reactivity or a fully saturated structure such as chlorinated polyethylene, type II may be best to improve physical-mechanical properties [17, 18].

In our study we used four polyfunctional monomers: TAC (triallylcyanurate) and TAIC (triallylisocyanurate) of type I, and TMPT (trimethylpropane trimethacrylate) and ZDA (zinc diacrylate) of type II.

The EB and EB + MW irradiation methods, applied to the above mentioned rubber types, is based on our research reported in [6], that demonstrated an

Determinarea proprietăților mecanice

Rezistența la rupere a fost măsurată utilizând epruvete în formă de halteră conform ISO 37/2005. Rezistența la sfâșiere a fost efectuată conform SR EN 12771/2003 utilizând epruvete unghiulare (tip II). Determinările au fost efectuate cu viteza de testare de 460 mm/min. la temperatura camerei cu un aparat Schoppler. Elasticitatea a fost evaluată cu un aparat de testare Schob utilizând epruvete cu grosimea de 6 mm, conform ISO 46662/1986.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Monomerii polifuncționali sunt eficienți atunci când se dorește modificarea unui material polimeric prin reticulare. Se cunosc doi factori care pot afecta funcționalitatea MP în polimer. Aceștia sunt nesaturarea MP și solubilitatea lui în polimer [16]. MP pot participa activ într-un număr de mecanisme de reacție radicalice, incluzând grefarea și adiția radicalică. Acești monomeri polifuncționali pot fi clasificați, în funcție de influența pe care o au asupra cineticii reacțiilor sau proprietăților fizico-mecanice. Monomerii polifuncționali de tipul I sunt puternic reactivi și conduc atât la creșterea vitezei de reticulare, cât și la creșterea gradului de reticulare (sunt de tip acrilat, metacrilat sau maleimide). Monomerii polifuncționali de tipul II sunt cei bazați pe pozițiile reactive ale grupării alil și care cresc doar gradul de reticulare. Tipurile de monomeri care includ grupări alil – conțin cianurați, izocianurați și ftalați. În cazul elastomerilor cu reactivitate mare sau un grad mare de nesaturare, cum este cazul cauciucului natural, tipul I de MP este cel mai potrivit pentru că îmbunătățește rezistența la rupere, modulul și reduce deformarea permanentă la compresie. Pentru elastomerii cu reactivitate scăzută sau având o structură saturată cum ar fi polietilena clorurată, MP de tipul II sunt cei mai potriviți pentru a îmbunătăți proprietățile fizico-mecanice [17, 18].

În cazul studiului nostru am utilizat patru MP: doi de tipul I, respectiv TAC (trialilcianurat) și TAIC (trialilizocianurat) și doi de tipul II, respectiv TMPT (trimetilpropan-trimetacrilat) și ZDA (acrilat de zinc).

Metoda de iradiere combinată cu EA și MU a probelor de cauciuc de tipul celor menționate mai sus are la bază studii efectuate anterior [6], care au

important reduction of EB absorbed dose by MW additional use to EB energy.

The mechanical properties of samples are summarized in Tables 1-4.

demonstrat o reducere semnificativă a dozei de EA prin utilizarea adițională a energiei MU la cea a EA.

Proprietățile mecanice ale probelor supuse unui astfel de tratament sunt sintetizate în Tabelele 1-4.

Table 1: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+TAC

Tabelul 1: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+TAC

Mechanical characteristics <i>Caracteristici mecanice</i>	BP vulcanization <i>Vulcanizare cu PB</i>	EB vulcanization <i>Vulcanizare cu EA</i>		EB+MW vulcanization <i>Vulcanizare combinată EA+MU</i>
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	50	44	44	42
100% Modulus, N/mm ² <i>Modulul 100%, , N/mm²</i>	-	0.3	0.4	0.19
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	0.9	0.8	0.9	4.6
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	87	487	300	935
Residual elongation, % <i>Alungirea remanentă, %</i>	5	15	8	19
Tear strength, N/mm <i>Rezistența la sfâșiere, N/mm</i>	2	9.5	14.5	11

Table 2: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+TAIC

Tabelul 2: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+TAIC

Mechanical characteristics <i>Caracteristici mecanice</i>	BP vulcanization <i>Vulcanizare cu PB</i>	EB vulcanization <i>Vulcanizare cu EA</i>		EB+MW vulcanization <i>Vulcanizare combinată EA+MU</i>
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	68	42	42	50
100% Modulus, N/mm ² <i>Modulul 100%, , N/mm²</i>	-	0.4	0.4	0.21
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	0.96	0.7	2.2	4.8
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	87	387	647	850
Residual elongation, % <i>Alungirea remanentă, %</i>	9	11	13	15
Tear strength, N/mm <i>Rezistența la sfâșiere, N/mm</i>	2.5	7	13	13

Table 3: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+TMPT
 Tabelul 3: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+TMPT

Mechanical characteristics <i>Caracteristici mecanice</i>	BP vulcanization <i>Vulcanizare cu PB</i>	EB vulcanization <i>Vulcanizare cu EA</i>		EB+MW vulcanization <i>Vulcanizare combinată EA+MU</i>
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	68	48	53	48
100% Modulus, N/mm ² <i>Modulul 100%, , N/mm²</i>	-	0.4	0.4	0.29
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	0.82	3.6	8.3	8.7
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	60	673	727	785
Residual elongation, % <i>Alungirea remanentă, %</i>	3	9	7	14
Tear strength, N/mm <i>Rezistența la sfâșiere, N/mm</i>	1.39	13.5	21	13

Table 4: Physical-mechanical characteristics of blends: NR+ZDA
 Tabelul 4: Caracteristicile mecanice ale probelor NR+ZDA

Mechanical characteristics <i>Caracteristici mecanice</i>	BP vulcanization <i>Vulcanizare cu PB</i>	EB vulcanization <i>Vulcanizare cu EA</i>		EB+MW vulcanization <i>Vulcanizare combinată EA+MU</i>
	NR - P	5 Mrad	10 Mrad	5 Mrad + 55'
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	66	46	50	50
100% Modulus, N/mm ² <i>Modulul 100%, , N/mm²</i>	-	0.39	0.51	0.26
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	1.3	0.99	3	3.7
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	140	340	607	675
Residual elongation, % <i>Alungirea remanentă, %</i>	2	10	6	11
Tear strength, N/mm <i>Rezistența la sfâșiere, N/mm</i>	4.5	7.5	18	18

Analyzing the mechanical characteristics obtained from the EA cross-linked samples compared with those of cross-linked with peroxide mixtures in the

Analizând rezultatele caracteristicilor mecanice obținute la probele reticulate cu EA în comparație cu cele ale amestecurilor reticulate cu peroxid în prezența

presence of the same types of MP the following can be observed:

- significant improvements in tensile strength (between 130% for NR+TAIC and NR+ZDA at 10 Mrad, and 912% for NR+TMPT at 5 Mrad);
- elongation at break increases, for all polyfunctional monomers type, the smallest increase being 142% for NR+ZDA at 5 Mrad and highest 1112% for NR+TMPT at 10 Mrad;
- tear strength increases with radiation dose, (between 180% for NR+TAIC at 5 Mrad, and 1410% for NR+TMPT at 10 Mrad);
- for all samples a decrease in elasticity was noticed.

Relatively low residual elongation values indicate a good return to its original shape after applying a force, and therefore an efficient curing for all samples. In conclusion, even at a dose of 5 Mrad an efficient crosslinking of NR was achieved. The polyfunctional monomer influence on these parameters for the samples vulcanized with EB is the following: TMPT > ZDA > TAC > TAIC.

Comparing the mechanical characteristics obtained from the EA+MW cross-linked samples with those cross-linked with peroxide mixtures in the presence of the same types of MP a significant improvement can be observed in tensile strength (up to 411% for NR+TAC, 400% for NR+TAIC, 960% for NR+TMPT and 184% for NR+ZDA), in elongation at break (up to 974% for NR+TAC, 877% for NR+TAIC, 1208% for NR+TMPT and 382% for NR+ZDA) and tear strength (up to 450% for NR+TAC, 420% for NR+TAIC, 835% for TMPT and 300% for NR+ZDA). The order of influence of polyfunctional monomers on the studied parameters for EA+MW is identical to that in the case of irradiation with EA (TMPT > ZDA > TAC > TAIC).

Improved characteristics of hardened mixtures with EA and EA + MW from the hardened peroxide are due, on the one hand, to the advantages of accelerated electrons (the process is very fast, and due to high penetration power of radiation there is an effective and uniform curing), and on the other hand, to the advantages of microwave (promote a narrow distribution of the molecular masses, as the cross-linking occurs simultaneously in the bulk of material because of the microwave interaction with all material under irradiation; promote fast cross-linking processes) [3, 6]. Also, due to reduced processing time, thermal

acelorași tipuri de MP, se poate observa:

- îmbunătățirea semnificativă a rezistenței la rupere (cu 130% pentru NR+TAIC și NR+ZDA iradiate cu 10 Mrad, și cu 912% pentru amestecurile NR+TMPT iradiate cu 5 Mrad);
- creșterea alungirii la rupere pentru toate amestecurile iradiate, cea mai mică creștere fiind de 142% pentru amestecurile NR+ZDA, iar cea mai mare de 1112% pentru amestecurile de NR+TMPT);
- creșterea rezistenței la sfâșiere cu doza de iradiere (cuprinsă între 180% pentru amestecul NR+TAIC iradiat cu 5 Mrad, și cu 1410% pentru amestecul NR+TMPT iradiat cu 10 Mrad);
- scăderea elasticității pentru toate probele iradiate.

Valorile relativ scăzute ale alungirii remanente indică o foarte bună revenire la forma inițială după aplicarea unei forțe, deci o vulcanizare eficientă pentru toate probele. În concluzie, chiar și la o doză de 5 Mrad s-a realizat o reticulare eficientă a NR. Influența monomerilor polifuncționali asupra acestor parametri pentru vulcanizarea cu EB scade în ordinea TMPT > ZDA > TAC > TAIC.

Comparând rezultatele caracteristicilor mecanice obținute pentru probele reticulate cu EA+MW și respectiv cu peroxizi în prezența acelorași tipuri de MP, se observă o îmbunătățire semnificativă a rezistenței la rupere (de până la 411% pentru NR+TAC, 400% pentru NR+TAIC, 960% pentru NR+TMPT și 184% pentru NR+ZDA), a alungirii la rupere (de până la 974% pentru NR+TAC, 877% pentru NR+TAIC, 1208% pentru NR+TMPT și 382% pentru NR+ZDA) și a rezistenței la sfâșiere (de până la 450% pentru NR+TAC, 420% pentru NR+TAIC, 835% pentru NR+TMPT și 300% pentru NR+ZDA). Ordinea influenței MP asupra parametrilor studiați în cazul tratamentului combinat EA+MU este identică cu cea din cazul iradierii cu EA (TMPT > ZDA > TAC > TAIC).

Îmbunătățirea caracteristicilor amestecurilor reticulate cu EA și EA+MW față de cele reticulate cu peroxid se datorează pe de o parte avantajelor aduse de EA (procesul este foarte rapid, datorită puterii mari de penetrare a radiațiilor, are loc o vulcanizare eficientă și uniformă în toată masa elastomerului), iar pe de altă parte avantajelor aduse de microunde (realizează o distribuție îngustă a maselor moleculare deoarece procesul de reticulare și grefare se inițiază simultan în toată masa sistemului ca efect direct al proprietății microundelor de a interacționa cu tot volumul de material supus iradierii; realizează o accelerare a

degradation, which can occur when keeping the elastomer at high temperatures of about 160°C for 10-30 min., is removed.

Analyzing the influence of polyfunctional monomers type on characteristics, it can be seen that the best results were obtained using TMPT followed by ZDA (Type I curing coagents). Type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase the rate and state of cure. Type II (TAC and TAIC) polyfunctional monomers increase only the state of cure. Also, the influence of polyfunctional monomers on the increase of the mechanical characteristics is determined by the reactivity, the number of reactive groups (functionality): TMPT has functionality three and ZDA has functionality two [17-18].

CONCLUSIONS

The study demonstrated that mechanical properties such as tensile strength, elongation at break and tearing strength improved as a function of increased irradiation dosage and polyfunctional monomers type. Comparing mechanical parameters of the samples obtained by EB vulcanization and EB+MW vulcanization with those vulcanized with dibenzoyl peroxide, it is easy to notice a higher efficiency. Improvement in tensile strength, elongation at break and tearing strength is considerable for TMPT and ZDA (type I polyfunctional monomers) whereas only marginal improvements are seen for TAC and TAIC (type II polyfunctional monomers).

Crosslinking by EB and MW also shows a series of advantages, such as: reduced crosslinking time and power expenditure, no polymer degradation due to high temperature as EB cross-linking occurs at room temperature, the process is very fast and can be precisely controlled, the electron beam can be steered very easily to meet the requirements of various geometrical shapes of the products to be cured, very high productivity, perfect for thin products [3, 6].

REFERENCES

1. Stelescu, M.D., "Characteristics of Silicone Rubber Blends", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3.
2. Bhattacharya, A., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 371-401.

procesului de reticulare) [3, 6]. De asemenea, datorită reducerii timpului de procesare, se înlătură degradarea termică care poate apărea în cazul menținerii elastomerului la temperaturi de cca 160°C timp de 10-30 min.

Analizând influența tipului de MP asupra caracteristicilor se poate observa că cele mai bune rezultate s-au obținut prin utilizarea TMPT urmat de ZDA (coagenți de reticulare de tip I). Monomerii polifuncționali de tipul I sunt foarte reactivi și cresc viteza și gradul de reticulare. Monomerii polifuncționali de tipul II (TAC și TAIC) cresc doar gradul de reticulare. De asemenea, influența monomerilor polifuncționali la creșterea proprietăților mecanice este determinată și de reactivitatea lor, de numărul de grupe reactive: TMPT are funcționalitatea trei, iar ZDA are funcționalitatea doi [17-18].

CONCLUZII

Studiile demonstrează că proprietățile mecanice cum ar fi rezistența la rupere, alungirea la rupere și rezistența la sfâșiere prezintă îmbunătățiri semnificative în funcție de doza de iradiere și tipul de MP utilizat. Se poate observa cu ușurință eficiența crescută a vulcanizării cu EA și EA+MU față de vulcanizarea cu peroxid prin compararea parametrilor mecanici ai probelor astfel vulcanizate. Îmbunătățirea rezistenței la rupere, alungirii la rupere și rezistenței la sfâșiere este considerabilă în cazul utilizării MP de tipul I (TMPT și ZDA) și mai mică în cazul utilizării MP de tipul II (TAC și TAIC).

Vulcanizarea cu EA și MU prezintă o serie de avantaje față de vulcanizarea clasică, cum ar fi: timpul de vulcanizare redus, apariția procesului de degradare a polimerului datorită temperaturii este evitată deoarece tratamentul cu radiații are loc la temperatura camerei, procesul este foarte rapid și poate fi precis controlat, fascicolul de EA poate fi ușor direcționat și adaptat cerințelor geometrice și formelor produsului care urmează a fi vulcanizat, productivitate ridicată, este foarte potrivită pentru vulcanizarea produselor subțiri [3, 6].

3. MGM Rubber Company-Research and Development, Electron Beam Radiation Technology for Curing, **2007**, <http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm>.
4. Holl, P., *Rad. Phys. and Chem.*, **1995**, 46, 46, 953-958.
5. Leprince, P., Marec, J., Plasma Technology, M. Capitelli, G. Borke (eds.), Plenum Press, New York, **1992**, 167-183.
6. Martin, D., Ighigeanu, D., Mateescu, E., Craciun, G., Ighigeanu, A., *Rad. Phys. Chem.*, **2002**, 65, 1, 63-65.
7. Martin, D., Jianu, A. and Ighigeanu, D., *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **2001**, 49, 3, 542-544.
8. Makuuchi, K., Yoshii, F., Gunewardena, J. A., *Rad. Phys. Chem.*, **1995**, 46, 46, 979-982.
9. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 95, 435.
10. Yasin, T., Ahmed, S., Ahmed, M., Yoshii, F., *Rad. Phys. Chem.*, **2005**, 73, 3, 155-158.
11. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziaei, F., *J. Polymer Eng.*, **2007**, 27, 3, 165-181.
12. Banik, I., Bhowmick, A.K., *Rad. Phys. Chem.*, **2000**, 58, 293-298.
13. Bhattacharya, A., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 371-401.
14. Bohm, G.A., Tveekrem, J.O., *Rub. Chem. Tech.*, **1982**, 55, 575-668.
15. Davidescu, C.M., Applications of Polymers (in Romanian), **1992**, Technical University of Timisoara Press, Timisoara.
16. Yunshu, X., Yoshii, F., Makuuchi, K., *J. Macromol. Sci. (Pure Appl. Chem.)*, **1995**, A32, 10, 1801-1808.
17. Henning, S.K., *Wire & Cable Technology International*, **2008**, Vol. XXXVI, No. 3.
18. Boye, W.M., Proceedings of the 57th International Wire & Cable Symposium, **2008**, 335-341.