

THE INFLUENCE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE ADDED TO IONIC THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOUNDS BASED ON MALEINIZED ETHYLENE-PROPYLENE TERPOLYMER RUBBER

INFLUENȚA INTRODUCERII POLIETILENEI DE ÎNALTĂ DENSITATE ÎN COMPOUNDURILE DE ELASTOMERI TERMOPLASTICI IONICI PE BAZĂ DE CAUCIUC TERPOLIMER ETILENĂ-PROPILENĂ MALEINIZAT

Maria Daniela STELESCU^{*}, Daniela BERECHET, Dana GURAU

INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: dmstelescu@yahoo.com

THE INFLUENCE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE ADDED TO IONIC THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOUNDS BASED ON MALEINIZED ETHYLENE-PROPYLENE TERPOLYMER RUBBER

ABSTRACT. This paper studies the influence of high-density polyethylene on the characteristics of ionic thermoplastic elastomers based on maleinized ethylene-propylene terpolymer rubber (EPDM-g-MA). Ionic thermoplastic elastomers were obtained by processing elastomers containing ionisable groups, namely EPDM-g-MA, by introducing metal salts or polyvalent metal oxides which can react with functional groups of ionisable molecules forming ionic fields, as well as introducing fillers, ionic plasticizers, polyolefins, antioxidants etc. From the results obtained it was noticed that upon increasing the amount of high-density polyethylene (HDPE) introduced in EPDM-g-MA blends, hardness, modulus and tear strength increase and elasticity and residual elongation decrease. These effects prove that the properties of polymer blends depend on the characteristics of component polymers and on their molar ratios. The blend containing 80 phr (parts per hundred rubber) polyethylene was selected, as it had the optimum values of hardness, modulus, tear strength and good values for tensile strength, elongation at break and elasticity. This blend was used to make ionic thermoplastic elastomer granules in the laboratory extruder-granulator. The new types of granules were characterized and their functionality and the reproducibility of the technology by means of which they were obtained were demonstrated. They can be used to obtain new types of soles and toplifts for footwear, to make protection equipment, to obtain gaskets, hoses, conveyor belts which are resistant to concentrated acids and bases etc.

KEY WORDS: maleinized ethylene-propylene terpolymer, high-density polyethylene, ionic thermoplastic elastomers.

INFLUENȚA INTRODUCERII POLIETILENEI DE ÎNALTĂ DENSITATE ÎN COMPOUNDURILE DE ELASTOMERI TERMOPLASTICI IONICI PE BAZĂ DE CAUCIUC TERPOLIMER ETILENĂ-PROPILENĂ MALEINIZAT

REZUMAT. În această lucrare s-a studiat influența polietilenei de înaltă densitate asupra caracteristicilor elastomerilor termoplastici ionici pe bază de cauciuc terpolimer etilenă-propilenă maleinizat (EPDM-g-AM). Obținerea elastomerilor termoplastici ionici s-a realizat prin prelucrarea elastomerilor care conțin grupări ionizabile, și anume EPDM-g-AM, prin introducerea de săruri metalice sau oxizi metalici polivalenți care pot reacționa cu grupările funcționale ale moleculelor ionizabile formând domenii ionice, precum și introducerea de șarje, plastifianți ionici, poliolefine, antioxidanți etc. Din rezultatele obținute s-a observat că odată cu mărirea cantității de polietilenă de înaltă densitate (HDPE) introduse în amestecurile de EPDM-g-AM crește duritatea, modulul și rezistența la sfâșiere și scade elasticitatea și alungirea remanentă. Aceste efecte demonstrează faptul că proprietățile amestecurilor de polimeri depind de caracteristicile polimerilor componenți și de fracțiile molare ale acestora. A fost selectat amestecul care conține 80 phr (părți la 100 părți de cauciuc) polietilenă, deoarece a prezentat cele mai bune valori ale durității, modulului, rezistenței la sfâșiere și valori bune ale rezistenței la rupere, alungirii la rupere și elasticității. Acesta s-a utilizat la realizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici în extruderul-granulator de laborator. Noile tipuri de granule au fost caracterizate și s-a demonstrat funcționalitatea și reproductibilitatea tehnologiei de obținere a acestora. Acestea se pot utiliza pentru obținerea unor noi tipuri de tălpi și capace de toc pentru încălțăminte, la realizarea de echipamente de protecție, la obținerea de garnituri, furtunuri, benzi transportoare rezistente la acizi și baze concentrate etc.

CUVINTE CHEIE: terpolimer etilenă-propilenă maleinizat, polietilenă de înaltă densitate, elastomeri termoplastici ionici.

L'INFLUENCE DE L'INTRODUCTION DU POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ DANS LES COMPOSÉS D'ÉLASTOMÈRES THERMOPLASTIQUES IONIQUES À BASE DE CAOUTCHOUC ÉTHYLÈNE-PROPYLÈNE TERPOLYMÈRE MALLEINISÉ

RÉSUMÉ. Dans cet article on a étudié l'influence du polyéthylène haute densité sur les caractéristiques des élastomères thermoplastiques ioniques à base de caoutchouc éthylène-propylène terpolymère malleinisé (EPDM-g-MA). L'obtention d'élastomères thermoplastiques ioniques a été atteinte par le traitement des élastomères contenant des groupes ionisables, nommé EPDM-g-MA, par introduisant des sels de métaux ou des oxydes métalliques polyvalents qui peuvent réagir avec des groupes fonctionnels des molécules ionisables en formant domaines ioniques, et aussi par l'introduction de charges, plastifiants ioniques, polyoléfine, antioxydants, etc. D'après les résultats on a observé que l'augmentation de la quantité de polyéthylène haute densité (PEHD) introduite dans les mélanges en EPDM-g-MA suscite l'augmentation de la dureté, du module et de la résistance à la déchirure et la réduction de l'élasticité et de l'allongement résiduel. Ces résultats démontrent que les propriétés des mélanges de polymères dépendent des caractéristiques des polymères composants et de leurs fractions molaires. On a sélectionné le mélange contenant 80 pcc (partie pour cent en caoutchouc) polyéthylène car il a présenté les meilleures valeurs de la dureté, du module, de la résistance à la déchirure et de bonnes valeurs de la résistance à la rupture, de l'allongement à la rupture et de l'élasticité. On l'en a utilisé pour obtenir des granules d'élastomères thermoplastiques ioniques dans l'extrudeuse-granulateur de laboratoire. Les nouveaux types de granules ont été caractérisés et on a démontré la fonctionnalité et la reproductibilité de la technologie pour les obtenir. Ils peuvent être utilisés pour l'obtention de nouveaux types de semelles et de bonbouts pour chaussures, pour le développement des équipements de protection, pour obtenir des joints, des tuyaux, des courroies transporteuses résistantes aux acides et aux bases concentrées, etc.

MOTS CLÉS: éthylène-propylène terpolymère malleinisé, polyéthylène haute densité, élastomères thermoplastiques ioniques.

^{*} Correspondence to: Maria Daniela STELESCU, INCDTP – Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, email: dmstelescu@yahoo.com

INTRODUCTION

An ionomer, or ionic polymer, is an ion-containing polymer with limited ionic bonds in its backbone or network structure [1–4]. These ions could be cationic, such as quaternary ammonium, sulfonium or phosphonium ions, or anionic, such as carboxylic, sulphonate, or phosphonate ions. Ionomers differ from water swellable or soluble polyelectrolytes with their low ionic contents, typically containing 10% or lower ionic groups. By definition, ionomers exist in either the salt or ionized form. Hence, a metal salt of poly(ethylene-co-methacrylic acid) is an ionomer, but a poly(ethylene-co-methacrylic acid) is not. Ions in ionomers are covalently bonded to the polymer backbone or network balanced with mobile counterions where their mobility depends on the ionic bond strength, the temperature, and the presence of preferential plasticizers. Since these limited ionic groups are typically surrounded by low dielectric constant non-ionic co-monomers, the aggregation of ions in ionomers is commonly observed, if their chain conformation could accommodate.

Depending on the chain conformational freedom and ionic contents, the ion aggregation in bulk ionomers varies from simple ionic pairs, to ionic multiplets, and to ionic clusters [5]. The multiplets are presumed to act as small physical crosslinks whereas the formation of clusters imparts a phase separated domain morphology. Cluster formation with corresponding failure of time–temperature superposition was indicated in poly(styrene-co-sodium methacrylate)s containing greater than 6 mol % methacrylate.

Below 6 mol %, multiplets were assumed to be present in these polymers that observed thermorheological simplicity [6]. It is because of these ionic associations that enhancements in mechanical properties were obtained in ionomers. These ionic aggregates in ionomers have been found to be thermally stable until the polymer decomposes [7]. Ionomers flow by a hindered ion-hopping mechanism, where ions are transported between aggregates, resulting in significantly increased viscosity values [8].

INTRODUCERE

Un ionomer, sau un polimer ionic, este un polimer care conține ioni cu un număr limitat de legături ionice în lanțul principal (catena de bază) sau în structura rețelei [1-4]. Acești ioni ar putea fi cationici, cum ar fi ionii de amoniu cuaternar, de sulfoniu sau de fosfoniu, sau anionici, cum ar fi ionii carboxilici, sulfonici sau fosfonici. Ionomerii diferă de polielectroliți care sunt solubili sau se pot gonfla în apă, prin conținutul lor scăzut de ioni, care cuprinde de obicei grupări ionice în proporție de 10% sau mai puțin. Prin definiție, ionomerii există fie în formă de săruri, fie în formă ionizată. Prin urmare, o sare a copolimerului polietilenă-acid metacrilic cu un metal este un ionomer, dar copolimerul polietilenă-acid metacrilic nu este. Ionii din ionomeri sunt legați prin legături covalente de lanțul principal sau de rețea, fiind echilibrați cu contra-ioni mobili a căror mobilitate depinde de rezistența legăturii ionice, de temperatură, și de prezența plastifiantilor preferențiali. Deoarece acest număr limitat de grupări ionice sunt de obicei înconjurate de co-monomerii neionici cu constantă dielectrică mică, se observă frecvent agregarea ionilor în ionomeri, în cazul în care conformația lanțului acestora permite acest lucru.

În funcție de libertatea conformațională a lanțului și de conținutul ionic, agregarea ionilor în ionomeri variază de la perechi ionice simple la multipleți ionici, și la structuri ionice ample de tip ciorchine („cluster”) [5]. Se presupune că multipleții acționează ca rețiculi fizice slabe între catene în timp ce formarea de clustere conferă o morfologie cu domenii de faze separate. Formarea de clustere cu eroarea corespunzătoare a suprapunerii timp-temperatură a fost indicată la copolimerii polistiren-metacrilat de sodiu care conțin mai mult de 6 mol % grupări metacrilat.

Sub 6 mol %, s-a presupus că multipleții erau prezenți în acei polimeri care prezentau caracteristici termoreologice [6]. Datorită acestor asociații ionice s-au obținut îmbunătățiri ale proprietăților mecanice la ionomeri. Aceste agregate ionice din ionomeri s-au dovedit a fi stabile din punct de vedere termic până ce polimerul se descompune [7]. Curgerea ionomerilor are loc printr-un mecanism de disociere a ionilor, în care ionii sunt transportați între agregate, având ca

This increase in ionomer viscosity depends on the difficulty in ion hopping which, in turn, is related to the cohesive strength of the ionic aggregate [2].

The first patent for a carboxylic elastomer was issued to I.G. Farben-industrie in 1933 [9]. Ionic interactions, or ionic crosslinks, are present in carboxylated rubbers vulcanized by metal-oxides in the presence or absence of sulfur [10]. These ionic associations raised the strength of the based rubber (without carboxyl groups), at the expense of elasticity, improved its hardness, abrasion resistance, film forming properties, and adhesion [11]. Most widely used commercial carboxylated rubber products are those based on diene rubbers, including butadiene, butadiene-acrylonitrile, and butadiene-styrene, copolymerized with acrylic or methacrylic acid. Ionic groups have been incorporated in other elastomers and rubbers, such as chlorosulfonated polyethylene metal salts (Hypalon), perfluorosulfonated ionomers (Nafion), sulfonated poly(ethylene-co-propyleneco-5-ethylidene 2-norbornene), or sulfo-EPDM [12], and polyurethane ionomers [13].

In order to obtain ionic thermoplastic elastomers, the following techniques can be used [14-28]: (1) obtaining elastomers containing ionisable monomeric units in the molecule by synthesis or directly obtaining ionic thermoplastic elastomers; (2) chemical modification of elastomers in order to obtain ionisable groups along the polymer chain; (3) processing elastomers containing ionisable groups by introducing polyvalent metal salts or metal oxides which can react with functional groups of ionisable molecules forming ionic domains, as well as by introducing charges, ionic plasticizers, polyolefins, antioxidants etc. in order to obtain compounds of ionic thermoplastic elastomers which can be used in various applications depending on their composition. Out of these, in this paper the third method, namely processing elastomers containing ionisable groups by introducing polyvalent metal salts or metal oxides.

In order to improve certain properties of thus obtained compounds, such as tensile strength, tear strength, resistance to chemical agents etc. other polymers can be added to the compound. Choosing the

rezultat valori semnificativ crescute ale vâscozității [8]. Această creștere a vâscozității ionomerilor depinde de dificultatea disocierii ionilor, care, la rândul său, este legată de forța de coeziune a agregatului ionic [2].

Primul brevet privind un elastomer carboxilic a fost acordat grupului industrial I.G. Farben în 1933 [9]. Interacțiunile ionice, sau reticulările ionice, sunt prezente în cauciucurile carboxilate vulcanizate cu oxizi de metal, în prezența sau absența sulfului [10]. Aceste asociații ionice au crescut rezistența cauciucului de bază (fără grupările carboxil), în detrimentul elasticității, au îmbunătățit duritatea, rezistența la abraziune, proprietățile de formare a peliculelor și aderența [11]. Cel mai des utilizate produse comerciale din cauciuc carboxilat sunt cele pe bază de cauciucuri dienice, incluzând butadiena, butadien-acrilonitrilul, și butadien-stirenul, copolimerizate cu acid acrilic sau metacrilic. Grupările ionice au fost încorporate în alte tipuri de elastomeri și cauciucuri, cum ar fi sărurile de metal ale polietilenei clorosulfonate (Hypalon), ionomerii perfluorosulfonați (Nafion), copoli(etilenă-propilenă 5-etilidenă 2-norbornenă) sulfonată [12], și ionomeri poliuretani [13].

Pentru obținerea elastomerilor termoplastici ionici se pot utiliza următoarele tehnici [14-28]: (1) obținerea prin sinteză a elastomerilor care conțin în moleculă unități monomerice ionizabile sau obținerea directă a elastomerilor termoplastici ionici; (2) modificarea chimică a unor elastomeri în vederea obținerii de-a lungul lanțului polimeric a unor grupări ionizabile; (3) prelucrarea elastomerilor care conțin grupări ionizabile prin introducerea de săruri metalice sau oxizi metalici polivalenți care pot reacționa cu grupările funcționale ale moleculelor ionizabile formând domenii ionice, precum și introducerea de șarje, plastifianți ionici, poliolefine, antioxidanți etc. pentru a obține compoundinguri de elastomeri termoplastici ionici care se pot utiliza în diverse aplicații în funcție de compoziția lor. Dintre acestea, în această lucrare se va utiliza a treia metodă, și anume, prelucrarea elastomerilor care conțin grupări ionizabile prin introducerea de săruri metalice sau oxizi metalici polivalenți.

Pentru a îmbunătăți anumite proprietăți ale compoundingurilor astfel obținute cum ar fi rezistența la rupere, la sfâșiere, la agenți chimici etc. se pot adăuga și alți polimeri în compounding. Alegerea tipului de polimer

type of polymer depends on its miscibility with the basic elastomer. Some researchers [29-33] have studied the miscibility of two or more polymers and have established that, in order to obtain blends with superior characteristics, polymer selection is to be done depending on the following criteria: polarity, solubility, degree of crystallinity, surface tension, structure etc. In this paper the influence of high density polyethylene on the characteristics of thermoplastic elastomers based on EPDM-g-MA is studied.

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials: (1) maleinized ethylene-propylene terpolymer rubber (EPDM-g-MA) Royaltuf 485 (specific weight 0.85 g/cm^3 , melting point 109°C , maleic anhydride content 0.5 %, semicrystalline structure), (2) high-density polyethylene (HDPE) Hostalen GC 7260 (density 0.962 g/cm^3 , Vicat B/50 softening temperature of 72°C), (3) neutralization agent – zinc oxide quality I (zinc oxide content 99.2 %, humidity 0.15 %, free zinc 0.14 %) in the presence of stearic acid (fatty acid titre of 59, without mineral acidity), (4) ionic plasticizer – zinc stearate (zinc content 10.5%, melting point 127°C), (5) Ultrasil VN3 precipitated silica filler (pH 6.7, 2% volatile matter at 105°C), (6) non-ionic plasticizer – Texpar oil 22 paraffin oil (specific weight 0.87 g/cm^3 , viscosity at 20°C of $46 \text{ mm}^2/\text{s}$, flashing point 200°C) and (7) Irganox 1010 antioxidant (melting temperature $38-40^\circ\text{C}$ and purity 98%).

Sample Preparation

Blends were prepared by means of blending technique, on a laboratory electrically heated roller mill equipped with cooling system. Friction was 1:1.1 and working temperature $150-170^\circ\text{C}$. Table 1 gives the formulations to study the influence of the amount of HDPE on the properties of EPDM-g-AM blends. The amount of HDPE was varied from 0 to 80 phr (parts per hundred rubber).

se face în funcție de miscibilitatea acestuia cu elastomerul de bază. Unii cercetători [29-33] au studiat miscibilitatea dintre doi sau mai mulți polimeri și au stabilit că, pentru a se realiza amestecuri cu caracteristici superioare, selectarea polimerilor se va face în funcție de următoarele criterii: polaritate, solubilitate, grad de cristalinitate, tensiune superficială, structură etc. În această lucrare, se studiază influența polietilenei de înaltă densitate asupra caracteristicilor elastomerilor termoplastici pe bază de EPDM-g-AM.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

S-au utilizat următoarele materiale: (1) cauciuc terpolimer etilenă-propilenă maleinizat (EPDM-g-AM) Royaltuf 485 (greutate specifică $0,85 \text{ g/cm}^3$, punct de topire 109°C , conținut de anhidridă maleică 0,5%, structură semicristalină), (2) polietilenă de înaltă densitate (HDPE) Hostalen GC 7260 (densitate $0,962 \text{ g/cm}^3$, temperatură de înmuiere Vicat B/50 de 72°C), (3) agent de neutralizare oxid de zinc calitate I (conținut de oxid de zinc 99,2%, umiditate 0,15%, zinc liber 0,14%) în prezența acidului stearic (cu titrul acizilor grași de 59 și fără aciditate minerală), (4) plastifiant ionic stearatul de zinc (conținut de zinc 10,5%, punct de topire 127°C), (5) șarjă silice precipitată Ultrasil VN3 (pH 6.7, 2% materiale volatile la 105°C), (6) plastifiant neionic uleiul parafinic Texpar oil 22 (greutate specifică $0,87 \text{ g/cm}^3$, vâscozitate la 20°C de $46 \text{ mm}^2/\text{s}$, punct de inflamabilitate 200°C) și (7) antioxidant Irganox 1010 (temperatură de topire $38-40^\circ\text{C}$ și puritate 98%).

Pregătirea probelor

Amestecurile s-au preparat prin intermediul tehnicii de amestecare, pe un valț de laborator încălzit electric și prevăzut cu sistem de răcire. Fricția a fost de 1:1,1 iar temperatura de lucru de $150-170^\circ\text{C}$. Tabelul 1 prezintă recepturile realizate pentru determinarea influenței cantității de HDPE asupra proprietăților amestecurilor EPDM-g-AM. Cantitatea de HDPE a variat de la 0 la 80 phr (părți la 100 părți de cauciuc).

Table 1: Formulations elaborated to determine the influence of introducing HDPE in elastomer compounds based on EPDM-g-MA rubber, expressed in phr (parts per 100 parts of rubber)

Tabelul 1: Recepturile realizate pentru determinarea influenței introducerii HDPE în compoundurile de elastomeri pe bază de cauciuc EPDM-g-AM, exprimate în phr (părți la 100 părți de cauciuc)

No. Nr. crt.	Material / Blend symbol Material / Simbol amestec	O0	O20	O40	O80
1	Royaltuf 485 EPDM-g-MA EPDM-g-AM Royaltuf 485	100	100	100	100
2	Hostalen GC 7260 HDPE HDPE Hostalen GC 7260	0	20	40	80
3	Zinc oxide Oxid de zinc	20	20	20	20
4	Stearic acid Acid stearic	2	2	2	2
5	Zinc stearate Stearat de zinc	20	20	20	20
6	Ultrasil VN3 Ultrasil VN3	30	30	30	30
7	Texpar oil 22 paraffin oil Ulei parafinic Texpar oil 22	10	10	10	10
8	Irganox 1010 antioxidant Antioxidant Irganox 1010	2	2	2	2

The blend constituents were added in the following sequence: roll binding of EPDM-g-MA and HDPE (5-8'), embedding zinc oxide, stearic acid and antioxidant (2'), introducing zinc stearate, paraffin oil and filler (5'), homogenizing the blend and removing it from the roll in 2 mm thick sheets (4').

Plates required for physical-mechanical tests have been made by compression molding, using an electrically heated hydraulic press, at a temperature of 160°C, pressure of 150 MPa, to obtain sheets of dimension 11.5 x 11.5 x 0.2 cm³. The vulcanization time was 20' and it was measured by means of Monsanto Rheometer.

The blends were easy to process and the plates necessary for physical-mechanical tests had a corresponding appearance.

Granulation of blends was done on an extruder-granulator equipped with feeder, screw with three heating areas, granulating head and knives to obtain granules. This operation was performed only for the selected blend. Feeding was done using material in the form of strips 2-3 mm thick and 20-30 cm long,

Constituenții amestecului s-au adăugat în următoarea ordine: legarea pe valț a EPDM-g-AM și a HDPE (5-8'), înglobarea oxidului de zinc, a acidului stearic și a antioxidantului (2'), introducerea stearatului de zinc, a uleiului parafinic și a șarjei (5'), omogenizarea amestecului și scoatere de pe valț sub formă de foaie de cca 2 mm grosime (4').

Plăcile necesare pentru testele fizico-mecanice s-au realizat prin compresie, utilizând o presă hidraulică încălzită electric, la o temperatură de 160°C, presiune de 150 MPa, pentru a obține foi de dimensiunile 11,5 x 11,5 x 0,2 cm³. Timpul de vulcanizare a fost de 20' și a fost măsurat cu ajutorul unui reometru Monsanto.

Amestecurile au avut o bună prelucrabilitate, iar plăcile necesare determinărilor fizico-mecanice obținute au avut un aspect corespunzător.

Granularea amestecurilor s-a realizat pe un extruder-granulator prevăzut cu gură de alimentare, șneac cu trei zone de încălzire, cap de granulare și cuțite pentru obținerea granulelor. Această operație s-a realizat numai pentru amestecul selectat. Alimentarea s-a realizat cu material sub formă de fâșii cu o grosime de 2-3 mm și o lungime de 20-30 cm, obținute în urma

obtained as a result of homogenizing blends. The thermal regime for obtaining ionic thermoplastic elastomer granules is presented in Table 2.

realizării și omogenizării amestecurilor. Regimul termic pentru obținerea granulelor de elastomeri termoplastici ionici este prezentat în Tabelul 2.

Table 2: Thermal regime of extruder-granulator upon obtaining EPDM-g-AM rubber granules
Tabelul 2: Regimul termic al extruderului-granulator la obținerea granulelor de cauciuc EPDM-g-AM

Type of ionic thermoplastic elastomer granules <i>Tip de granule de elastomeri termoplastici ionici</i>	Area 1, °C <i>Zona 1, °C</i>	Area 2, °C <i>Zona 2, °C</i>	Area 3, °C <i>Zona 3, °C</i>	Jet, °C <i>Duză, °C</i>
O80	150-180	160-190	150-170	160

Upon the granulation operation it was made sure that the time of keeping EPDM-g-MA rubber blend in the extruder-granulator corresponds to that required to achieve ionic cross-linking, determined using the rheometer (20').

The obtained granules were then cooled and homogenized.

The plates needed to determine the physical-mechanical indices of ionic thermoplastic elastomer granules were obtained through the injection method in a mould with two cavities using an electric injection machine.

Laboratory Tests

Dumb-bell shaped test pieces were cut from the moulded sheets previously conditioned for 24 h at room temperature. Tensile tests were performed using a Schoppler strength at a crosshead speed of 460 mm/min according to ISO 37/2005. Data, such as tensile modulus (M100 and 300), tensile strength and elongation at break (Eb), were obtained from the tests. Tearing strength tests were carried out with a Schoppler strength tester with testing speed 460 mm/min, using angular test pieces (type II) in according to SR EN 12771/2003. Hardness was measured by using a hardener tester according to ISO 7619-1/2004 using 6 mm thick samples. Elasticity was evaluated with a Schoob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 46662/1986. All measurements were taken several times and the result values were averaged on 3 to 5 measurements. Test specimens were cut off from plates of 150 x 150 x 2 mm by means of an automatic punching die.

La operația de granulare s-a avut în vedere ca timpul de staționare a amestecului de cauciuc EPDM-g-AM în extruderul-granulator să corespundă cu cel necesar realizării reticulării ionice, determinat cu ajutorul reometrului (20').

Granulele obținute au fost apoi răcite și omogenizate.

Plăcile necesare pentru determinarea indicilor fizico-mecanici ai granulelor de elastomeri termoplastici ionici s-au obținut prin metoda injecției într-o matriță cu două cuiburi utilizând o mașină de injecție electrică.

Teste de laborator

Eșantioanele în formă de haltere au fost tăiate din foile turnate condiționate anterior timp de 24 h la temperatura camerei. Încercările la tracțiune au fost efectuate folosind un test Schoppler la o viteză de 460 mm/min. conform ISO 37/2005. Din aceste determinări s-au obținut valorile: modulul de elasticitate (M100 și 300), rezistența la tracțiune și alungirea la rupere (Eb). Testele de rezistență la sfâșiere au fost efectuate cu un aparat Schoppler cu viteza de testare de 460 mm/min., folosind epruvete unghiulare (tip II), conform SR EN 12771/2003. Duritatea a fost măsurată cu ajutorul unui dispozitiv de testare a durității conform ISO 7619-1/2004 folosind epruvete cu grosime de 6 mm. Elasticitatea a fost evaluată cu o mașină de testare de tip Schoob folosind epruvete de 6 mm grosime, conform ISO 46662/1986. Toate măsurătorile au fost efectuate de mai multe ori și s-a făcut media valorilor rezultate în urma a 3-5 măsurători. Epruvetele au fost tăiate din plăci de 150 x 150 x 2 mm, cu ajutorul unei ștanțe de decupat.

Accelerated ageing trial was done according to SR ISO 188/2001 using the hot air circulation oven method. Similar samples to those used for tensile testing and for hardness determination were used. Test duration was of 7 days and temperature of $70\pm 1^\circ\text{C}$. The results were compared with those from samples not subjected to ageing.

Melt flow index of the thermoplastic materials was measured by means of an extrusion plastometer (capillary rheometer) at 190°C and a 10 kg load was employed according to ISO 1133/2003. Three measurements were carried out to obtain each data point.

The densities of elastomer samples were measured according to ISO 2781/2008.

Determining abrasion resistance was done according to STAS 6699/1989, the cylinder method, using a pressure of 10 N. Abrasion resistance was expressed by relative volume loss in relation to calibrated abrasive paper. A wearing tester with abrasive cloth and abrasive based on normal electrocorundum on dressed cloth substrate with granulation of 212–80 m (PE 80) according to STAS 1469-83, whose abrasiveness must be of 180–220 mg control rubber. The samples used were obtained from rolled blends and pressed by cutting with a rotating die and have cylindrical shape, with a diameter of 16 mm and height of min. 6 mm.

Flexion resistance (Ross Flex) was determined according to SR 7645/1994. Samples were obtained by punching rubber plates and have rectangular shape. The trial was performed using a Ross Flex device, monitoring crack marks on each sample at intervals of 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 48h, 72h, 96h.

Determining permanent deformation in compression was done according to SR 8664:1970. Samples were obtained by punching rubber plates and have the shape of 6 mm thick discs. Determinations were performed for a compression of 25% at the temperature of 23°C for 22 h.

In order to determine the action of liquids, volume and mass variation was monitored using the volumetric and gravimetric methods according to SR ISO 1817/2000. Immersion time was 22 ± 0.25 h. The samples used had a volume of $1-3\text{ cm}^3$ and a uniform thickness of 2 ± 0.2 mm.

Încercarea la îmbătrânire accelerată s-a realizat conform SR ISO 188/2001 utilizând metoda cu etuva cu circulație de aer cald. S-au utilizat epruvete similare cu cele folosite pentru încercarea la tracțiune și cele necesare pentru determinarea durității. Durata încercării a fost de 7 zile, iar temperatura de $70\pm 1^\circ\text{C}$. Rezultatele s-au comparat cu cele obținute pe epruvete nesupuse la îmbătrânire.

Indicele de curgere a topiturii materialelor termoplastice s-a măsurat cu ajutorul unui plastometru de tip extruder (reometru capilar) la 190°C și s-a folosit o greutate de 10 kg conform ISO 1133/2003. S-au efectuat trei măsurători pentru a obține o medie.

Densitățile probelor de elastomeri au fost măsurate conform ISO 2781/2008.

Determinarea rezistenței la abraziune s-a realizat conform STAS 6699/1989, metoda cu cilindru, utilizând o forță de apăsare de 10 N. Rezistența la abraziune s-a exprimat prin pierderea relativă de volum în raport cu o hârtie abrazivă etalonată. S-a utilizat un uzuometru cu o pânză abrazivă cu abraziv pe bază de electrocorindon normal pe suport din țesătură apretată cu granulația 212-80 m (tip PE 80) conform STAS 1469-83, a cărei putere abrazivă trebuie să fie de 180-220 mg cauciuc etalon. Epruvetele utilizate s-au obținut din amestecuri vâlțuite și presate prin tăiere cu o ștanță rotativă și au formă cilindrică, cu diametrul de 16 mm și înălțimea de min. 6 mm.

Rezistența la flexionare (Ross Flex) s-a determinat conform SR 7645/1994. Epruvetele s-au obținut prin ștanțare din plăci de cauciuc și au formă paralelipipedică. Încercarea s-a efectuat cu un aparat tip Ross Flex, urmărind semnele de fisurare de pe fiecare epruvetă la intervale de timp de 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h.

Determinarea deformării permanente la compresie s-a efectuat conform SR 8664:1970. Epruvetele s-au obținut prin ștanțare din plăci de cauciuc și au forma unor discuri cu o grosime de 6 mm. Determinările s-au realizat pentru o compresie de 25% la temperatura de 23°C timp de 22 h.

Pentru determinarea acțiunii lichidelor s-a urmărit variația de volum și de masă utilizând metoda volumetrică și gravimetrică conform SR ISO 1817/2000. Durata de imersie a fost de $22\pm 0,25$ h. Epruvetele utilizate au avut un volum de $1-3\text{ cm}^3$ și o grosime uniformă de $2\pm 0,2$ mm.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The Influence of HDPE Quantity on Characteristics of Ionic Thermoplastic Elastomer Blends

Upon analyzing physical-mechanical characteristics of obtained blends, the following are noticed:

- Hardness increases with polyolefin quantity (Figure 1), and elasticity decreases with the increase of HDPE quantity (Figure 2). This indicates the fact that with a polyolefin quantity of about 80 phr it has the tendency of becoming a continuous phase and imprints surface properties on the blend.

- 100% modulus (Figure 3), 300% modulus (Figure 4) and tear strength (Figure 5) increase significantly with the increase of polyolefin quantity in the blend, which indicates good miscibility (link formation) of HDPE with EPDM-g-MA, plus the properties of the blend are additive.

- Tensile strength (Figure 6) and elongation at break (Figure 7) vary unevenly upon the increase of polyolefin amount in blends, but their values are good.

- Residual elongation (Figure 8) significantly increases as the HDPE quantity introduced in the blends increases, indicating that the obtained blends have both characteristics specific to plastic materials, namely "neck" formation, and properties specific to elastomers (good recovery after applying a force), their share depending on the ratio between the elastomer and polyolefin existing in the blend.

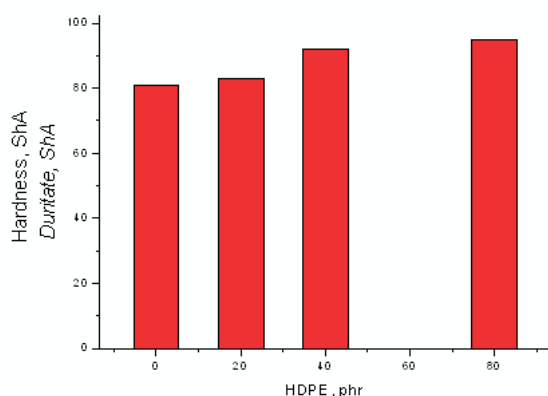


Figure 1. Hardness versus the HDPE level

Figura 1. Duritatea în funcție de cantitatea de HDPE

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Influența cantității de HDPE asupra caracteristicilor amestecurilor de elastomeri termoplastici ionici

Analizând caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor realizate, se observă următoarele:

- Duritatea crește pe măsură ce crește cantitatea de poliolefină (Figura 1), iar elasticitatea scade odată cu creșterea cantității de HDPE introdusă (Figura 2). Acest lucru indică faptul că la o cantitate de poliolefină de cca 80 phr, aceasta are tendința de a deveni fază continuă și imprimă amestecului proprietățile de suprafață.

- Modulul 100% (Figura 3), modulul 300% (Figura 4) și rezistența la sfâșiere (Figura 5) cresc semnificativ odată cu mărirea cantității de poliolefină din amestec, ceea ce indică o miscibilitate bună (formarea unor legături) a HDPE cu EPDM-g-AM și, în plus, faptul că proprietățile amestecului sunt aditive.

- Rezistența la rupere (Figura 6) și alungirea la rupere (Figura 7) variază neuniform la creșterea cantității de poliolefină din amestecuri, însă valorile acestora sunt bune.

- Alungirea remanentă (Figura 8) crește semnificativ pe măsură ce se mărește cantitatea de HDPE introdusă în amestecuri, indicând faptul că la amestecurile obținute se observă atât caracteristici specifice materialelor plastice, și anume formarea „gâtului”, cât și proprietăți specifice elastomerilor (o bună revenire la forma inițială după aplicarea unei forțe), ponderea acestora depinzând de raportul dintre elastomerul și poliolefina existente în amestec.

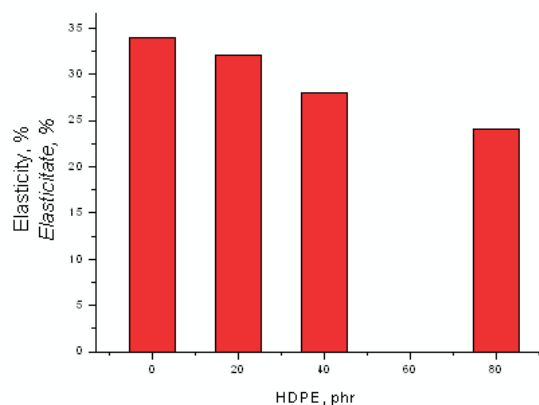


Figure 2. Elasticity versus the HDPE level

Figura 2. Elasticitatea în funcție de cantitatea de HDPE

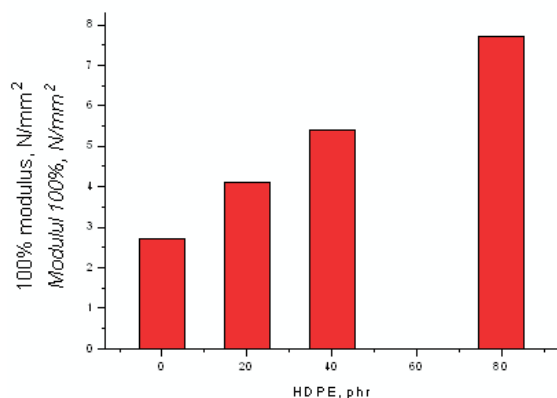


Figure 3. 100% modulus versus the HDPE level
 Figura 3. Modulul 100%
 în funcție de cantitatea de HDPE

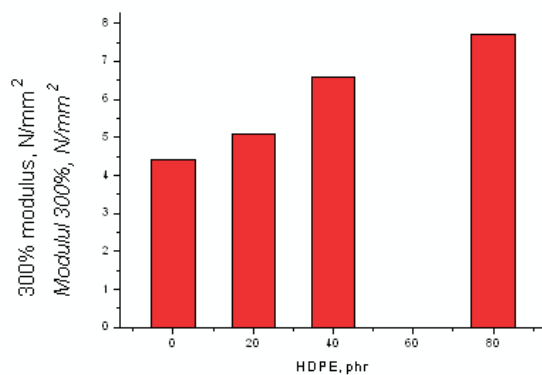


Figure 4. 300% modulus versus the HDPE level
 Figura 4. Modulul 300%
 în funcție de cantitatea de HDPE

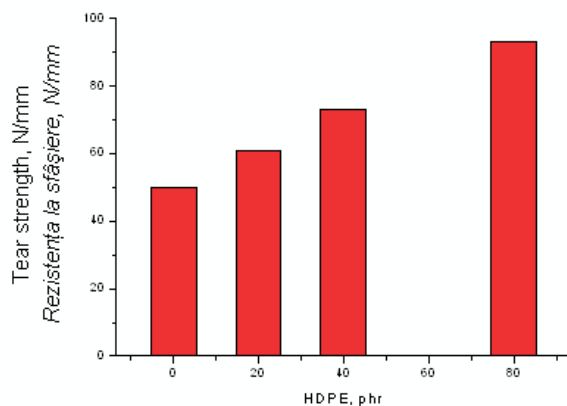


Figure 5. Tear strength versus the HDPE level
 Figura 5. Rezistența la sfâșiere
 în funcție de cantitatea de HDPE

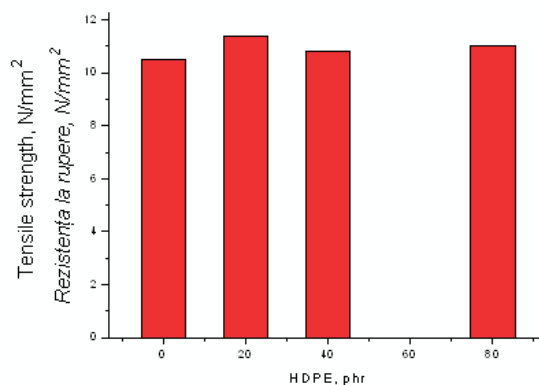


Figure 6. Tensile strength versus the HDPE level
 Figura 6. Rezistența la rupere
 în funcție de cantitatea de HDPE

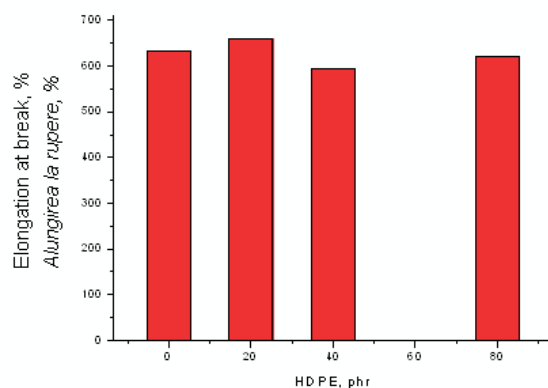


Figure 7. Elongation at break versus the HDPE level
 Figura 7. Alungirea la rupere
 în funcție de cantitatea de HDPE

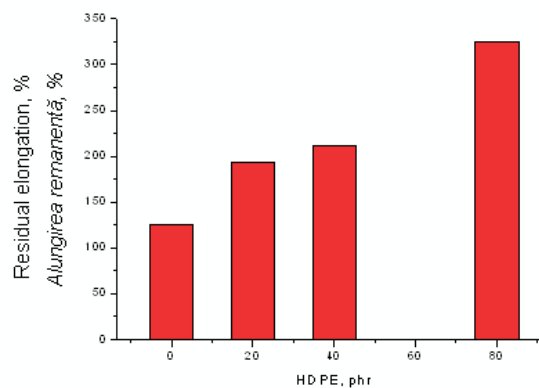


Figure 8. Residual elongation versus the HDPE level
 Figura 8. Alungirea remanentă
 în funcție de cantitatea de HDPE

From the results obtained it was noticed that by increasing the quantity of HDPE introduced in EPDM-g-MA blends, hardness, modulus and tear strength increase, while elasticity and residual elongation decrease. These effects prove that the properties of polymer blends depend on the characteristics of component polymers and on their molar fractions. The blend containing 80 phr polyethylene was selected, as it had the best values of hardness, modulus, tear strength and good values of tensile strength, elongation at break and elasticity. This blend was used to make ionic thermoplastic elastomer granules in the laboratory extruder-granulator.

Characterization of Ionic Thermoplastic Elastomer Granules

The time of keeping blends in the extruder-granulator was determined depending on the optimum vulcanization time and plates for physical-mechanical characteristics were produced by injection method. In parallel, from the blends obtained on roller, plates were made for physical-mechanical examinations by compression, similar to those of the samples described above.

The data presented in Table 3 show that:

- plates obtained through the injection method have higher hardness and elasticity than those obtained through the compression method, the higher hardness can be explained by melt flow properties of materials, that is materials with a lower melt viscosity tend to flow towards the edges (in this case, zinc stearate); elasticity can be explained by the method applied to obtain plates – in the compression method, the pressing force is much larger compared to that of the injection method (therefore, the first type of plate is more compact).
- for the other characteristics, there are no significant differences between the two methods of obtaining specimens.

Din rezultatele obținute s-a observat că odată cu mărirea cantității de HDPE introduse în amestecurile de EPDM-g-AM cresc duritatea, modulul și rezistența la sfâșiere și scad elasticitatea și alungirea remanentă. Aceste efecte demonstrează faptul că proprietățile amestecurilor de polimeri depind de caracteristicile polimerilor componenți și de fracțiile molare ale acestora. A fost selectat amestecul care conține 80 phr polietilenă, deoarece a prezentat cele mai bune valori ale durității, modulului, rezistenței la sfâșiere și valori bune ale rezistenței la rupere, alungirii la rupere și elasticității. Acesta s-a utilizat la realizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici în extruderul-granulator de laborator.

Caracterizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici

Timpul de staționare al amestecurilor în extruderul-granulator a fost stabilit în funcție de timpul optim de vulcanizare, iar plăcile pentru caracteristicile fizico-mecanice s-au obținut prin metoda injectiei. Paralel, din amestecurile obținute pe valț s-au realizat plăci pentru determinările fizico-mecanice prin compresie, în mod similar cu cele ale probelor prezentate anterior.

Din datele prezentate în Tabelul 3 se poate observa că:

- plăcile obținute prin metoda injectiei au durități și elasticități mai mari decât cele obținute prin metoda compresiei; duritatea mai mare se poate explica prin proprietățile de curgere în stare topită ale materialelor, și anume materialele cu o vâscozitate în stare topită mai mică tind să curgă spre margini (în cazul de față poate fi vorba de stearatul de zinc); elasticitatea se poate explica prin metoda aplicată la obținerea plăcilor – la metoda prin compresie, forța de presare este mult mai mare în comparație cu cea de la metoda injectiei (deci primul tip de placă este mai compact).
- la celelalte caracteristici nu există diferențe semnificative între cele două metode de obținere a epruvetelor.

Table 3: Characteristics of ionic thermoplastic elastomer granules based on EPDM-g-MA and HDPE – symbol O80
 Tabelul 3: Caracteristicile granulelor de elastomer termoplastic ionic pe bază de EPDM-g-AM și HDPE – simbol O80

No. Nr. crt.	Properties / Blend symbol <i>Proprietăți / Simbol amestec</i> Properties in normal state <i>Proprietăți în stare normală</i>	O80 roll / compression valț / compresie	O80 extruder-granulator / injection <i>extruder-granulator / injecție</i>
1	Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>	95	95
2	Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	24	28
3	100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	7.7	8
4	300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	7.7	8.3
5	500% modulus, N/mm ² <i>Modul 500%, N/mm²</i>	8.5	8.7
6	Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	11	9.1
7	Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	620	647
8	Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	325	269
9	Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	93	83
10	Specific weight, g/cm ³ <i>Greutatea specifică, g/cm³</i>	1.07	1.06
11	Resistance to abrasion, mm ³ <i>Rezistența la abraziune, mm³</i>	35	41

Proving Functionality and Reproducibility of the Technology of Obtaining O80 Ionic Thermoplastic Elastomer Granules and Establishing Areas of Application

Testing reproducibility and functionality of the technology of obtaining ionic thermoplastic elastomer granules was done by experimenting the technology of obtaining O80 granules. Assessing reproducibility and functionality of the technology was done by comparing physical-mechanical indices obtained and presented in Table 4.

Upon analyzing the physical and mechanical characteristics of samples, it was noticed that there are no significant differences regarding the properties of O80 ionic thermoplastic elastomer granules obtained using the same technology and working parameters, thus proving reproducibility and functionality of the technology of obtaining EPDM-g-MA-based ionic thermoplastic elastomer granules.

Demonstrarea funcționalității și reproductibilității tehnologiei de obținere a granulelor de elastomeri termoplastici ionici tip O80 și stabilirea domeniilor de utilizare

Testarea reproductivității și a funcționalității tehnologiei de obținere a granulelor de elastomeri termoplastici ionici, s-a efectuat prin experimentarea tehnologiei de obținere a granulelor tip O80. Evaluarea reproductibilității și a funcționalității tehnologiei s-a realizat prin compararea indicilor fizico-mecanici obținuți și prezentați în Tabelul 4.

Analizând caracteristicile fizico-mecanice ale probelor efectuate, s-a observat că nu există diferențe semnificative ale proprietăților granulelor de elastomeri termoplastici ionici tip O80 și obținute utilizând aceeași tehnologie și aceiași parametri de lucru, demonstrând astfel reproductibilitatea și funcționalitatea tehnologiei de obținere a granulelor de elastomeri termoplastici ionici pe bază de EPDM-g-AM.

For definition of areas of application, the following determinations have been made: wear resistance, specific weight, behaviour to accelerated aging, to Ross Flex flexions and compressive deformation, determination of the fluidity index and determination of liquid action. The obtained results are presented in Table 4. They indicate that new types of granules exhibit low specific weight, high resistance to wear and to repeated bending and good behavior to permanent deformation in compression. In addition, they show high resistance to water, concentrated acids and bases or accelerated aging, which are specific properties of EPDM elastomers. They have a good fluidity index value, which indicates that they can be processed using specific methods for plastics.

The values obtained were compared with a standard sample corresponding to TC2 thermoplastic rubber granules (butadiene-styrene rubber) hardness class 63 of the "Footwear soles" standard STAS 12012-88. It is noticed that the properties of selected thermoplastic granules are superior to these types of granules that are frequently used in the footwear industry or in other areas. In conclusion, the characteristics of ionic thermoplastic elastomer granules allow their use in the footwear industry as they have:

- Low specific weight – light products, low material consumption, comfort in use.
- Low wear, high resistance to repeated bending, good tensile and tear strengths and good behaviour to accelerated ageing, which provides a long lifespan.
- Very good behaviour to water, concentrated acids and bases, which recommends their use for protection equipment as well as for other rubber goods.

From the data presented in Table 4 it is noticed that:

- Ionic thermoplastic elastomers have good physical and mechanical properties, superior to thermoplastic elastomers based on butadiene-styrene block-copolymer (control) – being better than a wide range of other types of elastomers processed through the vulcanization method. For this reason, they can be used in many applications for which rubber blends requiring vulcanization were used so far or butadiene-styrene thermoplastic elastomers.

Pentru stabilirea domeniilor de utilizare, s-au realizat următoarele determinări: rezistența la uzură, greutate specifică, comportarea la îmbătrânire accelerată, la flexiuni Ross Flex și deformare la compresie, determinarea indicelui de fluiditate și determinarea acțiunii lichidelor. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4. Acestea indică faptul că noile tipuri de granule prezintă o greutate specifică mică, rezistență foarte bună la uzură și la flexiuni repetate și o comportare bună la deformare permanentă la compresie. În plus, prezintă o rezistență foarte bună la apă, acizi și baze concentrate sau îmbătrânire accelerată, acestea fiind proprietăți specifice elastomerilor EPDM. Au o valoare bună a indicelui de fluiditate, ceea ce ne indică faptul că se pot prelucra prin metode specifice materialelor plastice.

Valorile obținute au fost comparate cu o probă etalon care corespunde granulelor de cauciuc termoplastic tip TC2 (cauciuc butadien-stirenici) clasa de duritate 63 din standardul „Tălpi pentru încălțăminte” STAS 12012-88. Se observă că proprietățile granulelor termoplastice selectate sunt superioare acestor tipuri de granule care se utilizează frecvent în industria de încălțăminte sau în alte domenii. În concluzie, caracteristicile granulelor de elastomeri termoplastici ionici obținute permit utilizarea lor în industria de încălțăminte deoarece prezintă:

- Greutate specifică mică – produse ușoare, consum mic de materiale, confort în utilizare.
- Uzură mică, rezistență foarte bună la flexiuni repetate, rezistență bună la rupere și la sfâșiere și comportare bună la îmbătrânire accelerată, ceea ce conferă timp de viață îndelungat.
- Comportare foarte bună la apă, acizi și baze concentrate, ceea ce recomandă utilizarea lor la echipamentele de protecție, precum și la realizarea altor bunuri de consum din cauciuc.

Din datele prezentate în Tabelul 4 se poate observa că:

- Elastomerii termoplastici ionici prezintă proprietăți fizico-mecanice bune, superioare elastomerilor termoplastici pe bază de bloc-copolimer butadien-stirenici (proba martor) – fiind mai bune și decât o gamă destul de largă de alte tipuri de elastomeri prelucrați prin metoda vulcanizării. Din această cauză, ei pot fi utilizați în multe aplicații în care, până în prezent, erau utilizate amestecurile de cauciuc care necesitau vulcanizare sau elastomerii termoplastici butadien-stirenici.

Table 4: Physical-mechanical characteristics of O80 granules based on EPDM-g-MA and HDPE, obtained in order to prove functionality and reproducibility of the technology and to establish areas of application

Tabelul 4: Caracteristicile fizico-mecanice ale granulelor O80 pe bază de EPDM-g-AM și HDPE, realizate în vederea demonstrării funcționalității și reproductibilității tehnologiei de obținere și pentru stabilirea domeniilor de utilizare

No. Nr.crt.	Properties / Blend symbol <i>Proprietăți / Simbol amestec</i> Properties in normal state <i>Proprietăți în stare normală</i>	O80 (1)	O80 (2)	Control sample* <i>Proba etalon*</i>
1	Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>	94	96	63
2	Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	27	28	-
3	100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	7.4	7.8	-
4	300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	7.8	8.2	-
5	500% modulus, N/mm ² <i>Modul 500%, N/mm²</i>	9.6	10.1	-
6	Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	12.5	12.9	3.5
7	Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	640	673	400
8	Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	360	373	-
9	Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	90	95	-
10	Specific weight, g/cm ³ <i>Greutatea specifică, g/cm³</i>	1.05	1.07	1.05
11	Resistance to abrasion, mm ³ <i>Rezistența la abraziune, mm³</i>	50	43	400
12	Accelerated ageing 70°C x 168 h <i>Îmbătrânire accelerată 70°C x 168 h</i>			
12.1	Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>	95	95	-
12.2	Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	30	30	-
12.3	100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	7.8	7.9	-
12.4	300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	9.2	8.7	-
12.5	500% modulus, N/mm ² <i>Modul 500%, N/mm²</i>	12	10.7	-
12.6	Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	13.4	12.9	-
12.7	Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	580	600	-
12.8	Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	285	327	-
12.9	Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	95.5	101.5	-

Table 4: Continued
Tabelul 4: Continuare

No. Nr.crt.	Properties / Blend symbol <i>Proprietăți / Simbol amestec</i> Properties in normal state <i>Proprietăți în stare normală</i>	O80 (1)	O80 (2)	Control sample* <i>Proba etalon*</i>
13	Permanent deformation in compression 25% <i>Deformarea permanentă la compresie 25%</i> -at 23°C x 22 h / la 23°C x 22 h; -at -25°C x 22 h / la -25°C x 22 h;	57.3% 44%	52.25% 23.3%	-
14	Ross Flex flexions <i>Flexiuni Ross Flex</i> at 23°C (no. of cycles) / la 23°C (nr. cicl.) at - 20°C (no. of cycles) / la - 20°C (nr. cicl.)	>300000 >300000	>150000 >150000	-
15	Fluidity index at 190°C with pressing load of 10 kg, g/10 min. <i>Indice de fluiditate la 190°C</i> <i>cu apăsare de 10 kg, g/10 min.</i>	1.36	2.99	-
16	Determination of liquid action (22 h at 23°C) <i>Determinarea acțiunii lichidelor</i> <i>(22 h la 23°C)</i>			
16.1	Cold water <i>Apă rece</i> mass variation, % / variația masei, % volume variation, % / variația volumului, %	0.67 0.15	0.62 0.27	-
16.2	Sulphuric acid solution 70% <i>Soluție acid sulfuric 70%</i> mass variation, % / variația masei, % volume variation, % / variația volumului, %	0.49 0.46	0.92 -0.57	-
16.3	Sodium hydroxide solution 40% <i>Soluție hidroxid de sodiu 40%</i> mass variation, % / variația masei, % volume variation, % / variația volumului, %	0.45 0.56	0,09 -0,13	-
16.4	Isooctane <i>Izoctan</i> mass variation, % / variația masei, % volume variation, % / variația volumului, %	20.6 64.4	23.4 17.6	-

*Control sample corresponds to TC2 thermoplastic rubber granules, hardness class 63 of the "Footwear soles" standard STAS 12012-88.

*Proba etalon corespunde granulelor de cauciuc termoplastice tip TC2 clasa de duritate 63 din standardul „Țalpi pentru încălțăminte” STAS 12012-88.

- After the accelerated aging of plates made from EPDM-g-MA granules, a slight variation of physical-mechanical properties is noticed, indicating a higher lifespan for the products obtained using these types of granules.

- From immersion analyses of ionic elastomer granules for 22 h in water, 70% sulphuric acid solution and 50% sodium hydroxide solution, it is noticed that ionic thermoplastic elastomers have a very good mass

- După îmbătrânirea accelerată a plăcilor realizate din granule de EPDM-g-AM se observă o variație nesemnificativă a proprietăților fizico-mecanice, indicând un timp îndelungat de viață a produselor obținute utilizând aceste tipuri de granule.

- Din analizele de imersie a granulelor de elastomeri ionici timp de 22 h în: apă, soluție de acid sulfuric 70% și soluție de hidroxid de sodiu 50% se observă că elastomerii termoplastici ionici realizați

and volume variation (very small variation of the order of $\pm 1\%$). Therefore, ionic thermoplastic elastomers based on maleinized EPDM and HDPE can be used in areas requiring resistance to water and to diluted or concentrated acid and base solutions.

The results confirm that the ionic thermoplastic elastomers based on maleinized EPDM and HDPE have properties similar to rubber blends based on vulcanized EPDM, and in addition, they can be easily processed using methods specific to thermoplastic materials.

Ionic thermoplastic elastomer granules can be used in many applications due to their specific properties. In addition, due to the thermoplastic nature of ionic thermoplastic elastomers obtained, they can be easily processed using methods specific to thermoplastic materials (extrusion, injection, etc.). The technological flow is continuous, the process is automated and easy to control, which greatly increases work productivity and improves working conditions.

Depending on the physical and mechanical properties, the following areas of application were selected [34-35]:

1. Gaskets: (1.1) rubber gaskets for general use, non-resistant to petroleum products, which can be used for brakes of locomotives, wagons etc.; (1.2.) rings with round section, known as O rings made of rubber; (1.3.) technical rubber products for motor vehicles: bellows, flexo blocks, silent blocks, sealing gaskets, mats, dust guards, pads, elastic suspensions; (1.4.) rubber mat used to cover floors in buildings and motor vehicles; (1.5.) coated metal roll.

2. Rubber hoses and tubes: (2.1.) rubber tubing for steam heating of railway wagons; (2.2.) rubber suction hose and discharge hose for fire fighting equipment in temperate climate conditions; (2.3.) flexible rubber hoses used for oxygen and acetylene used to cut and weld metals; (2.4.) hoses for uptake and discharge of acid and alkali solutions; (2.5.) rubber hoses for compressed air of industrial use for light services, resistant to pressure of max. 1.0 MPa.

3. Rubber conveyor belts for transport of materials in surface quarries in the mining industry,

prezintă o foarte bună variație a masei și a volumului (variație foarte mică de ordinul $\pm 1\%$). Deci elastomerii termoplastici ionici pe bază de EPDM maleinizat și HDPE pot fi utilizați în domenii în care este necesară rezistența la apă și soluții de acizi și baze diluate sau concentrate.

Rezultatele obținute confirmă faptul că elastomerii termoplastici ionici pe bază de EPDM maleinizat și HDPE prezintă proprietăți similare amestecurilor de cauciuc pe bază de EPDM vulcanizate și în plus, se pot prelucra ușor, prin metode specifice materialelor termoplastice.

Granulele de elastomeri termoplastici ionici realizate se pot utiliza în multe aplicații datorită proprietăților specifice. În plus, datorită caracterului termoplastic al elastomerilor termoplastici ionici realizați, se pot prelucra ușor prin metode specifice materialelor termoplastice (extrudare, injecție, etc.). Fluxul de obținere este continuu, procesul este automatizat și ușor de controlat, ceea ce crește foarte mult productivitatea muncii, precum și îmbunătățirea condițiilor de muncă.

În funcție de proprietățile fizico-mecanice s-au selectat următoarele domenii de utilizare [34-35]:

1. Garnituri: (1.1) garnituri de cauciuc de uz general, nerezistente la produse petroliere care se pot utiliza pentru frâne de locomotive, vagoane etc.; (1.2.) inele cu secțiune rotundă, denumite inele O executate din cauciuc; (1.3.) produse tehnice din cauciuc pentru autovehicule: burdufuri, flexoblocuri, silent blocuri, garnituri de etanșare, covoare, apărătoare de praf, tampoane, suspensii elastice; (1.4.) covor de cauciuc folosit pentru acoperirea pardoselilor în clădiri și autovehicule; (1.5.) valțuri metalice cauciucate.

2. Furtunuri și tuburi de cauciuc: (2.1.) tuburi de cauciuc pentru încălzirea cu abur a vagoanelor de cale ferată; (2.2.) furtun de absorbție din cauciuc și furtun de refulare pentru utilaje de stins incendii în condițiile de climat temperat; (2.3.) furtunuri flexibile din cauciuc pentru oxigen și acetilenă folosite pentru tăierea și sudarea metalelor; (2.4.) furtunuri pentru absorbția și refularea soluțiilor de acizi și baze; (2.5.) furtunuri din cauciuc pentru aer comprimat de uz industrial pentru servicii ușoare, rezistente la presiunea de max. 1,0 MPa.

3. Benzi transportoare din cauciuc destinate transportului de materiale în carierele de suprafață din industria extractivă, cu excepția minelor de cărbuni, în

except for coal mines, industrial constructions, metallurgy, construction materials industry, chemical industry, agriculture, within the temperature range of minus 25°C to plus 70°C.

4. Rubber footwear: (4.1.) rubber soles and heels, top-pieces, for footwear of general use in temperate climate conditions; (4.2.) flexible rubber sheets for footwear used in temperate climates.

5. Protection equipment: (5.1.) rubber boots lined with cloth for water and mud, for miners and construction sites; (5.2.) rubber aprons used as protection equipment in chemical, food industries etc.; (5.3.) household rubber gloves (5.4.) rubber ice bag used for medical purposes; (5.5.) rubber ring used for sanitary purposes; (5.6.) flexible rubber tubes without insertion of cloth, used for sanitary purposes.

CONCLUSIONS

As a result of the study on the influence of HDPE on the characteristics of ionic thermoplastic elastomers based on EPDM-g-MA, it was concluded that by increasing the amount of high density polyethylene (HDPE) introduced in EPDM-g-MA blends, hardness, modulus and tear strength increase, while elasticity and residual elongation decrease. These findings demonstrate that the properties of polymer blends depend on the characteristics of component polymers and their molar fractions. The HDPE blend containing 80 phr was selected, as it exhibited the best values of hardness, modulus, tear resistance and good values of tensile strength, elongation at break and elasticity. It was used to achieve ionic thermoplastic elastomer granules in the laboratory extruder-granulator. The new types of granules have been characterized and their reproducibility of functionality have been demonstrated. The results confirm that the ionic thermoplastic elastomers based on EPDM-g-MA and HDPE have properties similar to EPDM-based vulcanized rubber blends, and in addition, they can be easily processed using methods specific for thermoplastic materials.

construcțiile industriale, în industria metalurgică, în industria materialelor de construcții, în industria chimică, în agricultură, în limitele de temperatură de minus 25°C până la plus 70°C.

4. Încălțăminte de cauciuc: (4.1.) tălpi și tocuri din cauciuc, inclusiv capacele de tocuri, cu destinația încălțăminte de uz general, utilizată în condiții de climat temperat; (4.2.) plăci flexibile din cauciuc pentru încălțăminte, utilizate în climat temperat.

5. Echipament de protecție: (5.1.) cizme de cauciuc căptușite cu material textil pentru apă și noroi, pentru mineri și pentru șantierele de construcții; (5.2.) șorțuri din cauciuc utilizate ca echipamente de protecție în industria chimică, alimentară etc.; (5.3.) mănuși de cauciuc pentru uz gospodăresc; (5.4.) pungă de cauciuc pentru gheață folosită în scopuri medicale; (5.5.) colac de cauciuc folosit în scopuri sanitare; (5.6.) tuburi de cauciuc flexibile, fără inserție de pânză, folosite în scopuri sanitare.

CONCLUZII

Din studiul privind influența HDPE asupra caracteristicilor elastomerilor termoplastici ionici pe bază de cauciuc EPDM-g-AM s-a concluzionat faptul că odată cu mărirea cantității de polietilenă de înaltă densitate (HDPE) introduse în amestecurile de EPDM-g-AM crește duritatea, modulul și rezistența la sfâșiere și scade elasticitatea și alungirea remanentă. Aceste efecte demonstrează faptul că proprietățile amestecurilor de polimeri depind de caracteristicile polimerilor componenți și de fracțiile molare ale acestora. A fost selectat amestecul care conține 80 phr HDPE, deoarece a prezentat cele mai bune valori ale durității, modulului, rezistenței la sfâșiere și valori bune ale rezistenței la rupere, alungirii la rupere și elasticității. Acesta s-a utilizat la realizarea granulelor de elastomeri termoplastici ionici în extruderul-granulator de laborator. Noile tipuri de granule au fost caracterizate și s-a demonstrat funcționalitatea și reproductibilitatea tehnologiei de obținere a acestora. Rezultatele obținute confirmă faptul că elastomerii termoplastici ionici pe bază de EPDM-g-AM și HDPE prezintă proprietăți similare amestecurilor de cauciuc pe bază de EPDM vulcanizate și în plus, se pot prelucra ușor, prin metode specifice materialelor termoplastice.

Ionic thermoplastic elastomer granules can be used in various areas, due to specific properties such as resistance to water and diluted or concentrated acid and base solutions, resistance to accelerated aging, abrasion resistance or resistance to repeated bending.

Granulele de elastomeri termoplastici ionici realizate se pot utiliza în diferite domenii, datorită proprietăților specifice cum ar fi rezistența la apă și soluții de acizi și baze diluate sau concentrate, rezistența la îmbătrânire accelerată, rezistența la abraziune sau rezistența la flexiuni repetate.

REFERENCES

1. Holliday, L., *Ionic Polymers*, London, Applied Science Publishers, **1975**.
2. Eisenberg, A., King, M., *Ion-containing Polymers: Physical Properties and Structure*, New York, Academic Press, **1977**.
3. Eisenberg, A., *Ions in Polymers*, ACS Advances in Chemistry Series 187, Washington DC: American Chemical Society, **1980**.
4. Eisenberg, A., Bailey, F.E., *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems*, ACS Symposium Series 302, Washington DC: American Chemical Society, **1986**.
5. Eisenberg, A., *Macromolecules*, **1970**, 3, 147.
6. Eisenberg, A., Navratil, M., *Polym. Lett.*, **1972**, 10, 537.
7. Wilson, F.C., Longworth, R., Vaughan, D.J., *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **1968**, 9, 505.
8. Otocka, E.P., *J. Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem.*, **1971**, C5, 275.
9. French Patent 701102, **1933**.
10. Cooper, W.J., *Polym. Sci.*, **1958**, 28, 195.
11. Jenkins, D.K., Duck, E.W., *Carboxylated Elastomers*, in: Holliday, L., ed.: *Ionic Polymers*, London, Applied Science Publishers, **1975**, 173.
12. Makowski, H.S., Lundberg, R.D., Westerman, L., Bock, J., *Synthesis and Properties of Sulfonated EPDM*, in: Eisenberg, A., ed.: *Ions in Polymers*, ACS Advances in Chemistry Series 187, Washington DC: American Chemical Society, **1980**, 1.
13. Dieterich, D., Keberle, W., Witt, H., *Angew Chem. Int. Ed. Eng.*, **1970**, 9, 40.
14. Datta, S., Kharagpur, S.K., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1997**, 50, 634.
15. Grosh Swapan, K., Bhattacharya, A.K., De, P.P., *Rubber Chem. Technol.*, **2001**, 74, 5, 883.
16. Alsamarraie, M.A., Marcelli, A.M., Parker, D.K., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 206.
17. Zeng, Z.H., Jang, J.W., Li, Z.M., *Gongneng Geaofenzi Xuebao*, **2002**, 15, 32.
18. Paeglis, A.U., O'Shea, F.X., *Rubber Chem. Technol.*, **1988**, 61, 223.
19. De, S.K., De, P.P., Ghosh, S.K., Khastgir, D., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70.
20. De, S.K., Antony, P., Datta, S., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 4, 704.
21. Eisenbach, C.D., Godel, A., Terskan-Reinold, M., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1998**, 51, 422.
22. Constantin, A., *Mat. Plast.*, **1986**, 5, 242.
23. Piere, R., US 6344524 B1/**2002**.
24. Roncetti, L., EP 0353 720 / 07.02.**1990**.
25. Zuga, M.D., Cincu, C., *Mat. Plast.*, **2006**, 43, 194.
26. Zuga, M.D., Cincu, C., *Mat. Plast.*, **2006**, 43, 90.
27. Zuga, D., Cincu, C., *UPB Sci. Bull., Series B*, **2006**, 68, 27.
28. Alsamarraie, M.A., Marcelli, A.M., Parker, D.K., *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70, 4, 206.
29. Asaletha, R., Thomans, S., Kumaran, M.G., *Rubber Chem. Technol.*, **1995**, 68, 4, 660-670.

30. Mangaraj, D., *Rubber Chem. Technol.*, **2005**, 78, 3, 536-547.
31. Josephine, G., *Rubber Chem. Technol.*, **2005**, 78, 286-311.
32. Zuga, M.D., Alexandrescu, L., Patent RO 122286 B1/**2009**.
33. Zuga, D., Alexandrescu, L., Berechet, D., Zaharia, C., Rusen, E., *Revista de pielarie incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2004**, 4, 2, 28-33.
34. Collection of commented standards – RUBBER, Romanian Standardisation Institute, Bucharest, **1994**.
35. Collection of commented standards – PLASTICS, Romanian Standardisation Institute, Bucharest, **1998**.