

# THE INFLUENCE OF MONTMORILLONITE ON PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

## INFLUENȚA MONTMORILONITULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE CAUCIUCULUI BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL

Maria FICAI<sup>1\*</sup>, Ana STAN<sup>2</sup>, Mihai GEORGESCU<sup>1</sup>, Mihaela VILSAN<sup>1</sup>, Dana GURAU<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Research and Development Institute for Textiles and Leather – Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Bucharest, Romania, icpi@icpi.ro

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

### THE INFLUENCE OF MONTMORILLONITE ON PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE RUBBER

**ABSTRACT.** The purpose of adding the commercial Cloisite 93A montmorillonite (clay modified with quaternary ammonium salt) in butadiene-co-acrylonitrile elastomer is to optimize physical and mechanical properties of the latter. Polymer composites were developed on a semi-industrial roll with strict observance of technological formulation and operating mode. To obtain maximum performance, an adequate dispersion of montmorillonite needs to be ensured in the elastomer mass. From composites samples were taken and subjected to physical and mechanical tests and from vulcanized samples immersions were done in different solvents to determine areas of use. Optimum curing times were determined by rheological analysis, using Monsanto rheometer (to determine temperature and the optimum curing time), blends were vulcanized in electric press (depending on the results obtained from rheogram analysis) and subjected to physico-mechanical tests (in normal state and in accelerated aging state) on a Teba dynamometer from Timisoara.

**KEY WORDS:** montmorillonite, butadiene-co-acrylonitrile rubber, physical-mechanical properties.

### INFLUENȚA MONTMORILONITULUI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ALE CAUCIUCULUI BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL

**REZUMAT.** Adăugarea montmorilonitului cu denumirea comercială Cloisite 93A (argilă modificată cu sare cuaternară de amoniu) în elastomerul butadien-co-acrilonitril are ca scop optimizarea proprietăților fizico-mecanice a acestuia din urmă. Compozitele polimerice au fost realizate pe un valț semi-industrial cu respectarea strictă a rețetei tehnologice și a modului de operare. Pentru a obține performanțe maxime, trebuie să se asigure o dispersare adecvată a montmorilonitului în masa elastomerului. Din compozitele realizate s-au prelevat probe care au fost supuse încercărilor fizico-mecanice și din probele vulcanizate s-au efectuat imersii în diferiți solvenți pentru stabilirea domeniilor de utilizare. Timpul de vulcanizare optimi s-au determinat prin analiza reologică, cu ajutorul reometrului Monsanto (pentru stabilirea temperaturii și timpului optim de vulcanizare), amestecurile au fost vulcanizate în presa electrică cu platane (în funcție de rezultatele obținute din analiza reogramelor) și testate fizico-mecanic (stare normală și îmbătrânire accelerată) pe un dinamometru de tip Teba Timișoara.

**CUVINTE CHEIE:** montmorilonit, cauciuc butadien-co-acrilonitril, proprietăți fizico-mecanice.

### L'INFLUENCE DE LA MONTMORILLONITE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES DU CAOUTCHOUC BUTADIÈNE-CO-ACRYLONITRILE

**RÉSUMÉ.** En ajoutant de la montmorillonite commerciale Cloisite 93A (argile modifiée avec du sel d'ammonium quaternaire) à l'élastomère butadiène-co-acrylonitrile on peut optimiser les propriétés physiques et mécaniques de ce dernier. Les composites polymères ont été développés sur un rouleau semi-industriel en respectant strictement la recette technologique et le mode de fonctionnement. Pour obtenir des performances maximales, on doit assurer une dispersion adéquate de la montmorillonite dans la masse élastomère. À partir des composites on a prélevé des échantillons qui ont été soumis aux essais physiques et mécaniques et les échantillons vulcanisés ont été immergés dans différents solvants afin de déterminer les domaines d'utilisation. Les meilleurs temps de vulcanisation ont été déterminés par analyse rhéologique, en utilisant le rhéomètre Monsanto (pour déterminer la température et le meilleur temps de vulcanisation), les mixtures ont été vulcanisés dans la presse électrique (en fonction des résultats obtenus par l'analyse rhéologique) et soumises aux essais physico-mécaniques (état normal et vieillissement accéléré) sur un dynamomètre type Teba Timisoara.

**MOTS CLÉS:** montmorillonite, caoutchouc butadiène-co-acrylonitrile, propriétés physiques et mécaniques.

## INTRODUCTION

The use of rubber blends is widespread, with the purpose of obtaining balanced quality/price properties, which an elastomer cannot offer by itself [1]. Adding mineral particles (carbon black, silica, mineral clays) to an elastomer has the effect of optimizing mechanical properties of the latter [2].

## INTRODUCERE

Utilizarea amestecurilor de cauciuc este larg răspândită, scopul fiind obținerea unor proprietăți echilibrate calitate/preț, pe care un elastomer de sine stătător nu-l poate oferi [1]. Adăugarea particulelor de natură minerală (negru de fum, silice, argile minerale) într-un elastomer are ca efect optimizarea proprietăților mecanice a celui din urmă [2].

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

The morphology of the reinforcing agent, particle size, structure and particularly the specific chemical surface area have a strong influence on the performances of the charged material [3].

Interactions leading to adsorption of polymer chains to the surface of particles can be either Van der Waals, or chemical interactions, by directly establishing weak links among elastomer molecules and the active surface of the particle or indirectly, by introducing a coupling agent into the reaction environment, namely difunctional molecules capable of creating a bridge between mineral particles and elastomer [4].

In the case of composites and layered silicate polymer nanocomposites, remarkable properties are obtained at a much lower volumetric ratio of reinforcing agent compared to conventional composite materials [5].

Butadiene-co-acrylonitrile rubber (NBR) is the elastomer used in manufacturing products with remarkable features regarding oils, gasoline, thermal stability, low abrasion and gas permeability [6].

Montmorillonite is a mineral clay with sandwich 2:1 structure (minerals from smectite class) consisting of an octahedral layer inserted between two tetrahedral layers (Figure 1) [7].

Morfologia agentului de ranforsare, dimensiunea particulei, structura și, în principal, aria suprafeței chimice specifice au o influență puternică asupra performanțelor materialului șarjat [3].

Interacțiunile care conduc la adsorbția lanțurilor polimerice pe suprafața particulelor pot fi de tip Van der Waals, sau de natură chimică, prin stabilirea directă de legături slabe între moleculele de elastomer și suprafața activă a particulei sau indirect, prin introducerea în mediul de reacție a unui agent de cuplare care reprezintă molecule bifuncționale capabile să creeze o punte între particulele minerale și elastomer [4].

În cazul compozitelor și nanocompozitelor de tip polimer-silicat stratificat, proprietăți remarcabile se ating la un raport volumetric mult mai mic de agent de ranforsare în comparație cu materialele compozite convenționale [5].

Cauciucul butadien-co-acrilonitril (NBR) este elastomerul care se utilizează la fabricarea unor produse cu însușiri deosebite privind rezistența la uleiuri, benzine, termostabilitate, o abraziune și o permeabilitate pentru gaze redusă [6].

Montmorilonitul este o argilă minerală cu structură tip sandwich 2:1 (minerale din clasa smectitelor) ce constă dintr-un strat octaedric introdus între două straturi tetraedrice (Figura 1) [7].

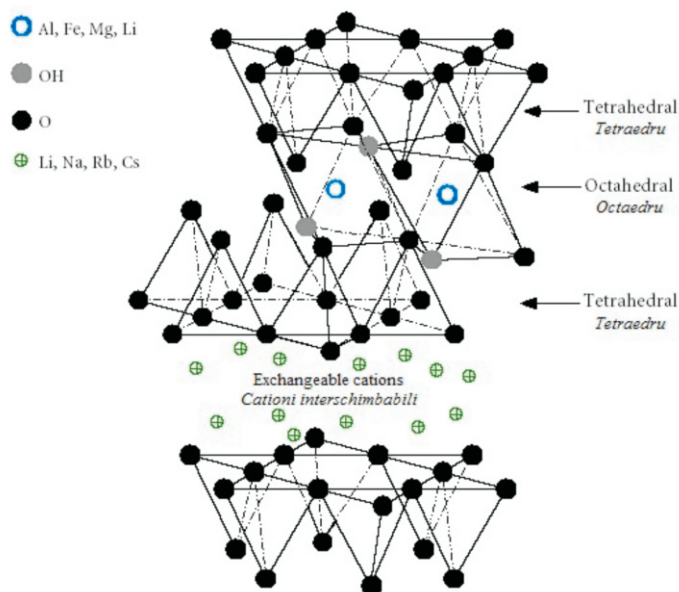


Figure 1. Structure of mineral clay 2:1 [7]  
Figura 1. Structura argilei minerale de tip 2:1 [7]

The thickness of a layer is approximately 1 nm, while the lateral sizes vary from 20 nm to approximately a few microns (Figure 2).

Grosimea unui strat este de aproximativ 1 nm, în timp ce dimensiunile laterale variază de la 20 nm până la aproximativ câțiva microni (Figura 2).

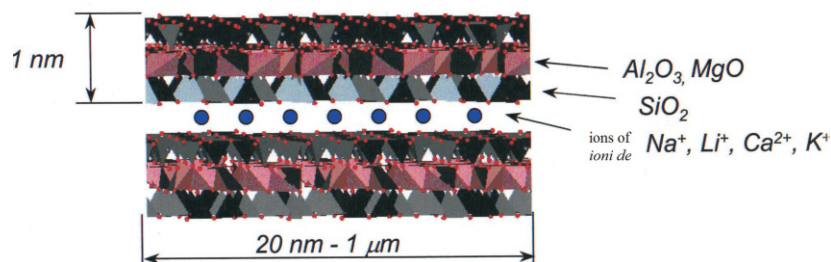


Figure 2. Structure of mineral clay (smectite) 2:1 [7]

Figura 2. Structura argilei minerale (smectită) de tipul 2:1 [7]

Agglomeration of silicate layers leads to the occurrence of Van der Waals links between layers; this area is called inter-layer area or gallery. Isomorphic substitutions in the silicate layers (for instance, Al<sup>3+</sup> is replaced by Mg<sup>2+</sup> or Fe<sup>2+</sup>) generate a negative charge which is counterbalanced by cations in the space between layers. Usually, cations in the gallery are Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup>, which can be exchanged for various organic cations such as alkylammonium. Organic cations reduce the energy of the silicate surface and improve wettability with the polymer matrix, which increases compatibility of silicate with the polymer. Organic cations can possess various functional groups which react with the polymer to improve adhesion of inorganic phase with polymer matrix.

Aglomerarea straturilor silicatului conduce la apariția unor legături Van der Waals între straturi, zona aceasta fiind numită zonă dintre straturi sau galerie. Substituțiile izomorfe din straturile silicatului (de exemplu, Al<sup>3+</sup> este înlocuit de Mg<sup>2+</sup> sau Fe<sup>2+</sup>) generează o încărcare negativă ce este contrabalansată de cationii din spațiul dintre straturi. De obicei cationii din galerie sunt cei de Na<sup>+</sup> sau K<sup>+</sup>, ce pot fi schimbați cu diverși cationi organici precum alchilamonii. Cationii organici micșorează energia suprafeței silicatice și îmbunătățesc umectabilitatea cu matricea polimeră, acest lucru mărind compatibilitatea silicatului cu polimerul. Cationii organici pot să dețină diverse grupări funcționale ce reacționează cu polimerul în vederea îmbunătățirii adeziunii fazei anorganice cu matricea polimeră.

## EXPERIMENTAL

Experiments for obtaining composites based on butadiene-co-acrylonitrile rubber with montmorillonite and auxiliary materials were carried out on a high capacity roll with temperature adjustment and blend capacity of approx. 50 Kg.

### Materials

- Butadiene-acrylonitrile rubber (NBR) with the following properties: acrylonitrile content of 34%, Mooney (100°) viscosity 32±3, density 0.98 g/cm<sup>3</sup>.
- Precipitated calcium carbonate used as inert

## PARTEA EXPERIMENTALĂ

Experimentările pentru realizarea compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu montmorilonit și materialele auxiliare s-au realizat pe un valț cu capacitate mare, cu posibilitate de reglare a temperaturii, cu capacitatea de amestec de cca. 50 Kg.

### Materiale

- Cauciuc butadien-acrilonitril (NBR) cu următoarele proprietăți: conținut acrilonitril 34%, vâscozitate Mooney (100°) 32±3, densitate 0,98 g/cm<sup>3</sup>.
- Carbonat de calciu precipitat ca agent de

reinforcing agent as well as active reinforcing agents: montmorillonite commercially named Cloisite 93, a mineral clay of treated silicate type, of nanometric sizes, with layered structure having specific density of 1.8-2.0 g/cm<sup>3</sup>.

c) Vulcanization activators: precipitated zinc oxide ZnO (inorganic activator) with density of 5.5 (g/cm<sup>3</sup>), specific or active surface of 45-55 m<sup>2</sup>/g and stearin (organic activator) with the following properties: saponification value of 200 mg KOH /g·min, ester number of 5 mg KOH/g·max, and humidity of 0.5%.

d) Vulcanization accelerators Vulcagit Th (tetramethylthiuram disulphide) – is an ultra-fast accelerator and has the following characteristics and properties: density 1.40 g/cm<sup>3</sup>, melting point <146°C. Vulcagit D (diphenyl guanidine) – is a slow vulcanization accelerator with the following typical properties: density 1.19 g/cm<sup>3</sup>, melting point >145°C.

e) Antioxidants: N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenyldiamine (IPPD) with density of 1.1 g/cm<sup>3</sup>, freezing point <76.5°C.

f) Vulcanization agent: sulfur.

g) Organic plasticizer.

## Method

Polymeric composites based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite filler were processed on a semi-industrial roll with processing capacity of 50 Kg, in the presence of activators and other necessary ingredients for rubber blends processed by vulcanization.

The specific parameters of the homogenization process are as follows:

- Cylinder rotational speed: 24 r/min.;
- Temperature of rolls: front roll: 40±5°C and back roll: 35±5°C.

The steps of processing butadiene-co-acrylonitrile rubber compounds with montmorillonite are presented below:

- Rubber is introduced on the roll (2-5 mm) and it is stirred until it becomes easy to process;
- ZnO and stearin are added;
- Technical grade CaCO<sub>3</sub>, paraffin oil, and montmorillonite are added and it is stirred until the

ranforsare precum și agenți de ranforsare activi: montmorilonit cu denumirea comercială Cloisite 93, o argilă minerală de tip silicat tratat, de dimensiuni nanometrice, cu structură în straturi și cu densitatea specifică de 1,8-2,0 g/cm<sup>3</sup>.

c) Activatori de vulcanizare: oxid de zinc precipitat ZnO (activator anorganic) cu densitatea de 5,5 (g/cm<sup>3</sup>), cu suprafață specifică sau activă de 45-55 m<sup>2</sup>/g și stearină (activator organic) cu următoarele proprietăți: valoarea de saponificare de 200 mg KOH /g·min, indice de esterificare 5 mg KOH/g·max și umiditate de 0,5%.

d) Acceleratori de vulcanizare Vulcagit Th (disulfură de tetrametiltiuram) – un accelerator ultra-rapid cu următoarele caracteristici și proprietăți: densitate 1,40 g/cm<sup>3</sup>, punct de topire <146°C. Vulcagit D (difenil guanidină) – un accelerator lent de vulcanizare cu următoarele proprietăți specifice: densitate 1,19 g/cm<sup>3</sup>, punct de topire >145°C.

e) Antioxidanți: N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamină (IPPD) cu densitatea de 1,1 g/cm<sup>3</sup>, punct de congelare <76.5°C.

f) Agent de vulcanizare: sulf

g) Plastifiant organic.

## Metodă

Compozitele polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu șarjă de tip montmorilonit au fost prelucrate pe un valț semi-industrial cu capacitatea de prelucrare 50 Kg, în prezența activatorilor și a altor ingrediente necesare amestecurilor de cauciuc procesate prin vulcanizare.

Parametrii specifici procesului de omogenizare sunt următorii:

- Viteza de rotație a cilindrilor: 24 r/min.;
- Temperatura rolelor valțului: rola din față: 40±5°C și rola din spate: 35±5°C.

Modul de lucru pe valț la realizarea compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu montmorilonit este următorul:

- Se introduce cauciucul pe valțul strâns (2-5 mm) și se amestecă până devine ușor de prelucrat;
- Se adaugă ZnO și stearină;
- Se adaugă CaCO<sub>3</sub> tehnic, uleiul parafinic, montmorilonitul și se amestecă până când amestecul



blend becomes completely homogenous at the temperature of 40°C;

- IPPD antioxidant + polyethylene glycol (PEG 4000) are added and the blend is cut until homogenization;

- Roll temperature is lowered to room temperature and sulfur as vulcanization agent is added, together with vulcanization accelerators Vulcacit Th (tetramethylthiuram disulphide) and Vulcacit D (diphenyl guanidine), and the blend is refined.

Order of introducing materials and processing time of composites obtained are presented in Table 1.

devine perfect omogen la temperatura de 40°C;

- Se adaugă antioxidantul IPPD + polietilenglicol (PEG 4000) și se taie amestecul până la omogenizare;

- Se scade temperatura valțului la temperatura camerei și se adaugă sulf ca agent de vulcanizare și acceleratorii de vulcanizare Vulcacit Th (disulfură de tetrametiltiuram) și Vulcacit D (difenil guanidină) și se rafinează.

Ordinea de introducere a materialelor și timpii de prelucrare pe valț a compozitelor realizate sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Order and processing time for compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite filler  
Tabelul 1: Ordinea și timpii de prelucrare a compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsat cu șarjă de tip montmorilonit

No. Nr.crt.	Order of introduction Ordinea de introducere	Material processing time (minutes) Timpii de prelucrare a materialelor (minute)
1.	Rubber Cauciuc	35
2.	ZnO + stearin ZnO + stearină	15
3.	CaCO <sub>3</sub> + paraffin oil + montmorillonite CaCO <sub>3</sub> + ulei parafinic + montmorilonit	30-35
4.	IPPD Antioxidant + polyethylene glycol (PEG 4000) Antioxidant IPPD + polietilenglicol (PEG 4000)	10
5.	Sulfur + Vulcanization accelerator s Vulcacit Th and D Sulf + Acceleratorii de vulcanizare Vulcacit Th și D	14
6.	Refinement Rafinare	7-10
7.	Total	111 - 119

Experiments were conducted by varying the amount of montmorillonite reinforcing agent (0-7% in relation to elastomer quantity).

#### Obtaining samples for quality control of blend

In order to obtain plates to determine physical-mechanical indicators (normal state and accelerated ageing) and wear resistance, samples were taken from the polymeric compounds obtained at semi-industrial level, with the following dimensions:

Experimentările au fost realizate prin varierea cantității de agent de ranforsare de tip montmorilonit (0-7% raportat la cantitatea de elastomer).

#### Realizarea epruvetelor pentru controlul calitativ al amestecului

Pentru a se obține plăci pentru determinarea indicatorilor fizico-mecanici (stare normală și îmbătrânire accelerată) și a rezistenței la uzură s-au prelevat probe din compozitele polimerice realizate semi-industrial, la următoarele dimensiuni:

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

Plates were obtained in an electric press, using the method of compression at a temperature of 160°C and time values depending on results obtained from rheological analysis.

#### *Stages and working conditions to obtain plates*

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

#### *Quality control of rubber plates reinforced with fillers*

- Rheological indexes – temperature and optimal vulcanization time are determined according to SR ISO 3417:1997;
- Physical-mechanical indexes:
  - normal state, determined according to SR ISO 37:2010;
  - accelerated ageing 70°C x 168 h, SR ISO 188:2007;
- Determining behaviour to immersion in liquid environment is determined according to SR EN ISO 20344/2004.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

After a stabilization of compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite at room temperature, these were subjected to physical-mechanical tests (normal state and accelerated ageing).

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

Obținerea plăcilor s-a realizat într-o presă electrică, prin metoda compresiei, între platanele acesteia, la o temperatură de 160°C și valori de timp în funcție de rezultatele obținute în urma analizei valorilor din reograme.

#### *Etapale și condițiile de lucru pentru realizarea plăcilor*

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

#### *Controlul calitativ al plăcilor din cauciuc ranforsat cu șarje*

- Indici reologici – temperatura și timpul optim de vulcanizare și se determină conform SR ISO 3417:1997;
- Indici fizico-mecanici:
  - stare normală și se determină conform SR ISO 37:2010;
  - îmbătrânire accelerată 70°C x 168 h, SR ISO 188:2007;
- Determinarea comportării la imersie în medii lichide se determină conform SR EN ISO 20344/2004.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

După o stabilizare a compozitelor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic ranforsate cu montmorilonit la temperatura camerei, acestea au fost supuse încercărilor fizico-mecanice (stare normală și îmbătrânire accelerată).

Table 2: Butadiene-co-acrylonitrile rubber blends with montmorillonite as reinforcing agent  
 Tabelul 2: Amestecuri de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu material de ranforsare de tip montmorilonit

Name of material <i>Denumirea materialului</i>	MU <i>UM</i>	NMM.1	NMM.2	NMM.3	NMM.4
Butadiene-co-acrylonitrile rubber <i>Cauciuc butadien-co-acrilonitril</i>	kg	40	40	40	40
Stearin <i>Stearină</i>	kg	0.80	0.80	0.80	0.80
Zinc oxide <i>Oxid de zinc</i>	kg	2	2	2	2
Calcium carbonate <i>Carbonat de calciu</i>	kg	10	10	10	10
Montmorillonite <i>Montmorilonit</i>	kg	0	0.40	1.2	2.8
Paraffin oil <i>Ulei parafinic</i>	kg	4	4	4	4
IPPD antioxidant <i>Antioxidant IPPD</i>	kg	1.2	1.2	1.2	1.2
Sulfur <i>Sulf</i>	kg	0.80	0.80	0.80	0.80
Th accelerator <i>Accelerator Th</i>	kg	0.64	0.64	0.64	0.64
D accelerator <i>Accelerator D</i>	kg	0.08	0.08	0.08	0.08
PEG 4000	kg	0.24	0.24	0.24	0.24
Total	kg	59.76	60.16	60.96	62.56

Table 3: Physical-mechanical characterization of butadiene-co-acrylonitrile rubber blends reinforced with montmorillonite  
 Tabelul 3: Caracterizarea fizico-mecanică a amestecurilor de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsate cu montmorilonit

Parameters <i>Parametri</i>	NMM.1	NMM.2	NMM.3	NMM.4
Determining Shore A hardness, °Sh A <i>Determinarea durității Shore A, °Sh A</i> SR ISO 7619-1:2010	47	47	50	52
Elasticity, % (n) <i>Elasticitate, % (n)</i> ISO 46662:86	19	19	12	12
100% modulus, N/mm <sup>2</sup> <i>Modul 100%, N/mm<sup>2</sup></i> ISO 37:2005	0.81	0.83	1.4	1.7
Tensile strength, N/mm <sup>2</sup> (a) <i>Rezistență la rupere, N/mm<sup>2</sup> (a)</i> ISO 37:2005	2.4	2.8	2.8	3.7
Elongation at break, % (a) <i>Alungire la rupere, % (a)</i> ISO 37:2005	347	300	300	320
Residual elongation, % (a) <i>Alungire remanentă, % (a)</i> ISO 37:2005	7	8	6	10
Tear strength, N/mm (a) <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm (a)</i> SR EN 12771:203	9.5	11.5	12.5	22.5
Density, g/cm <sup>3</sup> (a) <i>Densitate, g/cm<sup>3</sup> (a)</i> ISO 2781:2008	1.2	1.16	1.17	1.17



Table 4: Accelerated ageing at 70°C X 168 h, ISO 188:2007  
of butadiene-co-acrylonitrile rubber blends reinforced with montmorillonite  
Tabelul 4: Îmbătrânirea accelerată la 70°C X 168 h, ISO 188:2007  
a amestecurilor de cauciuc butadien-co-acrilonitril ranforsate cu montmorilonit

Parameters <i>Parametri</i>	NMM.1	NMM.2	NMM.3	NMM.4
Hardness, °Sh A (a) <i>Duritate, °Sh A (a)</i> SR ISO 7619-1:2004	47	49	52	54
Elasticity, % (n) <i>Elasticitate, % (n)</i> ISO 46662:86	19	19	12	12
100% modulus, N/mm <sup>2</sup> <i>Modul 100%, N/mm<sup>2</sup></i> ISO 37:2005	0,81	0,83	1,4	1,7
Tensile strength, N/mm <sup>2</sup> <i>Rezistență la rupere, N/mm<sup>2</sup></i> ISO 37:2005	2,4	2,8	2,8	3,7
Elongation at break, % <i>Alungire la rupere, %</i> ISO 37:2005	347	300	300	320
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i> ISO 37:2005	6	8	6	10
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i> SR EN 12771:2003	10.5	12.5	18	23.5
Hardness, °Sh A (a) <i>Duritate, °Sh A (a)</i> SR ISO 7619-1:2004	47	47	50	52
Elasticity, % (n) <i>Elasticitate, % (n)</i> ISO 46662:86	19	19	12	12

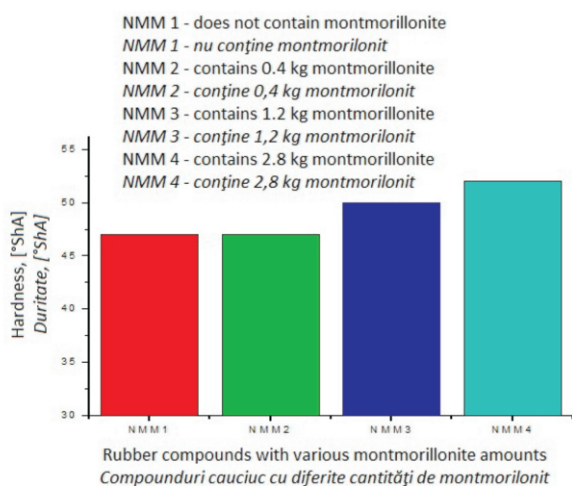


Figure 3. Hardness variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity in normal state

Figura 3. Variația durității în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, în stare normală

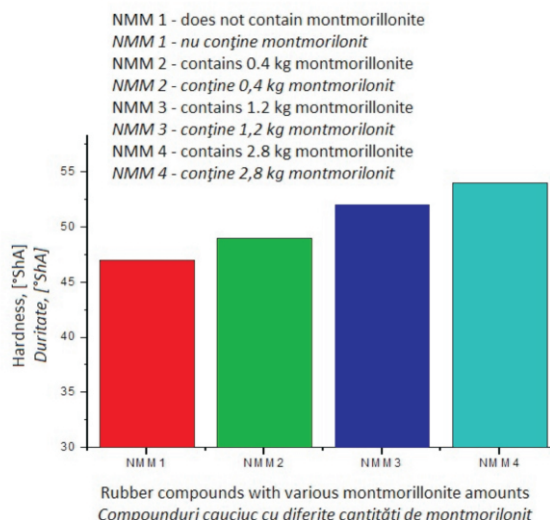


Figure 4. Hardness variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity, accelerated ageing 70°C x 168h

Figura 4. Variația durității în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, la îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

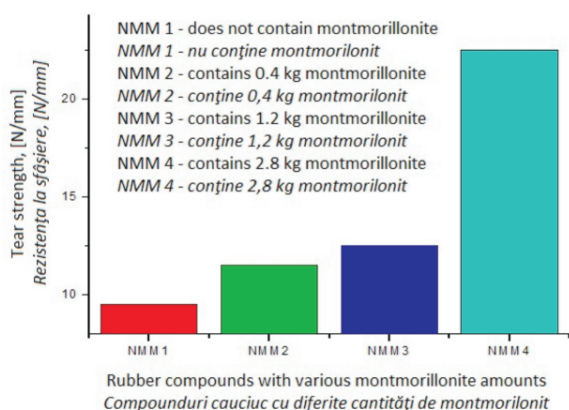


Figure 5. Tear strength variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity in normal state

Figura 5. Variația rezistenței la sfâșiere în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, în stare normală

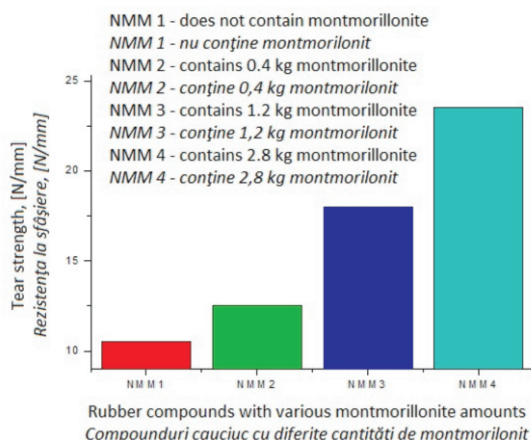


Figure 6. Tear strength variation depending on the montmorillonite content in relation to rubber quantity, accelerated ageing 70°C x 168h

Figura 6. Variația rezistenței la sfâșiere în funcție de conținutul de montmorilonit raportat la cantitatea de cauciuc, la îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

Tables 2-4 and Figures 3-6 present formulations of selected compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber and the results of physical-mechanical tests after thermal processing.

## Results

- tensile strength – lower by approx. 2% compared to that of vulcanized rubber soles;

- wear – situated in standard values; wear values are lower than those imposed, 197-152 mm<sup>3</sup> compared to the standard value of 300 mm<sup>3</sup>, values decreasing proportionally with the increase of filler amount;

- resistance to repeated bending, at room temperature; cracking does not occur after the maximum number of bends imposed by the standard, of 90.000 cycles with the De Mattia device.

- resistance to thermal-oxidative ageing (7 days at 70°C) – manifests by maintaining values for hardness, elongation, tensile and tear strength.

- density – a reduction of specific weight is found, appreciable when processing finished products.

The obtained blends were also analyzed in terms of behaviour after immersion in various working environments, acids, bases, solvents such as: toluene, isooctane, hydrochloric acid, sodium hydroxide, acetic acid and ammonium hydroxide; results are presented in Table 5.

Tabelele 2-4 și Figurile 3-6 se prezintă rețeturile compunșurilor selecționate pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și rezultatele încercărilor fizico-mecanice după procesare termică.

## Rezultate

- rezistența la rupere – mai mică cu cca. 2% față de cea a tălpilor din cauciuc vulcanizat;

- uzura – se încadrează în standard, valorile fiind mai mici decât cele impuse, 197-152 mm<sup>3</sup> față de valoarea standard 300 mm<sup>3</sup>, valorile scăzând proporțional cu creșterea cantității de șarjă;

- rezistența la flexiuni repetate, la temperatura camerei, apariția fisurii, nu apare fisura după numărul maxim de flexiuni impus de standarde, 90.000 cicluri cu aparatul De Mattia.

- rezistența la îmbătrânire termooxidantă (7 zile la 70°C) – se manifestă prin menținerea valorilor pentru duritate, alungire, rezistența la rupere și sfâșiere.

- densitatea – se constată o micșorare a greutății specifice, fapt apreciabil la prelucrarea produselor finite.

Amestecurile realizate s-au analizat și din punctul de vedere al comportamentului după imersie în diverse medii de lucru, acizi, baze, solvenți, precum: toluen, izooctan, acid clorhidric, hidroxid de sodiu, acid acetic și hidroxid de amoniu, rezultatele prezentându-se în Tabelul 5.

Table 5: Immersions of butadiene-co-acrylonitrile rubber compounds with montmorillonite filler  
 Tabelul 5: Imersii ale amestecurilor pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril cu șarjă de tip montmorilonit

Immersion environment <i>Mediu de imersie</i>	NMM1		NMM2		NMM3		NMM4	
	DM	DV	DM	DV	DM	DV	DM	DV
Toluene <i>Toluen</i>	170	195	167	189	153	171	149	169
Iso-octane <i>Izo-octan</i>	-2.1	-15	-3.3	-20	-8	-27	-14	-32
Hydrochloric acid <i>Acid clorhidric</i>	-17	-52	-15	-42	-14	-25	-13	-9
Sodium hydroxide <i>Hidroxid de sodiu</i>	-3	-1.5	-2.8	-1.9	2.5	8	2	12
Acetic acid <i>Acid acetic</i>	24	19	26	16	29	26	34	32
Ammonium hydroxide <i>Hidroxid de amoniu</i>	2.1	-14	3.4	-18	4.1	-21	6.1	-29
Sumparo oil <i>Ulei Sumparo</i>	29	35	23	54	20	35	15	17

It is found that all polymer compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite show resistance to immersion in isooctane ( $\pm 15$ ), in strong and weak acids and bases, as well as in mineral oils.

From the presented data, it is confirmed that butadiene-co-acrylonitrile rubber blends charged with montmorillonite have optimal characteristics for vulcanized footwear for general purposes and for use under water and mud conditions. Blends can also be used in the food industry and for gaskets and parts used in normal working conditions, and due to their resistance to immersion in isooctane, acids and bases, the areas of application are extended by using the products made of these polymer structures in aggressive environments.

Se constată că toate compozitele polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic ranforsat cu montmorilonit rezistă la imersie în izooctan ( $\pm 15$ ), în acizi și baze tari și slabe, precum și în uleiuri minerale.

Din datele prezentate, se confirmă că amestecurile pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril șarjate cu montmorilonit prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălțămintei vulcanizate pentru uz general și în condiții de apă și noroi. Amestecurile mai pot fi folosite în industria alimentară și pentru garnituri și repere utilizate în condiții normale de lucru, iar datorită rezistenței la imersie în izooctan, acizi și baze, aria domeniilor de utilizare se extinde prin utilizarea produselor procesate din aceste structuri polimerice în medii agresive.



## CONCLUSIONS

The paper presents the development of composite materials based on butadiene-co-acrylonitrile elastomer with varied montmorillonite quantities obtained on a semi-industrial roll.

As a result of the analysis of values obtained in physical-mechanical tests, it is confirmed that polymeric compounds containing montmorillonite have optimized values of properties (hardness, tensile and tear strength) compared to the control blend, which does not contain reinforcing agent, due to interactions occurring between elastomer molecules and filler particle surface. It is also noticed that density is inversely proportional to the increase of montmorillonite amount.

The obtained blends were also analyzed in terms of behaviour in various working environments, finding that all polymer compounds based on butadiene-co-acrylonitrile rubber reinforced with montmorillonite show resistance to immersion in isooctane ( $\pm 15$ ), in strong and weak acids and bases, as well as in mineral oils.

From the presented data, it is confirmed that butadiene-co-acrylonitrile rubber blends charged with montmorillonite have optimal characteristics for vulcanized footwear for general purposes and for use under water and mud conditions, in the food industry for gaskets and parts used in normal working conditions.

## CONCLUZII

Lucrarea prezintă realizarea unor materiale compozite pe bază de elastomer butadien-co-acrilonitril cu cantități variate de montmorilonit obținute pe un valț semi-industrial.

În urma analizei valorilor obținute la testele fizico-mecanice se confirmă că materialele compozite polimerice care conțin montmorilonit prezintă valori ale proprietăților (duritate, rezistență la rupere și sfâșiere) optimizate față de amestecul martor, care nu conține agent de ranforsare, datorită interacțiilor care au loc între macromoleculele de elastomer și suprafața particulei de șarjă. Se observă totodată că densitatea este invers proporțională cu creșterea cantității de montmorilonit.

Amestecurile obținute au fost analizate și din punctul de vedere al comportamentului în diferite medii agresive de lucru, constatându-se că toate structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitrilic ranforsat cu montmorilonit rezistă la imersie în izooctan ( $\pm 15$ ), în acizi și baze tari și slabe, precum și în uleiuri minerale.

Din datele prezentate, se afirmă că amestecurile pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril șarjate cu montmorilonit prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălțămintei vulcanizate pentru uz general, apă și noroi, în industria alimentară, garnituri și repere utilizate în condiții normale de lucru.

## REFERENCES

1. Nesterov, A.E., Lipatov, Y.S., Horichko, V.V., Ignatova, T.D., *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 2609.
2. Kraus, G., Interactions between Elastomers and Reinforcing Fillers, in Reinforcement of Elastomers, New York, **1965**, Wiley: New York, 125-152.
3. Bokobza, L., *Macromol. Mater. Eng.*, **2004**, 289, 607.
4. Essawy, H., El-Nashar, D., The Use of Montmorillonite as a Reinforcing and Compatibilizing Filler for NBR/SBR Rubber Blend, *Polym. Test.*, **2004**, 23, 803-807.
5. Hasegawa, N., Usuki, A., Arranged Microdomain Structure Induced by Clay Silicate Layers in Block Copolymer-Clay Nanocomposites, *Polym. Bull.*, **2003**, 51, 77-83.

6. Volintiru, T., Ivan, Gh., Technological Bases for Processing Elastomers, **1974**, Technical Publishing House, Bucharest.
7. Lira, Y.T., Parkt, O., Microstructure and Rheological Behavior of Block Copolymer/Clay Nanocomposites, *Korean Chem. Eng.*, **2001**, 18, 1, 21-25.