

PROVING RELIABILITY AND REPRODUCIBILITY OF THE TECHNOLOGY FOR GRAFTING AND CROSSLINKING BLENDS BASED ON ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER AND TRIALLYL CYANURATE BY ELECTRON BEAM IRRADIATION, USING STATISTICAL ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA OBTAINED

DEMONSTRAREA FIABILITĂȚII ȘI REPRODUCTIBILITĂȚII TEHNOLOGIEI DE GREFARE ȘI RETICULARE A UNOR AMESTECURI PE BAZĂ DE COPOLIMER ETILENĂ-ACETAT DE VINIL ȘI TRIALILCIANURAT PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI, UTILIZÂND ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE OBȚINUTE

Elena MANAILA¹, Maria Daniela STELESCU^{2*}, Gabriela Ileana NICULESCU-ARON³, Dana GURAU²

¹National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania

²National Research & Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather & Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, e-mail: dmstelescu@yahoo.com

³Academy of Economic Studies, Faculty of Cybernetics, Statistics & Economic Informatics, 15-17 Calea Dorobantilor, 010552, Bucharest, Romania

PROVING RELIABILITY AND REPRODUCIBILITY OF THE TECHNOLOGY FOR GRAFTING AND CROSSLINKING BLENDS BASED ON ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMER AND TRIALLYL CYANURATE BY ELECTRON BEAM IRRADIATION, USING STATISTICAL ANALYSIS OF EXPERIMENTAL DATA OBTAINED

ABSTRACT. The paper presents our experiments regarding the demonstration of reliability and reproducibility of the technology for grafting and crosslinking blends of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) and triallyl cyanurate polyfunctional monomer (TAC) by electron beam irradiation (EB). Blends based on EVA and TAC were irradiated with different doses of EB. The physical-mechanical properties of the irradiated samples were compared with those of samples obtained by classic crosslinking in the presence of peroxides. Experimental data obtained were processed and statistical analysis was performed using SPSS version 13 and regression models were established. Depending on the dose of irradiation, characteristics of the blends were estimated with a probability of 95% based on established regression models. The results have shown that the technology is reproducible and reliable.

KEY WORDS: EVA, TAC, electron beam, physical-mechanical characteristics, regression model, estimation of variables

DEMONSTRAREA FIABILITĂȚII ȘI REPRODUCTIBILITĂȚII TEHNOLOGIEI DE GREFARE ȘI RETICULARE A UNOR AMESTECURI PE BAZĂ DE COPOLIMER ETILENĂ-ACETAT DE VINIL ȘI TRIALILCIANURAT PRIN IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI, UTILIZÂND ANALIZA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE OBȚINUTE

REZUMAT. Articolul prezintă experimentările noastre privind demonstrarea fiabilității și reproductibilității tehnologiei de grefare și reticulare a amestecurilor de copolimer etilenă-acetat de vinil (EVA) și monomer polifuncțional trialilcianurat (TAC) prin iradiere cu electroni accelerați (EA). Amestecurile pe bază de EVA și TAC au fost iradiate cu diferite doze de EA. Caracteristicile fizico-mecanice ale probelor iradiate au fost comparate cu acelea ale probelor obținute prin reticularea clasică în prezența peroxidilor. S-a realizat procesarea și analiza statistică a datelor experimentale obținute utilizând programul SPSS versiunea 13 și s-au stabilit modelele de regresie. În funcție de doza de iradiere au fost estimate caracteristicile amestecului cu o probabilitate de 95% pe baza modelelor de regresie stabilite. Rezultatele obținute au demonstrat faptul că tehnologia este reproductibilă și fiabilă.

CUVINTE CHEIE: EVA, TAC, electroni accelerați, caracteristici fizico-mecanice, model de regresie, estimarea variabilelor.

LA DÉMONSTRATION DE LA FIABILITÉ ET DE LA REPRODUCTIBILITÉ DE LA TECHNOLOGIE DE GREFFAGE ET DE RÉTICULATION DE CERTAINS MÉLANGES À BASE D'ÉTHYLÈNE-ACÉTATE DE VINYLE ET CYANURATE DE TRIALLYLE PAR IRRADIATION PAR UN FAISCEAU D'ÉLECTRONS, EN UTILISANT L'ANALYSE STATISTIQUE DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES OBTENUES

RÉSUMÉ. Cet article présente nos expériences pour démontrer la fiabilité et la reproductibilité de la technologie de greffage et de réticulation des mélanges d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et monomère multifonctionnel cyanurate de triallyle (TAC) par irradiation par un faisceau d'électrons. Les mélanges à base de EVA et TAC ont été irradiés avec différentes doses de EA. Les propriétés physico-mécaniques des échantillons irradiés ont été comparés à celles des échantillons obtenus par la réticulation classique en présence de peroxydes. On a fait le traitement et l'analyse statistique des données expérimentales en utilisant SPSS version 13 et on a établi des modèles de régression. En fonction de la dose d'irradiation on a estimé les caractéristiques du mélange avec une probabilité de 95% à partir des modèles de régression déterminés. Les résultats ont montré que la technologie est reproductible et fiable.

MOTS CLÉS: EVA, TAC, faisceau d'électrons, caractéristiques physico-mécaniques, modèle de régression, estimation des variables.

* Correspondence to: Maria Daniela STELESCU, National Research & Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather & Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, e-mail: dmstelescu@yahoo.com

INTRODUCTION

The radiation induced grafting and crosslinking of polymers are new techniques applied in modifying polymers. Use of radiations as power source is justified by the limited classic resources, on the one hand, and a number of specific benefits, on the other hand, such as: (1) removing the curing agents, (2) obtaining new high purity materials, (3) a fast process which enables an accurate monitoring, (4) an effective and uniform curing of the whole rubber body because of the high penetrating ability of radiation, (5) lack of wastes [1-11].

For this reason, it is important to analyze the properties of blends irradiated with electron beam according to the irradiation intensity, so as to obtain a product with characteristics comparable to those obtained by classical crosslinking by means of peroxides.

This paper deals with ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) crosslinking and grafting by using electron beam (EB) irradiation in the presence of a polyfunctional monomer such as TAC. Physical-mechanical characteristics of the samples irradiated with various EB doses were compared with those of the sample obtained by classical crosslinking in the presence of peroxides. The resulting data were subjected to processing and statistical analysis to show the reliability and reproducibility of the EVA crosslinking and grafting technology by means of EB.

EXPERIMENTAL

Materials

Materials used in the study: (1) ethylene vinyl acetate copolymers Elvax 260 (27.8% wt% vinyl acetate content, flow index 5.5 g/10 min at 190°C and 2.16 kg load), (2) antioxidant Irganox 1010, (3) dibenzoyl peroxide Perkadox 14-40B (1.60 g/cm³ density, 3.8% active oxygen content, 40% peroxide content, pH 7) as vulcanizing agent for vulcanization of control samples and (4) polyfunctional monomer triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70 (26% percentage of ash, density 1.34 g/cm³, 30% active synthetic silica).

INTRODUCERE

Grefarea și reticularea polimerilor cu ajutorul radiațiilor este o tehnică nouă de modificare a polimerilor. Folosirea radiațiilor ca sursă de energie este justificată pe de o parte de limitarea resurselor clasice și pe de altă parte de o serie de avantaje specifice, cum ar fi: (1) eliminarea agenților de vulcanizare; (2) obținerea de noi materiale cu grad înalt de puritate; (3) procesul este foarte rapid și poate fi controlat cu precizie; (4) datorită puterii mari de penetrare a radiațiilor, are loc o vulcanizare eficientă și uniformă în toată masa articolelor de cauciuc; (5) nu se obțin deșeuri [1-11].

Din această cauză este important să analizăm proprietățile amestecurilor iradiate cu electroni accelerați în funcție de intensitatea iradierii astfel încât să obținem un produs cu caracteristici comparabile cu cele obținute prin procedeul clasic de reticulare cu ajutorul peroxidilor.

Acest articol se referă la reticularea și grefarea amestecurilor de copolimer etilenă-acetat de vinil (EVA) prin iradiere cu electroni accelerați (EA), în prezența unui monomer polifuncțional, cum ar fi triailcianurat (TAC). Caracteristicile fizico-mecanice ale probelor iradiate cu diferite doze de EA au fost comparate cu acelea ale probelor obținute prin reticularea clasică în prezența peroxidilor. Datele experimentale au fost procesate și analizate statistic pentru a demonstra fiabilitatea și reproductibilitatea tehnologiei de reticulare și grefare cu EA.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Materiale utilizate în studiu: (1) copolimeri etilenă-acetat de vinil Elvax 260 (27,8% wt% conținut de acetat de vinil, indice de curgere 5,5 g/10 min la 190°C cu apăsare de 2,16 kg), (2) antioxidant Irganox 1010, (3) peroxid de dibenzoil Perkadox 14-40B (densitate 1,60 g/cm³, conținut oxigen activ 3,8%, conținut de peroxid 40%, pH 7) ca agent de vulcanizare pentru probele martor și (4) monomer polifuncțional triailcianurat Luvomaxx TAC DL 70 (procent de cenușă 26%, densitate 1,34 g/cm³, 30% dioxid de siliciu sintetic activ).

Sample Preparation

Blends were prepared by means of blending technique, on a electrically heated laboratory roller mill. The blend constituents were added in the following sequence and amounts: 100 phr EVA and 3 phr TAC polyfunctional monomer. Process variables: temperature $70\pm 5^\circ\text{C}$, friction 1:1.1, and total blending time 6 min.

Plates required for physico-mechanical tests have been made by compression molding, using an electrically heated hydraulic press, at a temperature of 120°C , pressure of 150 MPa and time of 5 min. to obtain sheets of dimension $11.5 \times 11.5 \times 0.2 \text{ cm}^3$.

Dibenzoyl peroxide vulcanized samples were prepared similarly to the experimental ones with the following specifications: 8 phr of dibenzoyl peroxide as vulcanizing agent were added and the blend vulcanization was achieved in a hydraulic press at 160°C and pressure of 150 MPa; the vulcanization time was measured by means of Monsanto Rheometer.

Electron Beam Irradiation

The samples were packed in a polyethylene film and were irradiated at doses ranging from 2 to 25 Mrad (1 Mrad = 10 Gy) in the ALIN-10 electron accelerator under atmospheric conditions and at room temperature. The ALIN-10 electron accelerator was built in Romania, National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerator Laboratory - Bucharest. The optimum values of the EB peak current I_{EB} and EB energy E_{EB} to produce maximum output power P_{EB} for a fixed pulse duration t_{EB} and repetition frequency f_{EB} are as follows: $E_{EB} = 6.23 \text{ MeV}$; $I_{EB} = 75 \text{ mA}$; $P_{EB} = 164 \text{ W}$ ($f_{EB} = 100 \text{ Hz}$, $t_{EB} = 3.5 \text{ s}$). The EB effects are related to the absorbed dose, D , expressed in Gray (1 Gy = 1 J/kg, 10 Gy = 1 Mrad) and absorbed dose rate, D^* , expressed in Gy/s.

Laboratory Tests

Hardness in Shore A was measured by means of a hardness tester according to ISO 7619-1/2011. Tensile properties were measured by means of a Schopper strength tester. Tensile strength was determined using dumb-bell shaped specimens according to ISO 37/2012. Tear strength was measured according to SR

Pregătirea probelor

Amestecurile au fost pregătite prin tehnica amestecării în topitură, pe un valț de laborator cu încălzire electrică. Constituenții amestecului s-au adăugat în următoarele cantități, în ordinea prezentată în continuare: 100 phr EVA și 3 phr monomer polifuncțional TAC. Parametrii de lucru: temperatura de lucru $70\pm 5^\circ\text{C}$, fricția 1:1.1 și timpul total de amestecare 6 min.

Epruvetele pentru testele fizico-mecanice s-au obținut prin modelare prin compresie, folosind o presă hidraulică încălzită electric, la o temperatură de 120°C , presiune de 150 MPa și timp de 5 min. pentru a obține foi cu dimensiunea de $11,5 \times 11,5 \times 0,2 \text{ cm}^3$.

Probele vulcanizate cu peroxid de dibenzoil s-au pregătit în mod similar, cu următoarele specificații: s-au adăugat 8 phr de peroxid de dibenzoil ca agent de vulcanizare, iar vulcanizarea amestecului a fost realizată într-o presă hidraulică la 160°C și o presiune de 150 MPa, timpul de vulcanizare a fost determinat cu ajutorul unui reometru Monsanto.

Iradie cu electroni accelerați

Probele au fost învelite în film de polietilenă și iradiate la doze de 2 până la 25 Mrad (1 Mrad = 10 Gy) utilizând acceleratorul de electroni ALIN-10 în condiții atmosferice și la temperatura camerei. ALIN-10 este un accelerator de electroni construit în România, la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Laboratorul Acceleratori de electroni. Valorile optime pentru curentul de vârf al EA, I_{EA} și energia EA, E_{EA} , la care se obține puterea maximă de fascicul, P_{EA} pentru o durată a impulsului t_{EA} și o frecvență de repetiție f_{EA} sunt următoarele: $E_{EA} = 6.23 \text{ MeV}$; $I_{EA} = 75 \text{ mA}$; $P_{EA} = 164 \text{ W}$ ($f_{EA} = 100 \text{ Hz}$, $t_{EA} = 3.5 \text{ s}$). Efectele EB sunt redată prin doza absorbită (D) exprimată în Gray (1 Gy = 1 J/kg, 10 Gy = 1 Mrad) și debitul dozei absorbite (D^*) exprimate în Gy/s sau J/kg*s.

Teste de laborator

Duritatea Shore A s-a măsurat cu ajutorul unui durometru conform ISO 7619-1/2011. Proprietățile de tracțiune s-au măsurat cu ajutorul unui echipament de tracțiune de tip Schopper. Rezistența la rupere a fost determinată pe epruvete în formă de halteră conform ISO 37/2012. Rezistența la sfâșiere s-a măsurat în conformitate cu SR EN 12771/2003, folosind epruvete

EN 12771/2003 using angular test pieces (type II). Test specimens were cut off from plates of 150x150x2 mm by means of an automatic punching die. Curing characteristics were determined by an oscillating disk rheometer (Monsanto), at 160°C for 30 minutes, according to the SR ISO 3417/1997.

Statistical Processing

Statistical processing of data was performed in the SPSS version 13. It is aimed at explaining the relationship between the resulting variable (analyzed blend characteristic) and causal independent variable – absorbed dose, based on a mathematical relation known as regression model. Statistical models are applied to enable predictions of the future states based on information resulting from the previous states. They deal certainly with a prediction based on probably statistical elements, accompanied by some risks assumed previously to this prediction process [12-15].

Selection of adequate factorial regression models and testing their validity are carried out in several stages, as follows:

- Stage 1. Plotting the relationship between the effect variable and independent variable by means of point cloud. Based on such plots the suggested functions revealing the relationship in the best way were selected.

- Stage 2. Application of ANOVA dispersion analysis test to test the model validity. Such a test involves the calculation of the following variation types:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (1)$$

which means the total variance and is marked SST;

care reprezintă variația totală și este notată cu SST;

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2)$$

which means the residual variance and is marked SSE;

care reprezintă variația reziduală și este notată cu SSE;

$$\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (3)$$

which means the variance explained based on the regression and is marked SSR, where: y_i = experimental values; \hat{y}_i = values adjusted based on the regression model; \bar{y} = the mean of the experimental values.

de testare unghiulare (de tip II). S-au tăiat specimene de analiză din plăci de 150x150x2 mm, cu ajutorul unei ștanțe automate. Caracteristicile de vulcanizare au fost determinate cu ajutorul unui reometru cu disc oscilant (Monsanto), la 160°C timp de 30 minute, conform SR ISO 3417/1997.

Prelucrarea statistică

Prelucrarea statistică a datelor experimentale s-a realizat în SPSS versiunea 13. Aceasta are scopul de a explica relația dintre variabila rezultată (caracteristica amestecului analizat) și variabila independentă de cauzalitate - doza absorbită, pe baza unui raport matematic cunoscut sub numele de model de regresie. Modelele statistice sunt aplicate pentru a face predicții ale viitoarelor condiții pe baza informațiilor rezultate din condițiile anterioare. Tratează cu certitudine predicțiile bazate pe elemente de probabilitate statistică, însoțite de o serie de riscuri asumate anterior în acest proces de predicție [12-15].

Alegerea unui model de regresie unifactorială adecvat și testarea validității acestuia presupune parcurgerea următoarelor etape:

- Etapa 1. Reprezentarea grafică a legăturii dintre variabila dependentă și independentă prin intermediul norului de puncte. Pe baza acestuia se vor alege funcțiile sugerate care redau cel mai bine legătura.

- Etapa 2. Utilizarea testului de analiză dispersională ANOVA pentru testarea validității modelului. Un asemenea test presupune calcularea următoarelor tipuri de variație:

If the variation explained by the observed value spreading due to the factorial variable, according to the analyzed regression model, is larger than the spreading of the same values due to chance, the model is considered to be valid. To test this statistic assumption the Fischer ratio was used, calculated using the relation below.

$$F_{calc} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{k} \bigg/ \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - k - 1} \quad (4)$$

where k is the number of factorial variables in the model and n is the number of observations.

If the plot suggested several regression functions, the test of the dispersion analysis was performed for each of them, and the models where the value of F ratio between the variation explained by spreading of values due to the factorial variable and variation due to randomness has no statistical significance were discarded.

- Stage 3. Testing the significance of the regression model parameters. Judging a model as valid based only on the dispersion analysis test is not conclusive. Every regression model parameter has to have a statistic significance for a probability of at least 0.95. Tests for parameter significance were performed by means of the Student test (Relation 5), considering a trial number less than 30.

$$t_{calc} = \frac{b_i - \beta_i}{s_{b_i}} \quad (5)$$

where: β_i is the parameter i of the single factor regression model (if, assuming that it has no statistic significance, it is 0); b_i is the parameter i estimator for the regression model obtained from the experimental data; s_{b_i} = standard deviation of the b_i estimator. During the experimental data analysis the models with parameters of no statistic significance have been discarded.

- Stage 4. Computing the determination coefficient R^2 : This means to find out the ratio of the variation given by the regression model to the total variation of the effect variable being analyzed.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (6)$$

Dacă variația explicată prin împrăștierea valorilor observate datorată variabilei factoriale, conform modelului de regresie analizat, este mai mare decât împrăștierea aceluiași valori datorate întâmplării se consideră că modelul este valid. Pentru a testa această ipoteză statistică, s-a utilizat raportul Fischer calculat cu ajutorul relației de mai jos.

unde k este numărul de variabile factoriale din model, iar n este numărul de observații.

În cazul în care reprezentarea grafică sugerează mai multe funcții de regresie, se va efectua testul de analiză dispersională pentru fiecare și se va renunța la modelele pentru care valoarea raportului F dintre variația explicată prin împrăștierea valorilor observate datorată variabilei factoriale și variația datorată întâmplării nu are semnificație statistică.

- Etapa 3. Testarea semnificație parametrilor modelului de regresie. Nu este concludent să diagnosticăm un model ca valid doar pe baza testului de analiză dispersională. Este necesar ca fiecare parametru al modelului de regresie să aibă semnificație statistică pentru o probabilitate de cel puțin 0,95. Testele pentru semnificația parametrilor au fost efectuate prin intermediul testului Student (relația 5), luând în considerare un număr de încercări mai mic de 30.

unde: β_i este parametrul i al modelului de regresie unifactorial (în cazul în care, presupunând că nu are nicio semnificație statistică, este 0); b_i este estimatorul parametrului i pentru modelul de regresie obținut din datele experimentale; s_{b_i} = abaterea standard a estimatorului b_i . Se va renunța la acele modele care au parametri fără semnificație statistică.

- Etapa 4. Determinarea coeficientului de determinație R^2 . Acesta arată proporția variației explicate de modelul de regresie în variația totală a variabilei dependente analizate.

If several regression models were validated during the previous stages, the model with the highest determination coefficient (R^2) value is to be selected.

- Stage 5. Assessing the values of the analyzed characteristics. The values of the analyzed characteristics for various irradiation doses were estimated based on every validated regression model. The obtained values have fallen in the confidence intervals presumably guaranteed (based on the relation 7):

$$\hat{y}_D - t_{\alpha/2;n-k-1} \times s_{\hat{y}_D} \leq y_D \leq \hat{y}_D + t_{\alpha/2;n-k-1} \times s_{\hat{y}_D} \quad (7)$$

where \hat{y}_D is the estimated value of the characteristic based on the regression model for a given irradiation level D , $s_{\hat{y}_D}$ is the standard value calculated from the relation 8, $t_{\alpha/2;n-k-1}$ is the value calculated for the Student distribution based on the safety level α (it was assumed to be 0.05 as the result guarantee with 95% probability was intended), and $df=n-k-1$ is the number of freedom degrees where n is the number of observations and k is the number of causal variables (there is a single independent variable here: irradiation dose).

$$s_{\hat{y}_D} = \sqrt{\frac{SSE}{n-k-1} \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(D-\bar{D})^2}{\sum_i^n (D_i - \bar{D})^2} \right]} \quad (8)$$

where \bar{D} is the irradiation mean dose and $\sum_i^n (D_i - \bar{D})^2$ is the total variation of the independent variable (irradiation dose).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The physico-mechanical characteristics of blends based on EVA and TAC crosslinked with peroxides are taken as reference values and are presented in Table 1.

În cazul în care, parcurgând etapele anterioare, am validat mai multe modele de regresie, se va alege acela pentru care valoarea R^2 este mai mare.

- Etapa 5. Estimarea valorilor caracteristicilor analizate. Valorile caracteristicilor analizate pentru diferite doze de iradiere au fost estimate pe baza fiecărui model de regresie validat. Valorile obținute s-au încadrat în intervalele de încredere probabil garantate (pe baza relației 7).

unde \hat{y}_D este valoarea estimată a caracteristicii pe baza modelului de regresie pentru o doză de iradiere dată, D , $s_{\hat{y}_D}$ este valoarea standard calculată din relația 8, $t_{\alpha/2;n-k-1}$ este valoarea calculată pentru distribuția Student pe baza nivelului de siguranță α (s-a presupus a fi 0,05 deoarece s-a urmărit garantarea rezultatului cu probabilitate de 95%) și $df=n-k-1$ este numărul de grade de libertate unde n este numărul de observații și k este numărul de variabile cauzale (există o singură variabilă independentă: doza de iradiere).

unde \bar{D} este doza medie de iradiere și $\sum_i^n (D_i - \bar{D})^2$ este variația totală a variabilei independente (doza de iradiere).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor pe bază de EVA și TAC, reticulate cu ajutorul peroxidilor, sunt considerate valori de referință și sunt prezentate în Tabelul 1.

Table 1: Reference characteristics
Tabelul 1: Caracteristici de referință

Blend characteristics <i>Caracteristici amestec</i>	Sample 1 <i>Proba 1</i>	Sample 2 <i>Proba 2</i>	Average values <i>Valori medii</i>
Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>	81	83	82
100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	3.8	4.1	3.95
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	6.4	6.2	6.3
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	200	200	200
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	53	46	49.5
Tear strength, N/mm <i>Rezistența la sfâșiere, N/mm</i>	49	30.5	39.75

Within the analysis of experimental data, a distinct analysis was performed for each characteristic, attempting to validate a model to synthesize the way in which these characteristics change depending on the intensity of electron beam irradiation.

Hardness of EVA and TAC blends crosslinked and grafted by means of electron beam against the irradiation dose is presented in Figure 1. Experimental value spreading has suggested a relationship as a second degree curve between the two variables. Equation for the validated regression model is the following:

$$y_{(x_i)} = 81,853 + 0,530 \cdot x_i - 0,024 \cdot x_i^2 \quad (9)$$

The value of the determination coefficient (R^2) is 0.258, suggesting that the regression model has explained 25.8% of this characteristic variation. According to this model, the blend hardness has increased by sample irradiation, reaching a maximum value of 84.76°ShA corresponding to an irradiation of 11.04 Mrad, and afterwards the characteristic value has decreased. To obtain the best value for the characteristic, close to 82°ShA obtained by crosslinking with peroxides, the blend is recommended to be irradiated with electron beam of 8-15 Mrad.

În analiza datelor experimentale s-a efectuat o analiză distinctă pentru fiecare caracteristică încercând să se valideze un model care să sintetizeze modul în care aceste caracteristici se modifică în funcție de intensitatea iradierii cu electroni accelerați.

Duritatea amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul electronilor accelerați în funcție de doza de iradiere este prezentată în Figura 1. Împrăștierea valorilor experimentale sugerează că între cele două variabile există o legătură sub forma unei parabole de gradul 2. Ecuația pentru modelul de regresie validat este:

Valoarea coeficientului de determinație R^2 este 0,258, sugerând că modelul de regresie explică 25,8% din variația acestei caracteristici. Conform acestui model, prin procedura de iradiere a probelor se obține o creștere a durității amestecului, atingându-se o valoare maximă de 84,76°ShA corespunzătoare unei iradiere de 11,04 Mrad, după care valoarea caracteristicii scade. Pentru a obține valori optime ale caracteristicii, comparabile cu cea de 82°ShA, obținută prin metoda de reticulare cu ajutorul peroxidilor, se recomandă să se realizeze o iradiere a amestecului cu electroni accelerați la o intensitate în intervalul 8-15 Mrad.

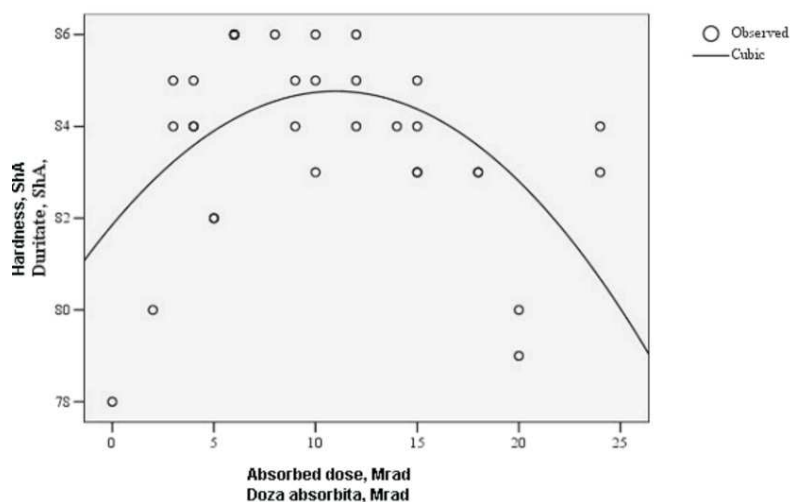


Figure 1. Hardness of blends based on EVA and TAC depending on irradiation intensity
 Figura 1. Duritatea amestecurilor pe bază de EVA și TAC în funcție de intensitatea iradierii

Tensile strength for the EVA and TAC blends crosslinked and grafted by means of the accelerated electron beam against the irradiation dose is presented in Figure 2. The experimental value spreading has suggested a relationship as a parable of grade 3 between the two variables. As a result of performing the dispersion analysis test, a value of Fischer ratio of 240,901 was obtained, which makes us state with a probability close to unity that the variance explained by the model is significantly higher than the residual variance. Equation for the validated regression model is the following:

$$y_{(x_i)} = 3,728 \cdot x_i - 0,312 \cdot x_i^2 + 0,007 \cdot x_i^3 \quad (10)$$

The initial tensile strength value increases with increasing radiation intensity, reaching a maximum of 13.5 N/mm² for 8 Mrad irradiation intensity, then decreases. The values obtained are up to 215% higher than those obtained in crosslinking using peroxides. It is recommended that the mixture be subjected to electron beam irradiation with doses in the range of 6-10 Mrad in order to obtain the maximum values for this feature.

Rezistența la rupere a amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul electronilor accelerați în funcție de intensitatea radiațiilor este prezentată în Figura 2. Împrăștierea valorilor experimentale sugerează că între cele două variabile există o legătură sub forma unei parabole de gradul 3. În urma efectuării testului de analiză dispersională s-a obținut o valoare a raportului Fischer de 240,901, ceea ce ne determină să afirmăm cu o probabilitate apropiată de unitate că variația explicată de model este semnificativ statistic mai mare decât variația reziduală. Ecuația pentru modelul de regresie validat este următoarea:

Valoarea rezistenței la rupere inițial crește odată cu creșterea intensității radiațiilor atingând o valoare maximă de 13,5 N/mm² pentru o intensitate a iradierii de 8 Mrad, după care scade. Valorile obținute sunt de până la 215% mai mari decât cele obținute în reticularea cu peroxizi. Se recomandă ca amestecul să fie supus unei iradierii cu electroni accelerați cu doze cuprinse între 6-10 Mrad pentru a putea obține valori maxime ale acestei caracteristici.

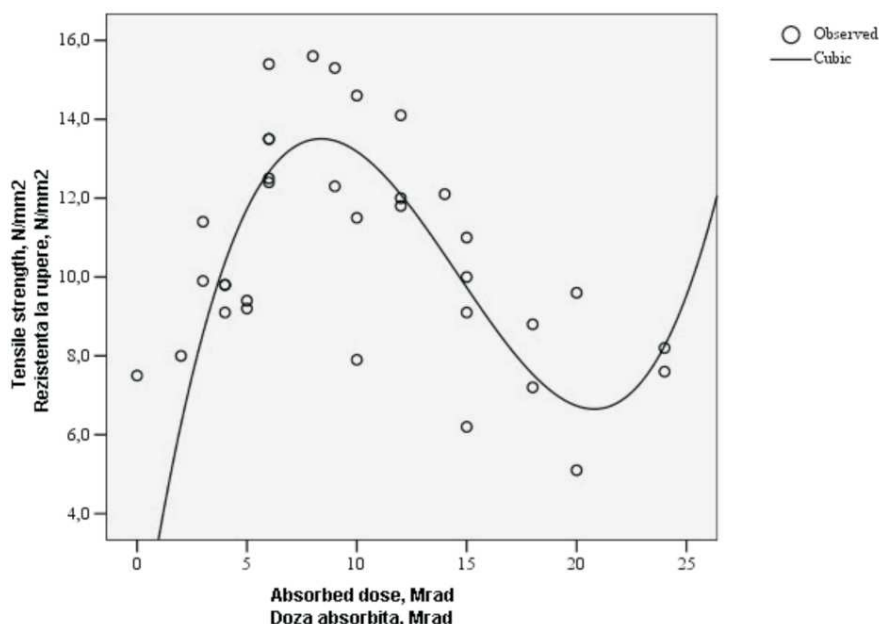


Figure 2. Tensile strength of blends based on EVA and TAC depending on irradiation dose
 Figura 2. Rezistența la rupere a amestecurilor pe bază de EVA și TAC în funcție de doza de iradiere

Elongation at break of blends based on EVA and TAC crosslinked and grafted with electron beam depending on the intensity of radiation is presented in Figure 3. Spreading of experimental values suggests that there is an exponential relationship between the two variables. As the calculated value of F ratio is 101.61 and the significance level is close to 0, we can state with a probability close to unity that the created model is valid. The validated model is given by the following relationship:

$$y(x_i) = 608.625 \cdot x_i^{(-0,045)} \quad (11)$$

The relationship between electron beam irradiation intensity and elongation at break is very strong (correlation ratio is 0.872) and the variance explained by the analyzed regression model accounts for 76% of total variance of the analyzed characteristic.

The residual elongation of blends based on EVA and TAC crosslinked and grafted by means of electron beam depending on the irradiation dose is shown in Figure 4. Spreading of experimental values suggests that there is an exponential relationship between the two variables. Interpreting analysis of variance test results, we conclude that the characteristic variation explained by the regression model is significantly

Alungirea la rupere a amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul electronilor accelerați în funcție de intensitatea radiațiilor este prezentată în Figura 3. Împrăștierea valorilor experimentale sugerează că între cele două variabile există o legătură de forma unei exponențiale. Deoarece valoarea calculată a raportului F este 101,61 iar nivelul de semnificație este aproape de 0, putem afirma cu o probabilitate apropiată de unitate că modelul construit este valid. Modelul validat este dat de următoarea relație:

Legătura dintre intensitatea iradierii cu electroni accelerați și alungirea la rupere este foarte puternică (raportul de corelație este 0,872), iar variația explicată prin modelul de regresie analizat explică 76% din variația totală a caracteristicii analizate.

Alungirea remanentă a amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul electronilor accelerați în funcție de doza de iradiere este prezentată în Figura 4. Împrăștierea valorilor experimentale sugerează că între cele două variabile există o legătură de formă exponențială. Interpretând rezultatele testului de analiză dispersională, putem concluziona că variația caracteristicii explicată prin modelul de regresie este semnificativ statistic mai mare decât

higher than the residual variance. We can guarantee this assertion with a probability close to unity. The model explains 75.1% of the variation analysis ($R^2=0.751$) and is given by the following equation:

$$y(x_i) = 347,839 \cdot x_i^{(-0,077)} \quad (12)$$

As we seek to get blends with the lowest residual elongation by crosslinking, it is recommended to use an irradiation intensity as high as possible.

variația reziduală. Putem garanta această afirmație cu o probabilitate apropiată de unitate. Modelul explică 75,1% din variația variabilei analizate ($R^2=0,751$) și este dat de următoarea ecuație:

Deoarece căutăm ca, prin reticulare, să obținem amestecuri cu o alungire remanentă cât mai scăzută, se recomandă să se utilizeze o intensitate a iradierii cât mai mare.

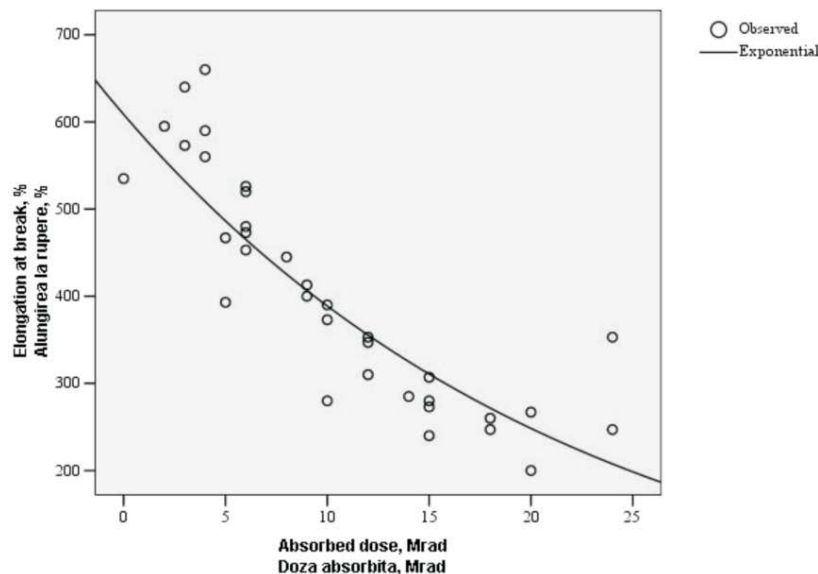


Figure 3. Elongation at break of blends based on EVA and TAC depending on irradiation intensity
Figura 3. Alungirea la rupere a amestecurilor pe bază de EVA și TAC în funcție de intensitatea iradierii

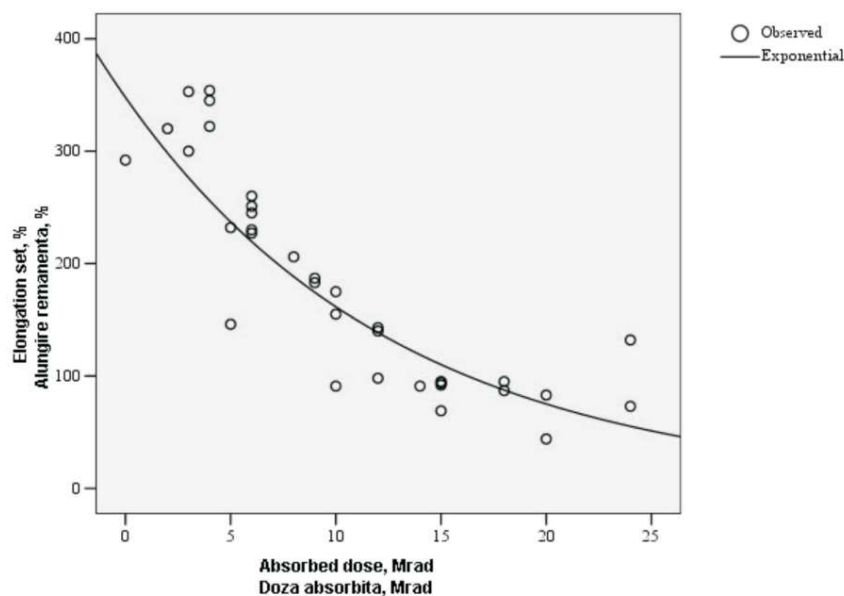


Figure 4. Residual elongation of blends based on EVA and TAC depending on irradiation intensity
Figura 4. Alungirea remanentă a amestecurilor pe bază de EVA și TAC în funcție de intensitatea iradierii

Tear strength of blends based on EVA and TAC crosslinked and grafted by electron beam depending on irradiation intensity is presented in Figure 5. Spreading of experimental values suggests that there is a reverse exponential relationship between the two variables. As the calculated value of the F ratio is 56.537, and the significance level is close to 0, we can state with a probability close to unity that the created model is valid.

Rezistența la sfâșiere a amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul electronilor accelerați în funcție de intensitatea radiațiilor este prezentată în Figura 5. Împrăștierea valorilor experimentale sugerează că între cele două variabile există o legătură inversă de formă exponențială. Deoarece valoarea calculată a raportului F este 56,537, iar nivelul de semnificație este aproape de 0, putem afirma cu o probabilitate apropiată de unitate că modelul construit este valid.

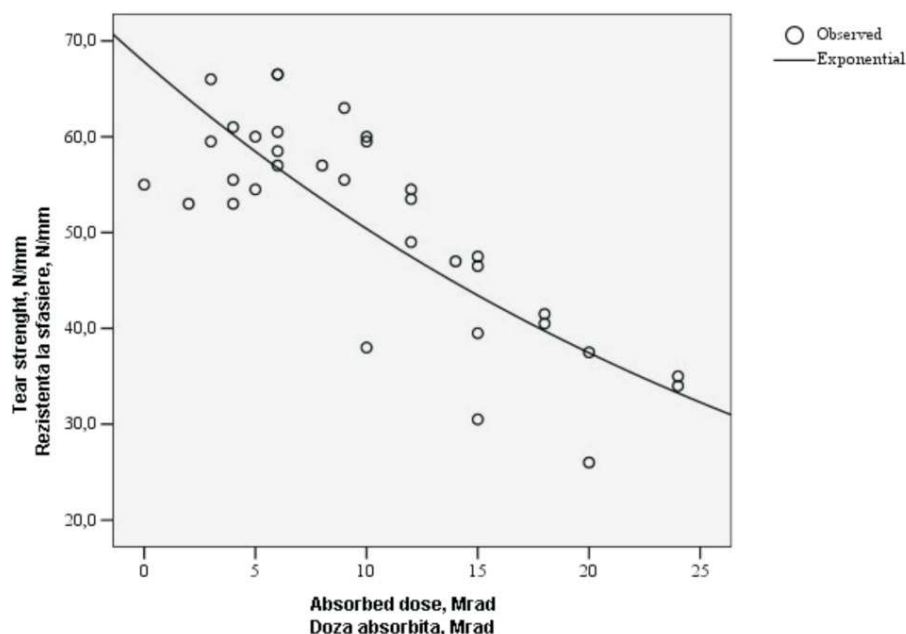


Figure 5. Tear strength of blends based on EVA and TAC depending on irradiation intensity
 Figura 5. Rezistența la sfâșiere a amestecurilor pe bază de EVA și TAC în funcție de intensitatea iradierii

Based on results of Student test, it can be stated that the model is validated and has the following relation:

Pe baza rezultatelor testului Student se poate afirma că modelul este validat și are următoarea relație:

$$y_{(x_i)} = 67,812 \cdot x_i^{(-0,03)} \quad (13)$$

The regression model explains 63.9% of the analyzed characteristic variation. Tear resistance value decreases with increasing radiation intensity. It is recommended that the mixture not be subjected to electron beam irradiation above 10 Mrad in order to obtain values of this characteristic comparable to those of samples crosslinked with peroxides.

Modelul de regresie explică 63,9% din variația caracteristicii analizate. Valoarea rezistenței la sfâșiere scade odată cu creșterea intensității radiațiilor. Se recomandă ca amestecul să nu fie supus unei iradierii cu electroni accelerați mai mare de 10 Mrad pentru a putea obține valori ale acestei caracteristici comparabile cu cele ale probelor reticulate cu ajutorul peroxidizilor.

100% modulus of the blends based on EVA and TAC crosslinked and grafted by means of electron beam depending on the intensity of the radiation is shown in

Modulul 100% al amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul electronilor accelerați în funcție de intensitatea radiațiilor este

Figure 6. Spreading of experimental values suggests that the two variables are linked by a 2nd degree parabola relationship. Estimated parameters based on the model used are significantly different from 0, and variance explained by the model exceeds the residual variance (Fischer ratio value is 8.246 and the significance level is close to 0). The validated model is given by the following equation:

$$y_{(x_i)} = 3,191 + 0,086 \cdot x_i - 0,003 \cdot x_i^2 \quad (14)$$

The value of R^2 indicates that the variation according to the model explains 34.7% of spreading of this variable.

300% modulus of the blends based on EVA and TAC crosslinked and grafted using electron beam depending on irradiation intensity is shown in Figure 7. Spreading of experimental values suggests that the two variables are linked by a reverse linear function relationship. Estimated parameters based on the linear model are significantly different from 0, and variance explained by the model exceeds the residual variance (Fischer ratio value is 99.614 and the significance level is close to 0). The validated model is given by the following equation:

$$y_{(x_i)} = 2,784 + 0,594 \cdot x_i \quad (15)$$

The value of R^2 indicates that the variation according to the model explains 85.4 % of spreading of this variable. There is a very strong direct relationship between the two variables (correlation ratio is 0.924).

prezentat în Figura 6. Împrăștierea valorilor experimentale sugerează că între cele două variabile există o legătură sub forma unei parabole de gradul 2. Parametrii estimați pe baza modelului utilizat sunt semnificativ diferiți de 0, iar variația explicată de model o depășește pe cea reziduală (valoarea raportului Fischer este 8,246, iar nivelul de semnificație aproape de 0). Modelul validat este dat de următoarea relație:

Valoarea lui R^2 arată că variația conform modelului explică 34,7% din împrăștierea acestei variabile.

Modulul 300% al amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul electronilor accelerați în funcție de intensitatea radiațiilor este prezentat în Figura 7. Împrăștierea valorilor experimentale sugerează că între cele două variabile există o legătură sub forma unei funcții liniare inverse. Parametrii estimați pe baza modelului liniar sunt semnificativ diferiți de 0, iar variația explicată de model o depășește pe cea reziduală (valoarea raportului Fischer este 99,614 iar nivelul de semnificație aproape de 0). Modelul validat este dat de următoarea relație:

Valoarea lui R^2 arată cu variația conform modelului explică 85,4% din împrăștierea acestei variabile. Între cele două variabile există o legătură foarte puternică directă (raportul de corelație este 0,924).

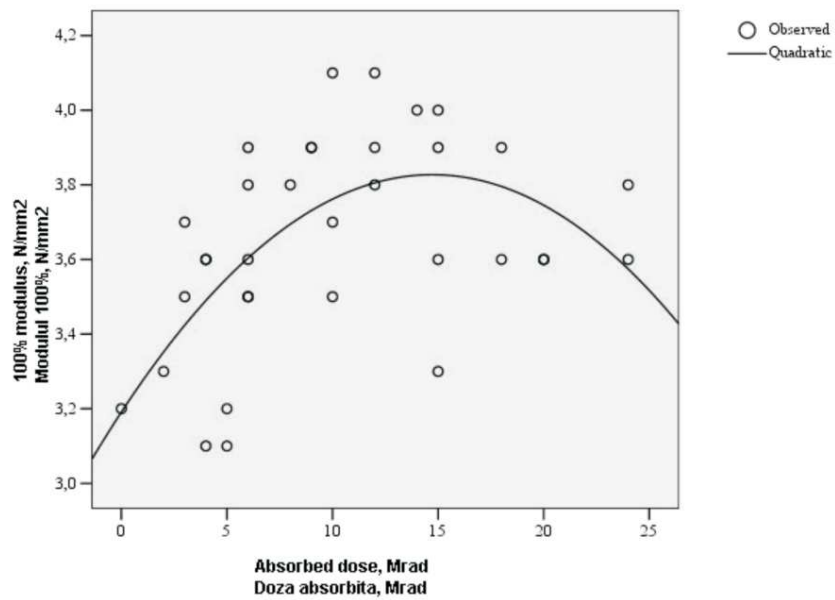


Figure 6. 100% modulus of blends based on EVA and TAC depending on irradiation intensity
 Figura 6. Modulul 100% al amestecurilor pe bază de EVA și TAC în funcție de intensitatea iradierii

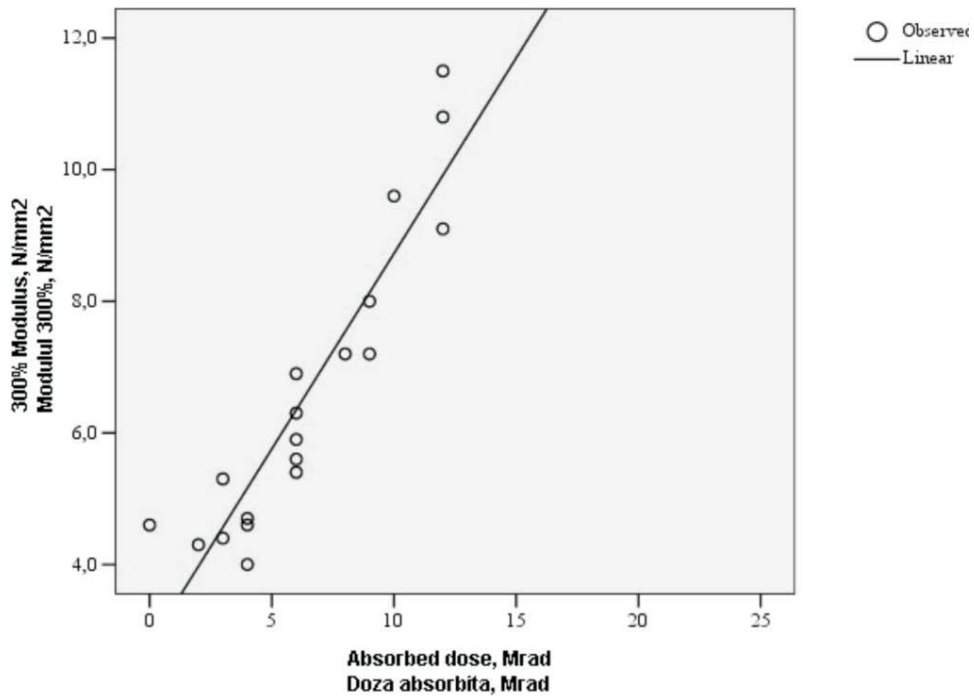


Figure 7. 300% modulus of blends based on EVA and TAC depending on irradiation intensity
 Figura 7. Modulul 300% al amestecurilor pe bază de EVA și TAC în funcție de intensitatea iradierii

Once the regression models are validated, characteristics of blends for various irradiation dose values can be estimated. They are presented in Tables 2-6.

Odată validate modelele de regresie, se pot estima caracteristicile amestecurilor pentru diferite valori ale dozei de iradiere. Acestea sunt prezentate în Tabelele 2-6.

Table 2: Estimation of blend characteristics for 6 Mrad
 Tabelul 2: Estimarea caracteristicilor amestecului pentru 6 Mrad

Characteristic <i>Caracteristică</i>	Estimated value <i>Valoare estimată</i>	$t_{\alpha/2, df}^*$	Limit of error <i>Eroare limită</i>	Confidence interval <i>Interval de încredere</i>	
				Lower limit <i>Limita inferioară</i>	Upper limit <i>Limita superioară</i>
Hardness, ShA <i>Duritate, ShA</i>	84.17	2.03	3.84	80.32	88.01
100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	3.60	2.03	0.47	3.13	4.07
300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	6.35	2.10	0.61	5.74	6.95
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	12.65	2.03	4.83	7.82	17.48
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	561.48	2.03	0.34	561.14	561.82
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	303.01	2.03	0.59	302.42	303.61
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	64.26	2.03	0.30	63.96	64.56

*df is the number of degrees of freedom corresponding to the residual variance taken from the corresponding ANOVA table

*df reprezintă numărul de grade de libertate corespunzător variației reziduale preluat din tabelul ANOVA corespunzător

Table 3: Estimation of blend characteristics for 8 Mrad
 Tabelul 3: Estimarea caracteristicilor amestecului pentru 8 Mrad

Characteristic <i>Caracteristică</i>	Estimated value <i>Valoare estimată</i>	$t_{\alpha/2, df}^*$	Limit of error <i>Eroare limită</i>	Confidence interval <i>Interval de încredere</i>	
				Lower limit <i>Limita inferioară</i>	Upper limit <i>Limita superioară</i>
Hardness, ShA <i>Duritate, ShA</i>	84.56	2.03	3.83	80.73	88.38
100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	3.69	2.03	0.47	3.22	4.16
300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	7.54	2.10	0.60	6.93	8.14
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	13.44	2.03	4.81	8.63	18.25
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	554.26	2.03	0.34	553.92	554.60
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	296.37	2.03	0.59	295.78	296.97
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	63.71	2.03	0.30	63.41	64.01

*df is the number of degrees of freedom corresponding to the residual variance taken from the corresponding ANOVA table

*df reprezintă numărul de grade de libertate corespunzător variației reziduale preluat din tabelul ANOVA corespunzător

Table 4: Estimation of blend characteristics for 10 Mrad
 Tabelul 4: Estimarea caracteristicilor amestecului pentru 10 Mrad

Characteristic <i>Caracteristică</i>	Estimated value <i>Valoare estimată</i>	$t_{\alpha/2, df}^*$	Limit of error <i>Eroare limită</i>	Confidence interval <i>Interval de încredere</i>	
				Lower limit <i>Limita inferioară</i>	Upper limit <i>Limita superioară</i>
Hardness, ShA <i>Duritate, ShA</i>	84.75	2.03	3.82	80.93	88.57
100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	3.75	2.03	0.47	3.28	4.22
300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	8.72	2.10	0.60	8.12	9.32
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	13.08	2.03	4.80	8.28	17.88
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	548.72	2.03	0.34	548.38	549.06
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	291.33	2.03	0.59	290.74	291.92
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	63.29	2.03	0.30	62.99	63.58

*df is the number of degrees of freedom corresponding to the residual variance taken from the corresponding ANOVA table
 *df reprezintă numărul de grade de libertate corespunzător variației reziduale preluat din tabelul ANOVA corespunzător

Table 5: Estimation of blend characteristics for 12 Mrad
 Tabelul 5: Estimarea caracteristicilor amestecului pentru 12 Mrad

Characteristic <i>Caracteristică</i>	Estimated value <i>Valoare estimată</i>	$t_{\alpha/2, df}^*$	Limit of error <i>Eroare limită</i>	Confidence interval <i>Interval de încredere</i>	
				Lower limit <i>Limita inferioară</i>	Upper limit <i>Limita superioară</i>
Hardness, ShA <i>Duritate, ShA</i>	84.76	2.03	3.82	80.93	88.58
100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	3.79	2.03	0.47	3.32	4.26
300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	9.91	2.10	0.60	9.31	10.51
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	11.90	2.03	4.80	7.10	16.71
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	544.24	2.03	0.34	543.90	544.57
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	287.26	2.03	0.59	286.67	287.85
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	62.94	2.03	0.30	62.64	63.24

*df is the number of degrees of freedom corresponding to the residual variance taken from the corresponding ANOVA table
 *df reprezintă numărul de grade de libertate corespunzător variației reziduale preluat din tabelul ANOVA corespunzător

Table 6: Estimation of blend characteristics for 15 Mrad
 Tabelul 6: Estimarea caracteristicilor amestecului pentru 15 Mrad

Characteristic <i>Caracteristică</i>	Estimated value <i>Valoare estimată</i>	$t_{\alpha/2, df}^*$	Limit of error <i>Eroare limită</i>	Confidence interval <i>Interval de încredere</i>	
				Lower limit <i>Limita inferioară</i>	Upper limit <i>Limita superioară</i>
Hardness, ShA <i>Duritate, ShA</i>	84.40	2.03	3.85	80.55	88.25
100% modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	3.81	2.03	0.47	3.33	4.28
300% modulus, N/mm ² <i>Modul 300%, N/mm²</i>	11.69	2.10	0.61	11.09	12.30
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	9.35	2.03	4.84	4.51	14.18
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	538.80	2.03	0.34	538.46	539.14
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	282.37	2.03	0.59	281.78	282.97
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	62.52	2.03	0.30	62.22	62.82

*df is the number of degrees of freedom corresponding to the residual variance taken from the corresponding ANOVA table

*df reprezintă numărul de grade de libertate corespunzător variației reziduale preluat din tabelul ANOVA corespunzător

CONCLUSIONS

Analyzing characteristics of EVA and TAC blends irradiated with EB, it can be concluded that the optimal dose of crosslinking is in the range of 7-14 Mrad, but irradiation dose necessary for crosslinking and grafting is chosen depending on the desired physical and mechanical properties. Comparing physical and mechanical characteristics of the samples irradiated at the same irradiation dose and irradiated control samples (crosslinked with peroxides), it is found that they are reproducible, that the desired effect is achieved (crosslinking and grafting), demonstrating the functionality and usefulness of the crosslinking and grafting technology with EB.

Experimental data were statistically analyzed and processed and a separate analysis was performed for each feature. A regression model was validated for each feature separately, synthesizing the way in which

CONCLUZII

Analizând caracteristicile amestecurilor de EVA și TAC iradiate cu EA, se poate concluziona că doza optimă de reticulare poate fi considerată în intervalul 7-14 Mrad, însă alegerea dozei de iradiere necesară grefării și reticulării se face în funcție de proprietățile fizico-mecanice pe care dorim să le obținem. Comparând caracteristicile fizico-mecanice ale probelor iradiate la aceeași doză de iradiere, precum și probele iradiate cu cele martor (reticulate cu peroxizi), se observă că acestea sunt reproductibile, că se obțin efectele dorite (reticularea și grefarea), demonstrând astfel funcționalitatea și utilitatea tehnologiei de reticulare și grefare cu EA.

Datele experimentale au fost analizate și prelucrate statistic și s-a efectuat o analiză distinctă pentru fiecare caracteristică. A fost validat câte un model de regresie pentru fiecare caracteristică în parte

the feature changes depending on the dose of electron beam irradiation. Based on validated regression models physical-mechanical properties of EVA and TAC blends were estimated for different irradiation doses.

The results obtained demonstrated that the technology for grafting and crosslinking EVA and TAC polyfunctional monomer blends by electron beam irradiation is reproducible and reliable.

care să sintetizeze modul în care caracteristica se modifică în funcție de doza de iradiere cu electroni accelerați. Pe baza modelelor de regresie validate au fost estimate proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor de EVA și TAC pentru diferite doze de iradiere.

Rezultatele obținute au demonstrat faptul că tehnologia de grefare și reticulare a amestecurilor de EVA și monomer polifuncțional TAC prin iradiere cu electroni accelerați este reproductibilă și fiabilă.

REFERENCES

1. Abdel-Bary, E.M., El Nesr, E.M., "Radiation-Induced Grafting of Acrylonitrile onto EPDM and BR Blended with LDPE", *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **1998**, 51, 9, 593–597.
2. Woods, R., Pikaev, A., Applied Radiation Chemistry Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1994**.
3. Jinhua, W., Yoshii, F., Makuuchi, K., Radiation Vulcanization of ethylene-propylene rubber with polyfunctional monomers, *Radiat Phys Chem*, **2001**, 60, 1-2, 139-142.
4. Zuga, M.D., Iovu, H., Trandafir, V., Manaila, E., Martin, D., Stelescu, M.M., Study on the preparation of some biocomposites based on silicone elastomers and collagen, *J Optoelectron Adv M*, **2007**, 9, 11, 3325-3329.
5. Cheng, L., Kerluke, D.R., "Radiation processing for modification of polymers", The 2003 Annual Technical Conference of Society Engineering (ANTEC), **2003**, 61, 3, 2694-2699.
6. Stelescu, M.D., Niculescu-Aron, I.G., Manaila, E., Processing and Statistical Analysis of the Experimental Data Resulted from EPDM Rubber Grafting and Crosslinking with Accelerated Electrons in the Presence of TMPT, *Materiale Plastice*, **2009**, 46, 1, 48-52.
7. Manaila, E.N., Zuga, M.D.T., Martin, D.I., Craciun, G.D., Ighigeanu, D.I., Matei, C.I., Radiation processing of rubber mixtures with polyfunctional monomers, Proceedings of the 11th international conference on optimization of electrical and electronic equipment, **2008**, 125-130.
8. Manaila, E., Martin, D., Zuga, D., Craciun, G., Ighigeanu, D., Matei, C., Ethylene-propylene terpolymer rubber processing by electron beam irradiation, Sixth International Conference of the Balkan Physical Union, AIP Conference Proceedings, **2007**, 899, 785.
9. Timis, D.M., Cincu, C., Bradley, D.A., Craciun, G., Mateescu, E., "Modification of some properties of polyamide-6 by electron beam induced grafting", *Appl. Radiat. Isotopes*, **2000**, 53, 4-5, 937-944.
10. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G., "Vulcanization of ethylene-propyleneterpolymer-based rubber mixtures by radiation processing", *J. Appl. Polymer Sci.*, **2013**, 128, 4, 2325-2336.
11. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G., Zuga, N., "Crosslinking and grafting ethylene vinyl acetate copolymer with accelerated electrons in the presence of polyfunctional monomers", *Polym. Bull.*, **2012**, 68, 1, 263-285.
12. Isaic-Maniu, Al., Vodă, V. Gh., Statistical design of experimental data (in Romanian), Economic Press, Bucharest, **2006**, 27.
13. Danciu, A.R., Niculescu-Aron, I.G., Gruiescu, M., Statistics and Econometry (in Romanian), Enciclopedic Press, Bucharest, **2007**, 305-345.

14. Niculescu-Aron, I.G., Mazurencu-Marinescu, M., *Econometric methods for business (in Romanian)*, ASE Press, 220, Bucharest, **2007**.
15. Deselnicu, D.C., *Applications of Statistical Methods in Investigating Heritage Leather Items*, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 1, 13-30.