

THE INFLUENCE OF ELECTRON BEAM IRRADIATION DOSE AND POLYFUNCTIONAL MONOMERS CONCENTRATIONS ON THE PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE EPDM/HPDE BLENDS

INFLUENȚA DOZEI DE IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI ȘI A CONCENTRAȚIEI DE MONOMER POLIFUNCȚIONAL ASUPRA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE UNOR AMESTECURI EPDM/HPDE

Maria Daniela STELESCU^{1*}, Elena MANAILA², Gabriela CRACIUN², Dana GURAU¹

¹National Research & Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania, e-mail: dmstelescu@yahoo.com

²National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, #409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, e-mail: elena.manaila@inflpr.ro; gabriela.craciun@inflpr.ro

THE INFLUENCE OF ELECTRON BEAM IRRADIATION DOSE AND POLYFUNCTIONAL MONOMERS CONCENTRATIONS ON THE PHYSICO-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE EPDM/HPDE BLENDS

ABSTRACT. The paper presents a study on the improvement of physico-mechanical characteristics of blends containing ethylene-propylene-terpolymer (EPDM) and high density polyethylene (HDPE) by electron beam (EB) irradiation and polyfunctional monomers (PFMs) addition. Dependence of physico-mechanical properties on irradiation dose was determined from a dose range of 0 kGy to 200 kGy. As PFMs, trimethylol-propane-trimethacrylate (TMPT) and zinc-diacrylate (ZDA) were used. The obtained results show that EB irradiation produces EPDM crosslinking and improves the characteristics of the mixture. To reduce the EB irradiation dose, PFMs were introduced.

KEY WORDS: ethylene-propylene terpolymer rubber, high density polyethylene, polyfunctional monomers, electron beam, physico-mechanical characteristics

INFLUENȚA DOZEI DE IRADIERE CU ELECTRONI ACCELERAȚI ȘI A CONCENTRAȚIEI DE MONOMERI POLIFUNCȚIONALI ASUPRA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE UNOR AMESTECURI EPDM/HDPE

REZUMAT. Lucrarea de față prezintă un studiu asupra îmbunătățirii caracteristicilor fizico-mecanice ale unor amestecuri pe bază de terpolimeri etilenă-propilenă (EPDM) și polietilenă de înaltă densitate (HDPE) prin iradiere cu electroni accelerați (EA) și prin adăugarea de monomeri polifuncționali (MPF). Dependența proprietăților fizico-mecanice de doza de iradiere s-a studiat în domeniul 0-200 kGy. Ca MPF s-au utilizat trimetilol-propan-trimetacrilat (TMPT), respectiv zinc-diacrilat (ZDA). Rezultatele obținute arată că iradierea cu EA produce reticularea EPDM și îmbunătățește caracteristicile amestecului. Introducerea MPF ajută la scăderea dozei de iradiere cu EA.

CUVINTE CHEIE: cauciuc terpolimer etilenă-propilenă, polietilenă de înaltă densitate, monomeri polifuncționali, electroni accelerați, caracteristici fizico-mecanice

L'INFLUENCE DE LA DOSE D'IRRADIATION PAR FAISCEAU D'ÉLECTRONS ET DE LA CONCENTRATION EN MONOMÈRES POLYFONCTIONNELS SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-MÉCANIQUES DES MÉLANGES EPDM/PEHD

RÉSUMÉ. Cet article présente une étude sur l'amélioration des propriétés physico-mécaniques des mélanges à base de terpolymères d'éthylène-propylène (EPDM) et un polyéthylène haute densité (PEHD) en appliquant l'irradiation par un faisceau d'électrons (EA), et en ajoutant des monomères polyfonctionnels (MPF). La dépendance des propriétés physico-mécaniques de la dose d'irradiation a été étudiée dans l'intervalle 0-200 kGy. Comme MPF on a utilisé triméthacrylate de triméthylolpropane (TMPT) et diacrylate de zinc (ZDA). Les résultats montrent que l'irradiation par EA cause réticulation des EPDM et améliore les caractéristiques du mélange. En ajoutant des MPF, la dose d'irradiation par EA diminue.

MOTS CLÉS: caoutchouc terpolymère d'éthylène-propylène, polyéthylène haute densité, monomères polyfonctionnels, faisceau d'électrons, caractéristiques physico-mécaniques

INTRODUCTION

Thermoplastic elastomeric materials based on blends of ethylene-propylene-diene terpolymers (EPDM) and polyolefins combine the technical advantages in processing of thermoplastics with the excellent physical properties of elastomers, thus gaining significant importance in a variety of applications, especially in the automotive industry, electrical cables and wires, packing materials, footwear, etc. [1].

INTRODUCERE

Materialele elastomerice termoplastice pe bază de amestecuri de terpolimeri etilenă-propilenă (EPDM) și poliolefine combină avantajele tehnice ale prelucrării materialelor termoplastice cu proprietățile fizice excelente ale elastomerilor, fapt de importanță semnificativă într-o serie de aplicații din industriile de automobile, cabluri electrice și fire, ambalaje, încălțăminte etc. [1].

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

The paper presents a study on the improvement of physico-mechanical characteristics of blends containing EPDM and high density polyethylene (HDPE) by electron beam (EB) irradiation and polyfunctional monomers (PFMs) addition.

Modification of thermoplastic and rubbery materials by electron beam radiation is a potential method for development of new polymers and composites. Irradiation of polymeric materials results in grafting and subsequently formation of a three dimensional network through the union of generated macro radicals [2]. The main advantages of irradiation compared to other methods used in elastomeric, plastic or elastic-plastic materials processing, in order to improve their properties are: (a) it can be directly applied to the finished product, offering dimensional stability, (b) due to ionizing radiation properties, certain characteristics can be improved or products with unique properties can be obtained, which cannot be achieved using other methods, (c) by using high power accelerators volatile organic compound emissions are reduced, energy is better used and a more exact control of the process is obtained [3-5]. Research papers have been published suggesting that appropriate polyfunctional monomers (PFMs), also called coagents, added in polymer matrix could be used to obtain desired physical properties of the blend at lower irradiation doses. Coagents are multifunctional organic molecules which are highly reactive towards free radicals. Previous studies [5-6] show that the most efficient PFMs in the case of EPDM were trimethylolpropane-trimethacrylate (TMPT) and zinc-diacrylate (ZDA). The reaction can be depicted as a two-step process: (1) rapid initial polymerization of the polyfunctional monomer and (2) reaction of the polymerized polyfunctional monomer with EPDM chains which "ties" the latter with the former to form a crosslinked EPDM-polyfunctional monomer network [7].

EXPERIMENTAL

The following raw materials were used: EPDM rubber Nordel 4760 (Mooney viscosity is 70 ML₁₊₄ at 120°C, 70% ethylene content, 5-ethylidenenorbornene (ENB) 4.9 wt %, density 0.88 g/cm³, 10% crystalline degree), HDPE Hostalen GC 7260 (density 0.962 g/cm³

Lucrarea prezintă un studiu asupra îmbunătățirii caracteristicilor fizico-mecanice ale amestecurilor pe bază de cauciuc etilenă-propilenă (EPDM) și polietilenă de înaltă densitate (HDPE) prin iradiere cu electroni accelerați (EA) și prin adăugarea de monomeri polifuncționali (MPF).

Modificarea materialelor termoplastice și a cauciucurilor prin iradiere cu EA este o metodă capabilă să dezvolte noi materiale polimerice și compozite. Iradierea materialelor polimerice produce grefarea și ulterior formarea unei rețele tridimensionale prin unirea macroradicalilor generați [2]. Principalele avantaje ale iradierii comparativ cu alte metode folosite pentru prelucrarea materialelor elastomerice, plastice sau elasto-plastice în scopul îmbunătățirii proprietăților lor sunt: (a) se poate aplica direct pe produsul finit, oferind stabilitate dimensională, (b) proprietățile și caracteristicile specifice ale radiațiilor ionizante conduc la obținerea de produse cu proprietăți îmbunătățite și unice, care în alte condiții și prin alte metode nu pot fi atinse, (c) utilizând acceleratoare de electroni de mare putere, emisiile de compuși organici volatili sunt reduse, energia este utilizată mai eficient, iar procesul este mai bine controlat [3-5]. Literatura de specialitate arată că adăugarea de monomeri polifuncționali (MPF) adecvați, numiți și coagenți, conduce la obținerea proprietăților fizice dorite la doze de iradiere scăzute. Coagenții sunt molecule organice multifuncționale, extrem de reactive față de radicalii liberi. Studiile anterioare [5, 6] au arătat că cei mai eficienți MPF pentru EPDM au fost trimetilolpropan-trimetacrilat (TMPT) și zinc-diacrilat (ZDA). Reacția poate fi descrisă ca un proces în două etape: (1) polimerizarea inițială rapidă a monomerului polifuncțional și (2) reacția monomerului polifuncțional polimerizat cu lanțurile de EPDM cu formarea unei rețele reticulate de EPDM-monomer polifuncțional [7].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiile prime utilizate au fost următoarele: cauciuc EPDM de tip Nordel 4760 (vâscozitate Mooney 70 ML₁₊₄ la 120°C, conținut de etilen 70%, 5-etilidenenorbornenă (ENB) 4,9 wt %, densitate 0,88 g/cm³, gradul cristalin 10%), HDPE de tip Hostalen GC 7260 (densitate 0,962 g/cm³ și

and a melting point of 72°C), compatibilization agent - maleinized polyethylene (PE-g-AM) Polybond 3009 (1% maleic anhydride, density 0.95 g/cm³, melting point of 127°C), polyfunctional monomer trimethylol-propane-trimethacrylate (TMPT) Luvomaxx TMPT DL 75 (22% percentage of ash, pH 9.2, density 1.36 g/cm³, 75.63% active ingredient), polyfunctional monomer zinc-diacrylate (ZDA) Luvomaxx ZDA GR 75 (density 1.23 g/cm³), antioxidant pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate Irganox 1010 (melting point of 40°C, 98% active ingredient).

Blends were prepared by melt blending technique, on a laboratory electrically heated roller mill equipped with a cooling system. The working parameters were: friction 1:1.1 and temperature 125-140°C. The mixing sequence involved first introducing thermoplastic polymer HDPE (3-4 min), and, after melting, the compatibilizing agent (PE-g-MA, 1-2 min) was added. Then, EPDM rubber was incorporated (3-4 min). When a homogeneous blend was obtained, the antioxidant (Irganox 1010) was introduced (1-2 min). For the formulation with PFMs, TMPT or ZDA were added and the mixing process was continued for about 3 min. Finally, the composition was homogenized for 5 min to obtain a sheet about 2 mm thick. Test specimens were obtained by compression molding at 160°C and a pressure of 150 MPa for 5 min using an electrical press. The plates were then cooled to room temperature under pressure.

For EPDM/HDPE blends preparation, the blend constituents were added in the following amounts: 300g HDPE, 100g EPDM, 20g PE-g-AM and 2g Irganox 1010 (T₂₅O), 200g HDPE, 200g EPDM, 20g PE-g-AM and 2g Irganox 1010 (T₅₀O), 100g HDPE, 300g EPDM, 20g PE-g-AM and 2g Irganox 1010 (T₇₅O), 400 g EPDM and 2g Irganox 1010 (T₁₀₀O).

For EPDM/HDPE/TMPT preparation, the blend constituents were added in the following sequence and amounts: 300g HDPE, 100g EPDM, 20g PE-g-AM, 2g Irganox 1010 and 3 phr (parts per 100 parts of rubber) TMPT (T₂₅OT₃), 6 phr TMPT (T₂₅OT₆), 9 phr TMPT (T₂₅OT₉), and 12 phr TMPT (T₂₅OT₁₂) respectively.

For EPDM/HDPE/ZDA preparation, the blend constituents were added in the following sequence and amounts: 300g HDPE, 100g EPDM, 20g PE-g-AM, 2g Irganox 1010 and 3 phr ZDA (T₂₅OZ₃), 6 phr ZDA (T₂₅OZ₆), 9 phr ZDA (T₂₅OZ₉), and 12 phr ZDA (T₂₅OZ₁₂).

punct de topire 72°C), agent de compatibilizare - polietilenă maleinizată (PE-g-AM) de tip Polybond 3009 (1% anhidridă maleică, densitate 0,95 g/cm³, punct de topire 127°C), monomer polifuncțional trimetilol-propan-trimetacrilat (TMPT) de tip Luvomaxx TMPT DL 75 (procent de cenușă 22%, pH 9,2, densitate 1,36 g/cm³, ingredient activ 75,63%), monomer polifuncțional zinc-diacrilat (ZDA) de tip Luvomaxx ZDA GR 75 (densitate 1,23 g/cm³), antioxidant pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terț-butil-4-hidroxifenil)propionat de tip Irganox 1010 (punct de topire 40°C, 98% ingredient activ).

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării în topitură, pe un valț de laborator cu încălzire electrică prevăzut cu sistem de răcire. Parametrii de lucru au fost: fricția 1:1,1 și temperatura de lucru 125-140°C. Ordinea de introducere a ingredientelor: prima dată are loc introducerea polimerului termoplastic HDPE (3-4 min) și, după topirea acestuia, adăugăm agentul de compatibilizare (PE-g-MA, 1-2 min). Apoi încorporăm cauciucul EPDM (3-4 min). După omogenizarea acestuia în amestec, s-a introdus antioxidantul (Irganox 1010, 1-2 min). Pentru variantele de amestecuri cu MPF, s-au adăugat TMPT, respectiv ZDA și s-a continuat procesul de amestecare timp de încă aproximativ 3 min. La final, amestecurile s-au omogenizat timp de cca 5 min și amestecurile au fost scoase de pe valț sub formă de foi cu grosimea de 2 mm. Epruvetele s-au obținut prin modelare prin compresie la 160°C și 150 MPa timp de 5 min cu ajutorul unei prese electrice. Plăcile astfel obținute s-au răcit sub presiune la temperatura camerei.

Pentru obținerea amestecurilor EPDM/HDPE, componenții amestecului, s-au adăugat în următoarele cantități: 300g HDPE, 100g EPDM, 20g PE-g-AM și 2g Irganox 1010 (T₂₅O), 200g HDPE, 200g EPDM, 20g PE-g-AM și 2g Irganox 1010 (T₅₀O), 100g HDPE, 300g EPDM, 20g PE-g-AM și 2g Irganox 1010 (T₇₅O), 400 g EPDM și 2g Irganox 1010 (T₁₀₀O).

Pentru prepararea amestecurilor EPDM/HDPE/TMPT, ingredientele amestecului s-au adăugat în următoarele secvențe și cantități: 300g HDPE, 100g EPDM, 20g PE-g-AM, 2g Irganox 1010 și 3 phr (părți la 100 părți de cauciuc) TMPT (T₂₅OT₃), 6 phr TMPT (T₂₅OT₆), 9 phr TMPT (T₂₅OT₉), respectiv 12 phr TMPT (T₂₅OT₁₂).

Pentru prepararea amestecurilor EPDM/HDPE/ZDA, ingredientele amestecului s-au adăugat în următoarele secvențe și cantități: 300g HDPE, 100g EPDM, 20g PE-g-AM, 2g Irganox 1010 și 3 phr ZDA (T₂₅OZ₃), 6 phr ZDA (T₂₅OZ₆), 9 phr ZDA (T₂₅OZ₉), și 12 phr ZDA (T₂₅OZ₁₂).

The samples were packed in a polyethylene film and were irradiated at irradiation doses of 50, 100, 150 and 200 kGy, respectively, in the ALIN-10 electron beam accelerator under atmospheric conditions and at room temperature of 25°C. The ALIN-10 electron accelerator was built in Romania, at the National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerator Laboratory in 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: $E_{EB} = 6.23$ MeV; $I_{EB} = 75$ mA; $P_{EB} = 164$ W ($f_{EB} = 100$ Hz, $t_{EB} = 3.5$ s). The EB effects are related to the absorbed dose (D), expressed in Gray or $J\ kg^{-1}$, and absorbed dose rate (D^*), expressed in $Gy\ s^{-1}$ or $J\ kg^{-1}\ s^{-1}$.

The tensile properties of samples were determined using a Schopper tensile tester with a nominal rate of the traverse of the moving grip of 460 mm/min. The tensile strength was carried out according to the conditions described in ISO 37/2012, on dumbbell shaped specimens. Tearing strength tests were carried out using angular test pieces (type II) according to SR EN 12771/2003. The hardness, in units of Shore A was measured using a hardness tester according to ISO 7619-1/2011. The elasticity was evaluated with a Schob test apparatus using 6 mm thick samples according to ISO 4662/2009.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The Influence of EB Irradiation Dose on Physico-Mechanical Characteristics of EPDM/HDPE Blends

The effects of ionizing radiation on polymers have been investigated by many researchers [8, 9] over the past few decades. Among the effects is that high energy irradiation causes crosslinking, grafting and degradation in polymers. These reactions are reported to follow the free radical mechanism. Elastomer crosslinking by means of EB is done without heating and in the absence of vulcanization agents. Ionizing radiation produces an excitation of polymer molecules. The energies associated with the excitation are dependent on the absorbed dose of electrons. The interaction results in formation of free radicals formed by dissociation of molecules in the excited state or by

Probele au fost învelite în film de polietilenă și iradiate cu 50, 100, 150, respectiv 200 kGy utilizând acceleratorul de electroni ALIN-10 la temperatura de 25°C și presiune atmosferică. Acceleratorul de electroni ALIN-10 a fost construit în Laboratorul Acceleratori de Electroni din Institutul Național pentru Fizica Laserilor Plasmei și Radiației, București, România. Valorile optime pentru curentul de vârf I_{EA} și energia E_{EA} ale electronilor accelerați pentru care se obține puterea maximă de fascicol P_{EA} pe o durată fixă a pulsului t_{EA} și o frecvență de repetiție f_{EA} sunt următoarele: $E_{EA} = 6.23$ MeV; $I_{EA} = 75$ mA; $P_{EA} = 164$ W ($f_{EA} = 100$ Hz, $t_{EA} = 3,5$ s). Efectele electronilor accelerați sunt legate de doza de iradiere (D), exprimată în Gray sau $J\ kg^{-1}$, și debitul dozei de iradiere (D^*), exprimat în $Gy\ s^{-1}$ sau $J\ kg^{-1}\ s^{-1}$.

Proprietățile de tracțiune ale probelor s-au determinat folosind un echipament de tracțiune de tip Schopper la o viteză de testare de 460 mm/min. Rezistența la rupere s-a determinat în acord cu prevederile ISO 37/2012, pe epruvete în formă de halteră. Determinarea rezistenței la sfâșiere s-au realizat folosind epruvete de testare unghiulare (tip II), conform prevederilor SR EN 12771/2003. Duritatea în grade Shore A s-a măsurat utilizând un durometru în acord cu prevederile ISO 7619-1/2011. Elasticitatea a fost evaluată o mașină de tip Schob, pe probe având grosimea de 6 mm, în concordanță cu prevederile ISO 4662/2009.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Influența dozei de EA asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale amestecurilor EPDM/HDPE

Efectele radiațiilor ionizante asupra polimerilor au fost investigate de către mulți cercetători [8, 9] în ultimele decenii. Dintre acestea remarcăm reticularea, grefarea și degradarea. Despre toate acestea s-a raportat că se desfășoară prin mecanismul radicalilor liberi. Reticularea elastomerilor prin intermediul EA se realizează fără încălzire și în absența agenților de vulcanizare. Radiațiile ionizante produc excitarea moleculelor de polimer. Energiile asociate cu fenomenul de excitare moleculară sunt dependente de doză absorbită a electronilor accelerați. Interacțiunile conduc la formarea de radicali liberi din disocierea moleculelor în starea excitată sau din interacțiunea

interaction of molecular ions. The free radicals or molecular ions can react by connecting the polymer chains directly or initiating grafting reactions (Figure 1). In Figure 1, “the polymer” can be EPDM, HDPE or PE-g-AM (Figure 2 a-c).

ionilor moleculari. Radicalii liberi sau ionii moleculari pot reacționa prin conectarea directă a lanțurilor polimerice sau inițiind reacții de grefare (Figura 1). În Figura 1, “polimerul” poate fi EPDM, HDPE sau PE-g-AM (Figura 2 a-c).

- (1) $\text{Polymer/Polimer (PH)} \xrightarrow[\text{iradiere cu EA}]{\text{EB irradiations}} \text{PH}^* \text{ (excited state)/(stare de excitație)}$
- (2) $\text{PH}^* \longrightarrow \text{PH}^+ \text{ (positive ion of polymer)/(ion pozitiv al polimerului)} + 1e^- \text{ (electron)}$
- (3) $\text{PH}^* \longrightarrow \text{P}^\bullet \text{ (free radical of polymer)/(radical liber al polimerului)} + \text{H}^\bullet \text{ (hydrogen radical)/(radical al hidrogenului)}$
- (4) $\text{PH}^+ + \text{PH} \longrightarrow \text{P}^\bullet + \text{PH}_2^+ \text{ (radical ion of polymer)/(ion radical al polimerului)}$
- (5) $\text{P}^\bullet + \text{PH}_2^+ + 1e^- \longrightarrow \text{P} - \text{P} \text{ (crosslinked polymer)/(polimer reticulat)}$
- (6) $\text{P}_1\text{H}^* + \text{P}_2\text{H} \longrightarrow \text{P}_1\text{H} + \text{P}_2\text{H}^* \text{ (energy transfer)/(transfer de energie)}$
- (7) $\text{H}^\bullet + \text{PH} \longrightarrow \text{P}^\bullet + \text{H}_2$

Figure 1. Mechanism for electron beam curing
Figura 1. Mecanism de reticulare cu electroni accelerați

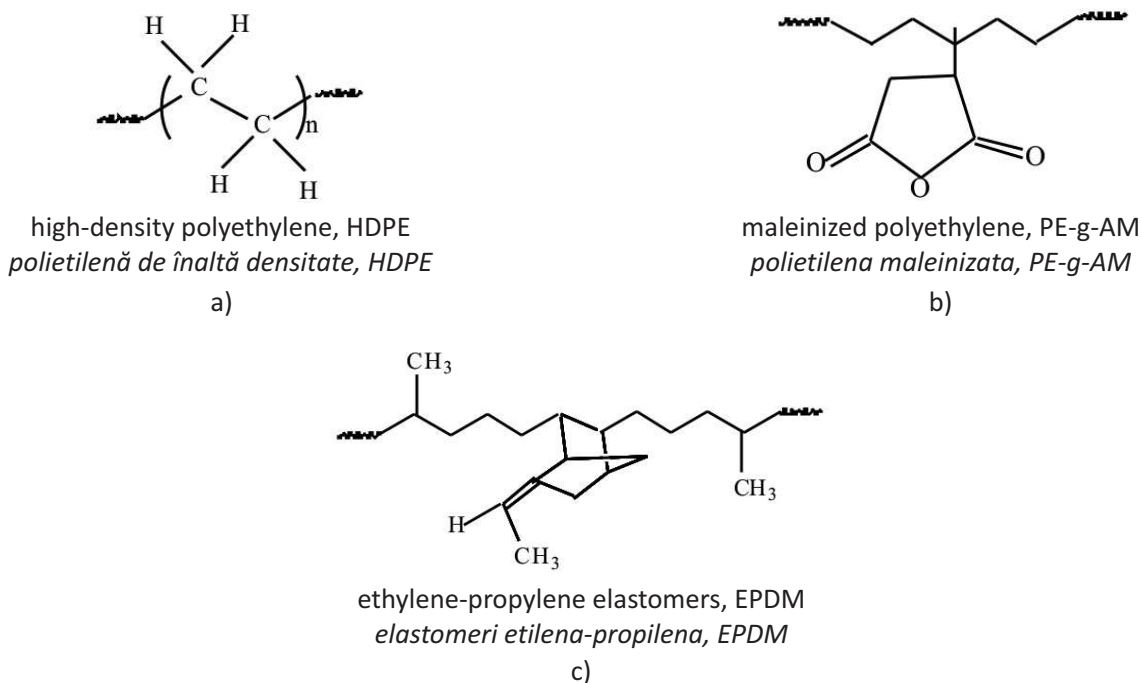


Figure 2. Chemical structure of the “polymers” used
Figura 2. Structura chimică a “polimerilor” utilizați

Figures 3-5 and Table 1 present the physico-mechanical properties of EPDM/HDPE blends for different compositions and irradiation doses. It can be noticed that with the increase of the amount of HDPE in blends, there is a significant, but non uniform, increase of hardness, 100% elastic modulus, tensile strength, residual elongation and tear strength and a decrease in elasticity and elongation at break. This indicates that the properties of mixtures depend on the characteristics of the two phases and the mixtures are only partially miscible. By irradiating the samples with different doses of EB, it is observed that, for the T₂₅O sample, the elongation at break initially increases and then decreases sharply with the irradiation dose, as compared to the results obtained for the other samples which are significantly reduced by the increase of irradiation dose. The initial increase in elongation at break may be due to increase in the interfacial interaction, which eliminates the possibility of formation and propagation of crack at interfaces during stretching. With the increase of irradiation dose, cross-linking reactions occur (see reaction 5 from Figure 1) with the formation of links between macromolecules that reduce macromolecular slipping of layers, thus reducing elongation at break. Also, because of these cross-linking reactions, an increase of 100% elastic modulus occurs. Tensile strength and tearing strength have the tendency to increase up to a maximum point with EB dose increasing, after showing a slight decrease. This might be due to the degradation taking place at the same time with EPDM and HDPE vulcanization or degree of crystallization decrease by irradiation. However, given the data obtained for 100% elastic modulus strain, we can deduce that these do not necessarily indicate the elastomer degradation at high irradiation doses, but it can be due to the occurrence of excessive crosslinking in EPDM chain, which in turn produced a brittle material. The irradiation dose of 100 kGy can be considered optimal to get the best features. T₂₅O mixture was selected to test the influence of PFMs on the characteristics of mixtures because it shows optimal properties that allow the use of the obtained materials for the development of products such as:

În Figurile 3-5 și Tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor EPDM/HDPE pentru diferite compoziții și doze de iradiere. Se observă că, odată cu creșterea cantității de HDPE în amestecuri, are loc o creștere semnificativă, dar neuniformă, a durtății, modulului la o alungire de 100%, rezistenței la rupere, alungirii remanente și rezistenței la sfâșiere și o scădere a elasticității și alungirii la rupere. Acest lucru indică faptul că proprietățile amestecurilor depind de caracteristicile celor două faze și că amestecurile sunt doar parțial miscibile. Prin iradierea probelor cu diferite doze de EA, se observă că, pentru proba T₂₅O, alungirea la rupere crește inițial, după care descrește brusc cu doza de iradiere, comparativ cu celelalte probe pentru care scade semnificativ cu creșterea dozei de iradiere. Creșterea inițială a alungirii la rupere poate fi datorată creșterii interacțiunii interfaciale, ceea ce elimină posibilitatea formării și propagării fisurilor interfețelor în timpul întinderii. La creșterea dozei de iradiere au loc reacții de reticulare (vezi reacția 5 din Figura 1) cu formarea de legături între macromolecule care reduc alunecarea straturilor macromoleculare unele față de altele, reducând astfel alungirea la rupere. Tot datorită acestor reacții de reticulare are loc și creșterea modulului la o alungire de 100%. Rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere au tendința de a crește cu creșterea dozei de EA până la un punct de maxim, după care prezintă o scădere ușoară. Acest lucru se poate datora procesului de degradare care poate avea loc în același timp cu vulcanizarea sau scăderea gradului de cristalizare al EPDM și HDPE prin iradiere. Totuși, având în vedere datele obținute pentru modulul de elasticitate 100%, se poate deduce că acestea nu indică neapărat degradarea elastomerul la doze mari de iradiere, dar poate fi cauzată de apariția reticulării excesive în lanțul de EPDM, care, la rândul său, a produs o fragilitate a materialului. Doza optimă de iradiere poate fi considerată cea de 100 kGy, deoarece a condus la obținerea celor mai bune caracteristici. Amestecul T₂₅O a fost selectat pentru testarea influenței MPF asupra caracteristicilor amestecurilor, deoarece prezintă proprietăți optime care permit utilizarea materialelor obținute pentru realizarea unor produse

soles, heels and top-pieces for general use footwear, flexible rubber plates for intermediate soles destined for footwear, boots, hoses and ducts, gaskets, conveyor belts, pressed technical rubber products for cars, etc.

cum ar fi: tălpi, tocuri și partea de sus a pieselor de încălțăminte de uz general, plăci de cauciuc flexibile pentru încălțăminte, cizme, furtunuri și conducte, garnituri, curele pentru benzi transportoare, piese din cauciuc presat pentru automobile etc.

Table 1: Hardness, elasticity, 100% elastic modulus and tensile strength of EPDM/HDPE samples, vulcanized by EB irradiation

Tabelul 1: Duritatea, elasticitatea, modulul 100% și rezistența la rupere a probelor de EPDM/HDPE vulcanizate prin iradiere cu EA

Mixture symbol/ Irradiation dose Simbol amestec/ Doza de iradiere	0	50 kGy	100 kGy	150 kGy	200 kGy
Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>					
T ₂₅ O	97	95	96	97	98
T ₅₀ O	95	95	95	96	95
T ₇₅ O	88	86	86	90	89
T ₁₀₀ O	62	60	61	60	61
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>					
T ₂₅ O	26	22	23	22	23
T ₅₀ O	28	36	38	38	40
T ₇₅ O	36	42	40	39	40
T ₁₀₀ O	42	48	44	45	44
100% elastic modulus, N/mm ² <i>Modul 100 %, N/mm²</i>					
T ₂₅ O	-	22.3	22.4	23	22.4
T ₅₀ O	10.1	10.2	11.2	11.2	11.3
T ₇₅ O	4.4	4.7	5	5.3	5.8
T ₁₀₀ O	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>					
T ₂₅ O	22.6	22.3	22.4	23	22.4
T ₅₀ O	10.4	11.1	11.4	11.3	11.9
T ₇₅ O	8.1	7.1	6.5	6.1	6.7
T ₁₀₀ O	4.4	3.8	2.3	1.8	2.4

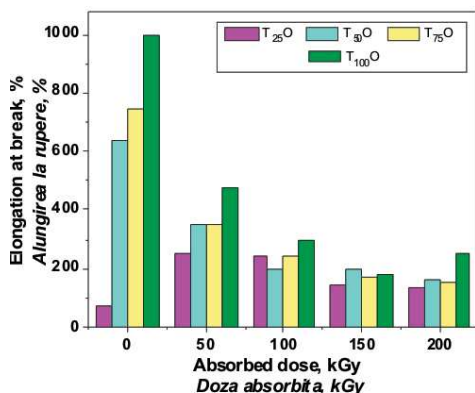


Figure 3. The EB effect on elongation at break
Figura 3. Efectul EA asupra alungirii la rupere

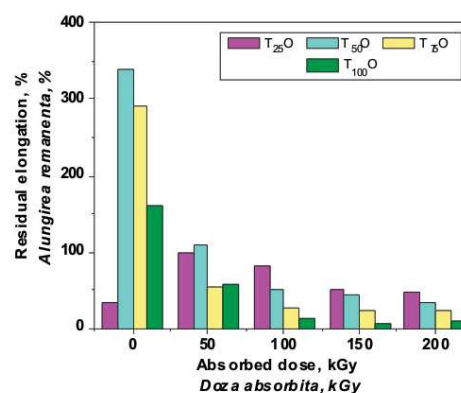


Figure 4. The EB effect on residual elongation
Figura 4. Efectul EA asupra alungirii remanente

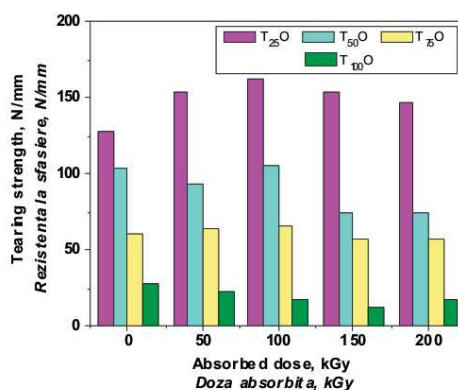


Figure 5. The EB effect on tearing strength
Figura 5. Efectul EA asupra rezistenței la sfâșiere

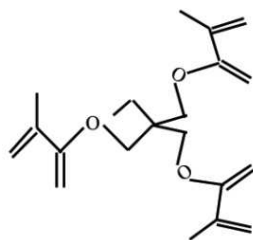
The Influence of EB Irradiation Dose on Physico-Mechanical Characteristics of EPDM/HDPE/TMPT and EPDM/HDPE/ZDA Blends

Polyfunctional monomers are effective on modification of polymer material by crosslinking. Generally speaking, there are two factors which affect the functionality of polyfunctional monomers in the polymer: one is the unsaturation of polyfunctional monomers and the other is the solubility of polyfunctional monomers in the polymer [10]. The polyfunctional monomers are coagents and can participate in a number of radical reaction mechanisms, including grafting and radical addition [11-14]. These polyfunctional monomers can be grouped according to their influence on cure kinetics and ultimate physical-mechanical properties. Type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase both the rate and state of cure (acrylate,

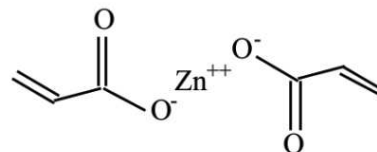
Influența dozei de EA asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale amestecurilor EPDM/HDPE/TMPT și EPDM/HDPE/ZDA

Monomerii polifuncționali sunt eficienți pentru modificarea materialelor polimerice prin reticulare. În general, există doi factori care afectează funcționalitatea monomerilor polifuncționali în polimer: unul este nesaturarea monomerilor polifuncționali, iar celălalt este solubilitatea acestora în polimer [10]. Monomerii polifuncționali sunt coagenți și pot participa într-o serie de mecanisme de reacții radicalice, inclusiv grefare și adădire radicali [11-14]. Acești monomeri polifuncționali pot fi grupați în funcție de influența lor asupra cineticii de reacție și, în final, asupra proprietăților fizico-mecanice. Monomerii polifuncționali de tipul I sunt puternic reactivi și contribuie atât la creșterea randamentului de reacție, cât și la îmbunătățirea caracteristicilor materialului reticulat (acrilat,

methacrylate, or maleimide functionality). Type II polyfunctional monomers are based on allyl reactive sites and increase the state of cure only. Monomeric forms include allyl-containing cyanurates, isocyanurates and phthalates [11-14]. In our study we used, as polyfunctional monomers, TMPT (trimethylopropane trimethacrylate) and ZDA (zinc-diacrylate) of type I but with 2 and 3 functionality, respectively (Figure 6).



TMPT, trimethylopropane trimethacrylate
TMPT, trimetilpropan trimetacrilat



ZDA, zinc-diacrylate
ZDA, zinc-diacrilat

Figure 6. Chemical structure of the polyfunctional monomers used
Figura 6. Structura chimică a monomerilor polifuncționali utilizați

Tables 2-3 and Figures 7-12 present the physico-mechanical properties of EPDM/HDPE/TMPT and EPDM/HDPE/ZDA blends for different compositions and irradiation doses.

În Tabelele 2-3 și Figurile 7-12 sunt prezentate caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor EPDM/HDPE/TMPT și EPDM/HDPE/ZDA pentru diferite compoziții și doze de iradiere.

Table 2: Hardness, elasticity, 100% elastic modulus and tensile strength of EPDM/HDPE/TMPT samples, vulcanized by EB irradiation

Tabelul 2: Duritatea, elasticitatea, modulul 100% și rezistența la rupere a probelor de EPDM/HDPE/TMPT vulcanizate prin iradiere cu EA

Mixture symbol/ Irradiation dose Simbol amestec/ Doza de iradiere	50 kGy	100 kGy	150 kGy	200 kGy
Hardness, °ShA Duritate, °ShA				
T ₂₅ OT ₃	98	98	98	98
T ₂₅ OT ₆	98	97	97	97
T ₂₅ OT ₉	99	99	99	98
T ₂₅ OT ₁₂	99	99	98	99
Elasticity, % Elasticitate, %				
T ₂₅ OT ₃	18	22	24	24
T ₂₅ OT ₆	24	25	24	26
T ₂₅ OT ₉	24	25	26	22
T ₂₅ OT ₁₂	24	26	24	22

Table 2: Continued
Tabelul 2: Continuare

Mixture symbol/ Irradiation dose <i>Simbol amestec/ Doza de iradiere</i>	50 kGy	100 kGy	150 kGy	200 kGy
100% elastic modulus, N/mm ² <i>Modul 100 %, N/mm²</i>				
T ₂₅ OT ₃	21.8	-	22.7	23.5
T ₂₅ OT ₆	21.4	23.1	23.1	23.2
T ₂₅ OT ₉	20.7	21.6	21.8	22.4
T ₂₅ OT ₁₂	22.2	22.5	-	-
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>				
T ₂₅ OT ₃	21.8	22.3	22.7	23.5
T ₂₅ OT ₆	21.4	23.1	23.3	25.8
T ₂₅ OT ₉	20.7	21.6	21.8	22.4
T ₂₅ OT ₁₂	22.2	22.5	23	25.7

Table 3: Hardness, elasticity, 100% elastic modulus
and tensile strength of EPDM/HDPE/ZDA samples vulcanized by EB irradiationTabelul 3: Duritatea, elasticitatea, modulul 100%
și rezistența la rupere a probelor de EPDM/HDPE/ZDA vulcanizate prin iradiere cu EA

Mixture symbol/ Irradiation dose <i>Simbol amestec/ Doza de iradiere</i>	50 kGy	100 kGy	150 kGy	200 kGy
Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>				
T ₂₅ OZ ₃	98	97	98	98
T ₂₅ OZ ₆	97	97	98	97
T ₂₅ OZ ₉	98	98	98	98
T ₂₅ OZ ₁₂	97	98	98	98
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>				
T ₂₅ OZ ₃	26	26	26	24
T ₂₅ OZ ₆	24	24	25	26
T ₂₅ OZ ₉	22	23	24	24
T ₂₅ OZ ₁₂	24	25	26	24
100% elastic modulus, N/mm ² <i>Modul 100 %, N/mm²</i>				
T ₂₅ OZ ₃	22	21.6	21.9	23.4
T ₂₅ OZ ₆	-	22	22.3	22.8
T ₂₅ OZ ₉	21.7	22.4	22.8	23
T ₂₅ OZ ₁₂	19.8	20.6	23.7	24.5

Table 3: Continued
Tabelul 3: Continuare

Mixture symbol/ Irradiation dose <i>Simbol amestec/ Doza de iradiere</i>	50 kGy	100 kGy	150 kGy	200 kGy
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>				
T ₂₅ OZ ₃	22	22	24.1	25.2
T ₂₅ OZ ₆	22.5	22.7	22.9	23.2
T ₂₅ OZ ₉	21.7	22.4	22.8	23
T ₂₅ OZ ₁₂	19.8	20.6	23.7	24.5

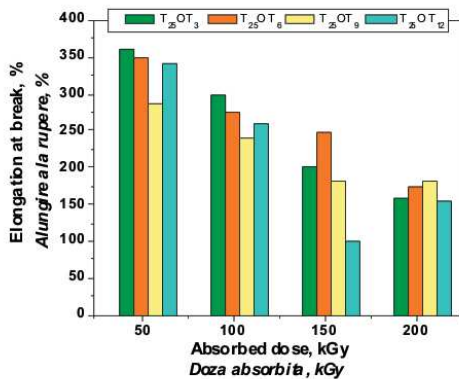


Figure 7. The EB effect on elongation at break of EPDM/HDPE/TMPT samples
Figura 7. Efectul EA asupra alungirii la rupere a probelor de EPDM/HDPE/TMPT

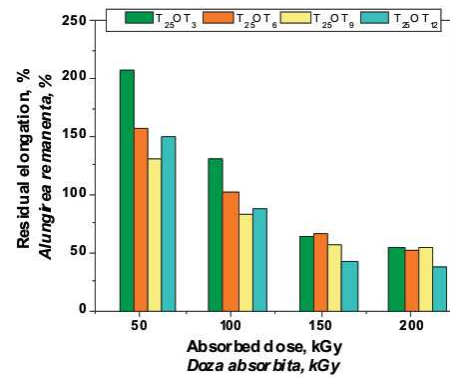


Figure 8. The EB effect on residual elongation of EPDM/HDPE/TMPT samples
Figura 8. Efectul EA asupra alungirii remanente a probelor de EPDM/HDPE/TMPT

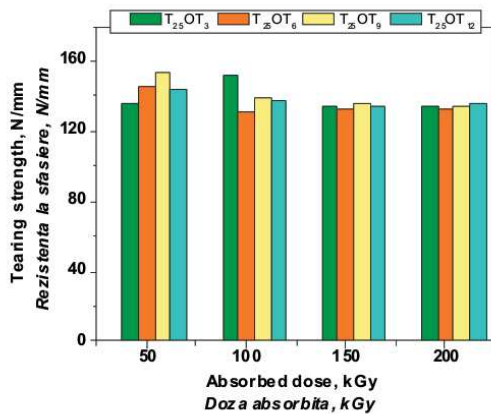


Figure 9. The EB effect on tearing strength of EPDM/HDPE/TMPT samples
Figura 9. Efectul EA asupra rezistenței la sfâșiere a probelor de EPDM/HDPE/TMPT

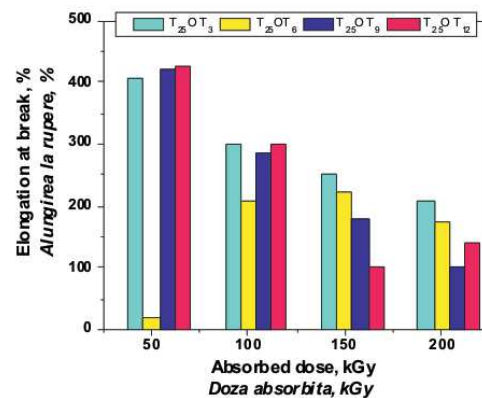


Figure 10. The EB effect on elongation at break of EPDM/HDPE/ZDA samples
Figura 10. Efectul EA asupra alungirii la rupere a probelor de EPDM/HDPE/ZDA

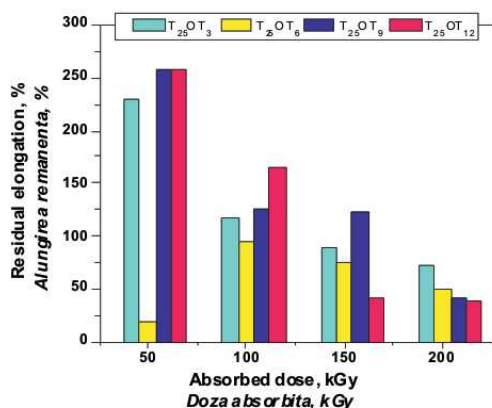


Figure 11. The EB effect on residual elongation of EPDM/HDPE/ZDA samples

Figura 11. Efectul EA asupra alungirii remanente a probelor de EPDM/HDPE/ZDA

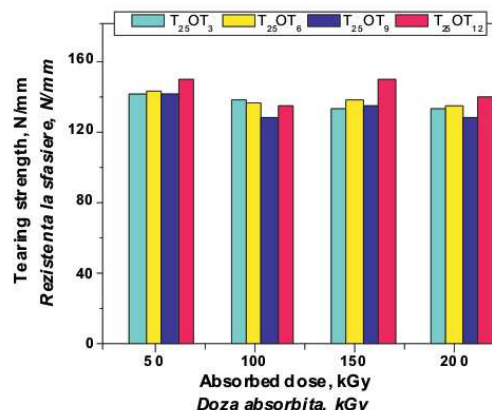


Figure 12. The EB effect on tearing strength of EPDM/HDPE/ZDA samples

Figura 12. Efectul EA asupra rezistenței la sfâșiere a probelor de EPDM/HDPE/ZDA

PFMs are used in the polymeric material in order to reduce the irradiation dose for crosslinking [15, 16]. They interact with the polymer and produces a network structure at a smaller irradiation dose because of their higher reactivity [15, 17]. This network structure is responsible for the improvement of physico-mechanical characteristics. The analysis of physical and mechanical characteristics of the samples without PFMs (Table 1 and Figures 3-5) and those with 3-12 phr TMPT and ZDA (Tables 2-3 and Figures 7-12) shows an increase of hardness by 1-4 °Sh A and elasticity by about 9-20% after the introduction of PFMs, as a consequence of increasing the degree of crosslinking of the mixture. 100% elastic modulus and tensile strength also showed increases compared to the situation in which PFMs were not used. All these changes were correlated with increasing irradiation dose. Figures 7-12 show how the elongation at break, residual elongation and tearing strength have changed depending on absorbed dose and polyfunctional monomer type. These physico-mechanical characteristics present significant changes depending on absorbed dose and/or PFMs concentrations. For all samples, elongation at break and residual elongation decreases with the increase of EB absorbed dose. This decrease that occurs with the increase of absorbed dose indicates that the

Monomerii polifuncționali sunt utilizați pentru a reduce doza de iradiere utilizată pentru procesul de reticulare [15, 16]. Aceștia interacționează cu polimerul, producând o structură de tip rețea la doze mici de iradiere datorită reactivității ridicate [15, 17]. Apariția acestei structuri de tip rețea este responsabilă pentru îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice. Din analiza caracteristicilor fizico-mecanice ale probelor fără monomer polifuncțional (Tabelul 1 și Figurile 3-5) și a celor cu 3-12 phr TMPT și ZDA (Tabelele 2-3 și Figurile 7-12), se observă o creștere de 1-4 °Sh A a durtății și cu aproximativ 9-20% a elasticității după introducerea monomerului polifuncțional, ca o consecință a creșterii gradului de reticulare a amestecului. Modulul 100% și rezistența la rupere au prezentat, de asemenea, creșteri față de situația în care nu s-au utilizat monomeri polifuncționali. Toate aceste modificări au fost corelate și cu creșterea dozei de iradiere. Figurile 7-12 arată felul în care s-au modificat alungirea la rupere, alungirea remanentă și rezistența la sfâșiere în funcție de doza absorbită și tipul monomerului polifuncțional. Aceste caracteristici fizico-mecanice prezintă modificări semnificative în funcție de doza absorbită și/sau concentrată de MPF. Pentru toate probele, alungirea la rupere și alungirea remanentă scad odată cu creșterea dozei de EA absorbite. Această scădere care apare odată cu creșterea dozei absorbite indică faptul că structura de

network structure of the crosslinked rubbers becomes tighter and less flexible, so that molecular movements are restricted. The elongation at break and residual elongation are affected by PFMs functionality. Thus, their values obtained by the characterization of mixtures in which bifunctional monomer was used are lower than those obtained in the case of using trifunctional monomer. Tearing strength shows a maximum point around 50 kGy, after that showing a slight decrease. The displacement of maximum point specific for mixtures without PFMs from about 10 kGy to smaller EB doses, indicate the PFMs efficiency in lowering the irradiation dose which is required for cross-linking.

CONCLUSIONS

By electron beam irradiation of EPDM/HDPE blends in the presence of polyfunctional monomers, new materials with improved physico-mechanical characteristics have been obtained as a result of crosslinking reactions. It was observed that the physico-mechanical properties undergo significant changes depending on the irradiation dose and/or polyfunctional monomer concentration. Introduction of polyfunctional monomers helps lower the optimal electron beam irradiation dose.

REFERENCES

1. Stelescu, M.D., Airinei, A., Homocianu, M., N., Timpu, D., Aflori, M., *Polymer Testing*, **2013**, 32, 2, 187–196.
2. Bhowmick, A.K., Vijayabaskar, V., *Rubb. Chem. Technol.*, **2006**, 79, 3, 402-428.
3. Stelescu, M.D., Gurau, D., Craciun, G., Manaila, E., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2013**, 13, 2, 111-124.
4. Stelescu, M.D., Manaila, E., *Proceedings of II International Leather Engineering Congress "Innovative Aspects for Leather Industry"*, Izmir, Turkey, May 12-13, **2011**, 311-316.
5. Jinhua, W., Yoshii, F., Makuuchi, K., *Radiat. Phys. Chem.*, **2001**, 60, 1-2, 139-142.
6. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 128, 4, 2325-2336.
7. Odian, G., Bernstein, B.S., *J. Polym. Sci. A*, **1964**, 2, 6, 2835–2848.
8. Chantara, T.R., Nasir, M., Baharin, A., Khairul, Z., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **2000**, 171, 4, 455–464.
9. Sharif, J., Aziz, S.H.S.A., Hasim, K., *Radiat. Phys. Chem.*, **2000**, 58, 2, 191-195.

rețea a cauciucului reticulat devine mai strânsă și mai puțin flexibilă, astfel încât mișcările moleculare sunt restricționate. Alungirea la rupere și alungirea remanentă sunt afectate de funcționalitatea monomerului polifuncțional. Astfel, valorile acestora obținute prin caracterizarea amestecurilor în care s-a utilizat monomer bifuncțional sunt mai scăzute decât cele obținute în cazul utilizării monomerului trifuncțional. Rezistența la sfâșiere prezintă un punct de maxim în jurul dozei de 50 kGy, după care prezintă o ușoară scădere. Deplasarea punctului de maxim specific amestecurilor fără MPF de la cca 10 Mrad la valori ale dozei ale EA mai mici, indică eficiența MPF în scăderea dozei de iradiere necesară reticularii.

CONCLUZII

Prin iradierea cu electroni accelerați a amestecurilor de EPDM/HDPE în prezența monomerilor polifuncționali, ca urmare a reacțiilor de reticulare, se obțin noi materiale cu caracteristici fizico-mecanice îmbunătățite. S-a observat că proprietățile fizico-mecanice au suferit modificări semnificative în funcție de doza de iradiere și/sau concentrația de monomer polifuncțional. Introducerea monomerilor polifuncționali ajută la scăderea dozei optime de iradiere cu electroni accelerați.

10. Tawney, P.O., Wenisch, W.J., van der Burg, S., Relyea, D.I., *J. Appl. Polym.*, **1964**, 8, 5, 2281-2298.
11. Alvarez-Grima, M.M., PhD Thesis - Novel Co-agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers, Printed by Print Partners Ipskamp, ISBN: 90-365-2456-3, Enschede, Netherlands, **2007**, 11-25.
12. Tuccio, A., *Rubber World*, **1994**, 209, 5, 34-37.
13. Stelescu, M.D., Manaila, E., Zuga, N., *Polym. J.*, **2011**, 43, 9, 792-800.
14. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G., Zuga, N., *Polym. Bull.*, **2012**, 68, 1, 263-285.
15. Yasin, T., Ahmed, S., Ahmed, M., Yoshii, F., *Radiat. Phys. Chem.*, **2005**, 73, 3, 155-158.
16. Ahmed, S., Ruimin, Z., *IAEA TECDOC-1062*, **1999**, 129-139.
17. Makuuchi, K., Hagiwara, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 965-976.