

THE INFLUENCE OF TMPT COAGENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE EPDM RUBBER CROSS-LINKED BY IRRADIATION

INFLUENȚA COAGENTULUI TMPT ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE ELASTOMERULUI EPDM RETICULAT PRIN IRADIERE

Elena MANAILA^{1*}, Maria Daniela STELESCU², Daniel IGHIGEANU¹, Gabriela CRACIUN¹, Daniela BERECHET²

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

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

THE INFLUENCE OF TMPT COAGENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF THE EPDM RUBBER CROSS-LINKED BY IRRADIATION

ABSTRACT. This paper presents the effect of the polyfunctional monomer trimethylolpropane trimethacrylate (TMPT) on the mechanical properties of the ethylene-propylene rubber (EPDM) cross-linked by electron beam and microwave processing. The control samples were obtained by cross-linking with benzoyl peroxide in a hydraulic press at 160°C. The results showed an improvement of mechanical properties for samples cross-linked by irradiation.

KEY WORDS: ethylene-propylene terpolymer rubber, cross-linking, electron beam, microwave, trimethylolpropane trimethacrylate.

INFLUENȚA COAGENTULUI TMPT ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE ELASTOMERULUI EPDM RETICULAT PRIN IRADIERE

REZUMAT. În această lucrare este prezentat efectul monomerului polifuncțional trimetil-propan-trimetacrilat (TMPT) asupra proprietăților mecanice ale elastomerului etilen-propilen-terpolimer (EPDM) reticulat prin iradiere cu electroni accelerăți (EB) și microunde (MW). Probele martor au fost obținute prin reticulare cu peroxid de benzoil la temperatură de 160°C într-o presă hidraulică. Rezultatele au arătat o îmbunătățire a proprietăților mecanice pentru probele reticulate prin iradiere.

CUVINTE CHEIE: cauciuc terpolimer etilenă-propilenă, reticulare, electroni accelerăți, microunde, trimetilpropan-trimetacrilat.

L'INFLUENCE DU COAGENT TMPT SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES D'ÉLASTOMÈRE EPDM RETICULÉ PAR IRRADIATION

RÉSUMÉ. Dans cet article on présente l'effet du monomère polyfonctionnel triméthylolpropane triméthacrylate (TMPT) sur les propriétés mécaniques d'élastomère éthylène-propylène-terpolymère (EPDM) réticulé par faisceau d'électrons et traité par micro-ondes. Les échantillons de contrôle ont été obtenus par réticulation avec du peroxyde de benzoyle dans une presse hydraulique à 160°C. Les résultats ont montré une amélioration des propriétés mécaniques pour les échantillons réticulés par irradiation.

MOTS CLÉS: caoutchouc terpolymère éthylène-propylène, réticulation, faisceau d'électrons, micro-ondes, triméthylolpropane triméthacrylate.

INTRODUCTION

Elastomers are materials used in a large range of industrial and household applications. A common physical-chemical treatment is curing (cross-linking), imparting mechanical and thermal stability to the rubber. Elastomers have low thermal conductivity values and therefore, require complex and high cost heating methods in classical vulcanization. In many cases, ionizing radiation (gamma and electron beam) processes as well as non-ionizing radiation (microwave) heating provide distinct advantages over conventional cross-linking of elastomers, in terms of product properties, process time saving, increased process yield and environmental compatibility.

INTRODUCERE

Elastomerii sunt materiale utilizate într-un număr mare de aplicații industriale și casnice. Unul dintre tratamentele fizico-chimice cel mai des utilizat este vulcanizarea (reticulare), ce conferă cauciucurilor stabilitate mecanică și termică. Elastomerii au coeficienți de conductivitate termică mici, prin urmare, încălzirea lor este dificilă și necesită procedee clasice complexe și costisitoare. În multe cazuri, procesele derulate cu ajutorul radiației ionizante (gamma sau electroni accelerăți) sau încălzirea cu ajutorul radiației neionizante (microunde), oferă avantaje distințe față de vulcanizarea convențională a elastomerilor în ce privește proprietățile finale, reducerea timpului de procesare, creșterea randamentului de proces și compatibilitatea cu mediul înconjurător.

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

The first patented process for rubber curing by means of ionizing radiation was developed by Dunlop Rubber Co. Ltd. in 1956. Since that year, application of ionizing radiation in the polymer field has been investigated by many researchers who have developed modern, environmentally friendly and fast techniques for polymer cross-linking and grafting [1, 2]. Due to the many advantages of such technologies, there are more than 800 electron accelerators for industrial applications worldwide, intended particularly for polymerization, cross-linking, grafting, etc. At industrial level, electron beam (EB) processing brings unique advantages such as energy saving and the ability to induce cross-linking at room temperature, but the required radiation doses are generally too high. Low irradiation doses are required for an efficient process and a high dose rate must be used to give large production capacities. Thus, for industrial scale processing, the problem of reducing the electrical energy consumption as well as the electron beam cost is especially important [3]. Many investigations have been undertaken to find out the effect of different polyfunctional monomers (coagents) on the physical properties of different rubber types cross-linked by electron beams [4-8]. Appropriate polyfunctional monomers in polymer matrix can be used to obtain desired cross-linking density at low irradiation doses. Also, a good radiation vulcanization of rubber mixtures can be obtained even at lower doses by additional use of microwaves (MW) energy to that of electron beam [9, 10]. MW processing of materials is a relatively new technology that provides new approaches to improve the physical properties of materials and to produce new materials and microstructures which cannot be achieved by other methods. The advantages of MW processing and MW systems can be summarized as follows: rapid energy transfer, volumetric and selective heating, very high heating rate, convenient and clean heating, fast switch on and off, clean environment, lack of combustion products, compact equipment.

Ethylene-propylene elastomers are among the most versatile, fast growing and interesting synthetic rubber polymers. Excellent resistance to heat, oxidation, ozone and weather aging are expected to provide continued value in demanding automotive, construction, and mechanical goods applications.

Primul brevet privind vulcanizarea cauciucului cu ajutorul radiațiilor ionizante a fost realizat de Dunlop Rubber Co. LTD în 1956. Începând cu acest an, utilizarea radiațiilor ionizante în domeniul polimerilor a fost studiată de mulți cercetători care au dezvoltat tehnici moderne, ecologice și rapide pentru grefarea și reticularea polimerilor [1, 2]. Datorită multitudinii de avantaje conferite de aceste tehnologii, în lume există mai mult de 800 de acceleratoare pentru aplicații industriale, în special pentru polimerizări, reticulări, grefări etc. La nivel industrial, procesarea cu fascicule de EA aduce avantaje unice cum ar fi reducerea consumului de energie și capacitatea de a induce procesul de reticulare la temperatura camerei, dar dozele de radiație necesare sunt în general prea mari. Pentru a avea un proces eficient sunt necesare doze scăzute de iradiere și un debit mare de radiație trebuie utilizat pentru a obține o producție ridicată. Astfel, pentru procesarea la nivel industrial, problema reducerii consumului de energie electrică, precum și a costului fasciculului de electroni accelerati în special, sunt foarte importante [3]. Au fost întreprinse multe investigații pentru a afla efectul diversilor monomeri polifuncționali (coagenți) asupra proprietăților fizico-mecanice ale diferitelor tipuri de cauciucuri reticulate în fascicule de electroni accelerati [4-8]. Utilizarea adecvată a monomerilor polifuncționali în matricea de polimer poate fi folosită pentru a obține densitatea de reticulare dorită la doze mici de iradiere. De asemenea, o bună vulcanizare cu radiații a amestecurilor de cauciuc poate fi obținută chiar și la doze mici prin utilizarea suplimentară a energiei microundelor alături de energia electronilor accelerati [9, 10]. Procesarea materialelor cu microunde este o tehnologie relativ nouă ce conferă noi abordări pentru îmbunătățirea proprietăților fizice ale materialelor și producerea de materiale și microstructuri ce nu pot fi obținute prin alte metode. Avantajele procesării cu microunde și ale utilizării sistemelor de microunde pot fi rezumate astfel: transfer rapid de energie, încălzire volumetrică și selectivă, viteza mare de încălzire, încălzire convenabilă și curată, pornire și oprire rapidă, prietenos mediului, lipsa produșilor de combustie, echipamente compacte.

Elastomerii etilenă-propilenă sunt dintre cei mai versatili, cu cea mai rapidă dezvoltare și interesanți polimeri sintetici. Excelenta rezistență la căldură, oxidare, ozon și îmbătrânire sunt avantaje care determină utilizarea lor în industria de automobile, construcții, și alte diverse aplicații mecanice.

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used in the study:

- EPDM rubber (Nordel 4760) (Mooney viscosity is 70 ML₁₊₄ at 120°C, 70% ethylene content, ENB 4.9 W_t %, density 0.88 g/cm³, 10% crystallinity degree);
- trimethylpropane-trimethacrylate Luvomaxx TMPT DL 75 (22% percentage of ash, pH 9.2, density 1.36 g/cm³, 75 ± 3% active ingredient);
- dibenzoyl peroxide Perkadox 14-40B-GB (1.60 g/cm³ density, 3.8% active oxygen content, 40% peroxide content, pH = 7).

Preparation of the Samples

Blends were prepared on an electrically heated laboratory roller mill. For preparation of EPDM with polyfunctional monomer TMPT, the blend constituents were added in the following sequence and amounts: 100 phr EPDM and 3 phr TMPT. Process variables: temperature 75 ± 5°C, friction 1:1:1, and total blending time 5 min. Plates required for physical-mechanical tests were obtained by pressing in a hydraulic press at 120 ± 5°C and 150 MPa. Dibenzoyl peroxide vulcanized control samples were prepared similarly to the experimental ones with the following specifications: 8 phr of dibenzoyl peroxide as vulcanizing agent was added and the blend vulcanization was achieved in a hydraulic press at 160°C; the best vulcanization time was measured by means of Monsanto Rheometer.

Experimental Installations and Sample Irradiation

EB and EB + MW exposure experiments were carried out with the experimental arrangement (Figure 1) consisting mainly of the following units: an electron linear accelerator of 6.23 MeV and 75 mA (ALIN-10), and an irradiation chamber. The ALIN-10 electron accelerator was built in Romania, at the 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 MeV; I_{EB} = 75 mA; P_{EB} = 164 W (f_{EB} = 100 Hz, t_{EB} = 3.5 s).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

În studiu s-au utilizat următoarele materiale:

- elastomer EPDM (Nordel 4760) (vâscozitatea Mooney 70 ML₁₊₄ la 120°C, conținut de etilenă 70%, ENB 4,9 W_t %, densitate 0,88 g/cm³, grad de cristalinitate 10%);
- trimetilpropan-trimetacrilat Luvomaxx TMPT DL (conținutul de cenușă 22%, pH 9,2, densitate 1,36 g/cm³, conține agent activ 75 ± 3%);
- peroxidul de benzoil Perkadox 14-40B-GB (densitate 1,60 g/cm³, conținutul de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%, pH = 7).

Pregătirea probelor

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț de laborator cu încălzire electrică. Pentru obținerea amestecurilor de cauciuc EPDM cu monomer polifuncțional TMPT, materialele componente au fost adăugate în următoarea ordine: 100 phr EPDM și 3 phr monomer polifuncțional TMPT. Parametrii procesului au fost: temperatură 75 ± 5°C, fricția 1:1:1, timpul total de amestecare 5 minute. Plăcile necesare pentru realizarea determinărilor fizico-mecanice s-au obținut cu ajutorul unei prese hidraulice la 120 ± 5°C și 150 MPa. Probele martor pentru vulcanizarea cu peroxid de benzoil au fost obținute în mod similar cu obținerea probelor pentru iradiere, cu următoarea diferență: s-au adăugat 8 phr peroxid de benzoil ca agent de vulcanizare și probele au fost vulcanizate într-o presă hidraulică la 160°C; timpul de vulcanizare a fost determinat cu ajutorul reometrului Monsanto.

Instalația experimentală și iradierea probelor

Iradierile cu EA și EA + MU au fost efectuate cu ajutorul unei instalații experimentale (Figura 1) compuse din următoarele: accelerator liniar de electroni de 6,23 MeV și 75 mA (ALIN-10) și o cameră de iradiere. ALIN-10 este un accelerator de electroni construit în România, la Institutul Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Laboratorul Acceleratorilor 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 MeV; I_{EA} = 75 mA; P_{EA} = 164 W (f_{EA} = 100 Hz, t_{EA} = 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 MW effects are related to SAR (Specific Absorption Rate, expressed in $W\ kg^{-1}$) which is equivalent to D^* and SA (Specific Absorption, expressed in $J\ kg^{-1}$) which is equivalent to D.

For EB and EB + MW treatments the rubber sheets were cut in rectangular shape of $0.1 \times 0.03\ m^2$ and covered with polyethylene foils to minimize oxidation. The layers of ten sandwiched sheets were irradiated in atmospheric conditions and at room temperature of $25^\circ C$.

Efectele EA sunt redate prin doza absorbită (D) exprimată în Gray sau $J\ kg^{-1}$ și debitul dozei absorbite (D^*) exprimate în $Gy\ s^{-1}$ sau $J\ kg^{-1}\ s^{-1}$.

Efectele MU sunt exprimate prin SAR (Specific Absorption Rate, măsurată în $W\ kg^{-1}$) care este echivalentul D^* și SA (Specific Absorption, măsurată în $J\ kg^{-1}$) care este echivalentul D.

Pentru a fi tratate cu EA sau EA+MU, probele de cauciuc au fost tăiate în foi de $0,1 \times 0,03\ m^2$ și acoperite cu folie de polietilenă pentru a minimiza procesele de oxidare. Straturi de câte zece probe au fost iradiate în condiții atmosferice normale și la temperatura camerei, $25^\circ C$.

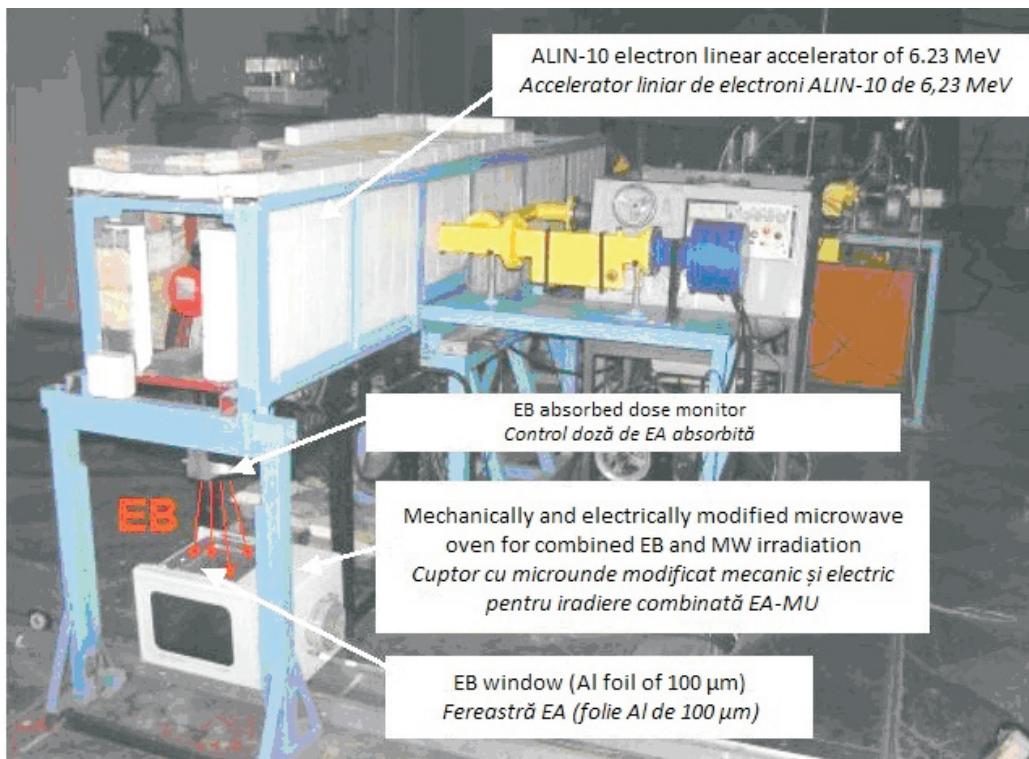


Figure 1. Photograph of the experimental installation with ALIN-10
Figura 1. Fotografia instalației experimentale ALIN-10

Laboratory Tests

Hardness of samples in terms of Shore A was measured according to ISO 7619-1/2004 using 6 mm thick samples. Elasticity was evaluated with a Schob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 46662/1986. The tensile testing of samples was carried out with the testing speed 460 mm/min at room temperature with a Schoppler strength tester machine.

Teste de laborator

Duritatea Shore A a probelor a fost măsurată conform ISO 7619-1/2004 utilizând plăci cu grosimea de 6 mm. Elasticitatea a fost evaluată cu un aparat de testare Schob utilizând epruvete cu grosimea de 6 mm, conform ISO 46662/1986. Încercarea la tractiune a probelor a fost efectuată cu viteza de testare de 460 mm/min la temperatura camerei cu un aparat

The tensile strength was measured on dumb-bell shaped specimen according to ISO 37/2005. Tear strength was performed according to SR EN 12771/2003 using angular test pieces (type II). All measurements were taken several times and the resulting values were averaged.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Polyfunctional monomers (chemical additives or coagents) are effective on modification of polymer material by cross-linking. These polyfunctional monomers are used in combination with radical cure systems such as organic peroxides and electron beam irradiation. Polyfunctional monomers can participate in a number of radical reaction mechanisms, including grafting and radical addition and can be grouped according to their influence on cure kinetics and ultimate physical-mechanical properties. Type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase both the rate and state of cure (acrylate, methacrylate, or maleimide functionality). Type II polyfunctional monomers are based on allyl reactive sites and increase the state of cure only. Monomeric forms include allyl-containing cyanurates, isocyanurates and phthalates. In our study we used TMPT (trimethylopropane trimethacrylate) which is a type I coagent [11].

Table 1 presents characteristics of the mixtures cross-linked with dibenzoyl peroxide. These, along with non-irradiated and non-cross-linked samples are considered control samples for mixtures cross-linked by irradiation with EB or EB and microwave.

Schoppler de testare a rezistenței. Rezistența la rupere a fost măsurată utilizând epruvete în formă de halteră conform ISO 37/2005. Rezistența la sfâșiere a fost efectuată conform SR EN 12771/2003 utilizând epruvete unghiulare (tip II). Toate măsurările au fost efectuate de mai multe ori și s-a făcut media valorilor rezultate.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Monomerii polifuncționali (denumiți coagenți sau aditivi) sunt eficienți în modificarea unui material polimeric prin reticulare. Acești monomeri polifuncționali sunt utilizați în combinație cu sisteme radicalice, cum ar fi peroxyzi organici sau iradierea cu electroni accelerări. Monomerii polifuncționali pot participa în reacțiile radicalice, cum ar fi grefarea și adiția radicalică și pot fi clasificați în funcție de influența lor asupra cineticii de reacție și proprietăților fizico-mecanice. Monomerii polifuncționali de Tip I sunt puternic reactivi și determină atât creșterea vitezei de reticulare, cât și gradul de reticulare (prezentă funcționalitate de tip acrilat, metacrilat sau maleimide). Monomerii polifuncționali de Tip II au la bază poziții reactive de tip alil (cianurați, izocianurați și ftalați) care cresc doar gradul de reticulare. În studiu nostru am utilizat TMPT (trimetil-propan-trimetacrilat), care este un coagent de Tip I [11].

În Tabelul 1 sunt prezentate caracteristicile reologice și mecanice ale probei de EPDM/TMPT vulcanizată în prezența peroxidelor de benzoil. Aceasta, împreună cu proba neiradiată este considerată proba martor față de probele vulcanizate cu EA și EA + MU.

Table 1: Characteristics of EPDM mixtures cross-linked with dibenzoyl peroxide
 Tabelul 1: Caracteristicile amestecurilor de EPDM reticulate cu peroxid de benzoil

Rheologic characteristics <i>Caracteristici reologice</i>	EPDM+TMPT+ dibenzoyl peroxide <i>EPDM+TMPT+ peroxid de benzoil</i>
T90 (minutes)	23'30"
M min (dNm)	1
M max (dNm)	46.8
Δ M (dNm)	31.6
M90 (dNm)	42.64
T90 (minutes)	6'45"
Physical-mechanical characteristics <i>Caracteristici fizico-mecanice</i>	
Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>	64
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	60
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistență la rupere, N/mm²</i>	2.1
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	127
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i>	5
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i>	13.5

The EB and EB + MW irradiation methods applied to the EPDM rubber are based on our researches reported in [12-16], that demonstrated an important reduction of EB absorbed dose by MW additional use to EB energy.

The mechanical properties of samples are summarized in Figures 2-9.

Metodele de iradiere cu EA și EA + MU a probelor de elastomer EPDM au la bază studiile noastre efectuate anterior [12-16], care au demonstrat o reducere semnificativă a dozei de EA prin utilizarea adițională a energiei MU la cea a EA.

Proprietățile mecanice ale probelor supuse acestor tratamente sunt sintetizate în Figurile 2-9.

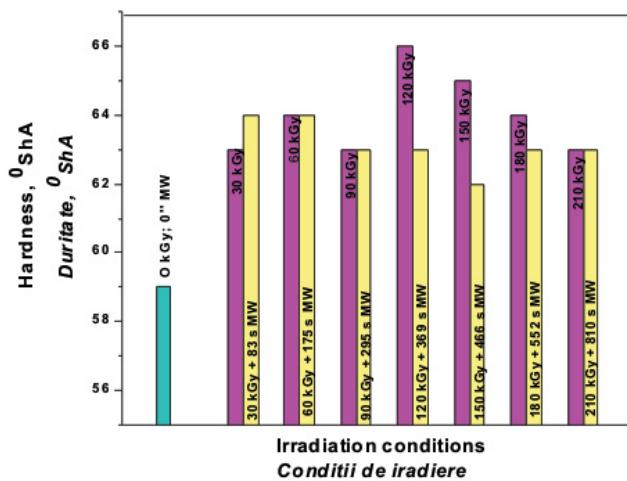


Figure 2. The EB and EB + MW effects on the hardness of the EPDM samples (EB: 6.23 MeV; D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 2. Efectul EA și EA + MU asupra durității pentru probele de EPDM (EA: 6,23 MeV; D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

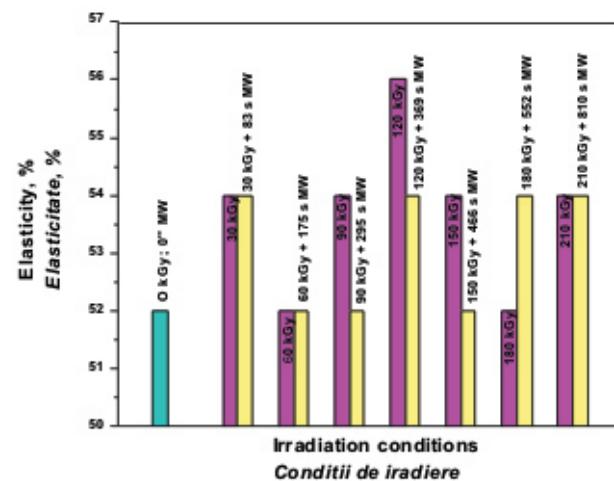


Figure 3. The EB and EB + MW effects on the elasticity of the EPDM samples (EB: 6.23 MeV; D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 3. Efectul EA și EA + MU asupra elasticității pentru probele de EPDM (EA: 6,23 MeV; D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

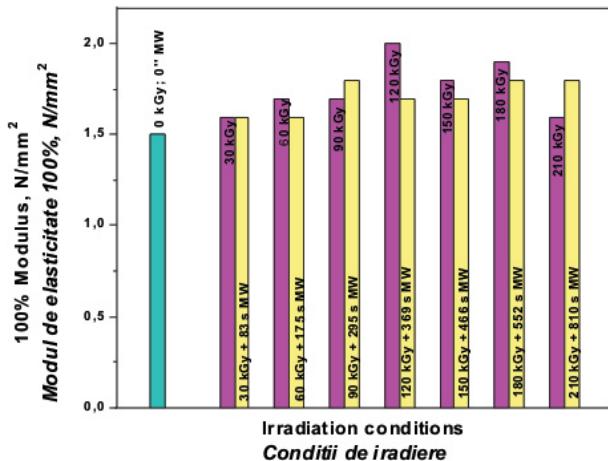


Figure 4. The EB and EB + MW effects on the 100% modulus of the EPDM samples (EB: 6.23 MeV; D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 4. Efectul EA și EA + MU asupra modulului de elasticitate 100% pentru probele de EPDM (EA: 6,23 MeV; D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

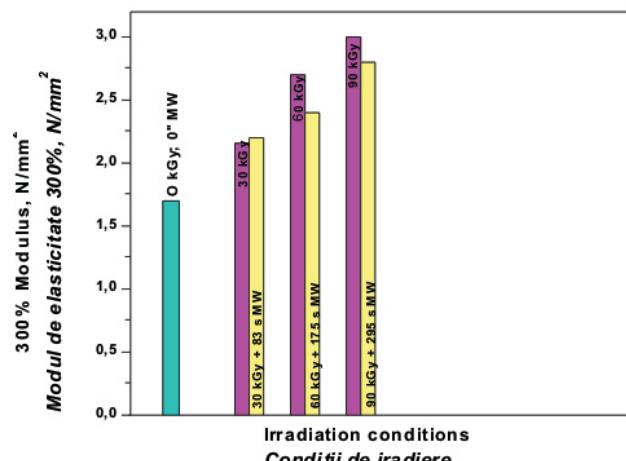


Figure 5. The EB and EB + MW effects on the 300% modulus of the EPDM samples (EB: 6.23 MeV; D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 5. Efectul EA și EA + MU asupra modulului de elasticitate 300% pentru probele de EPDM (EA: 6,23 MeV; D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

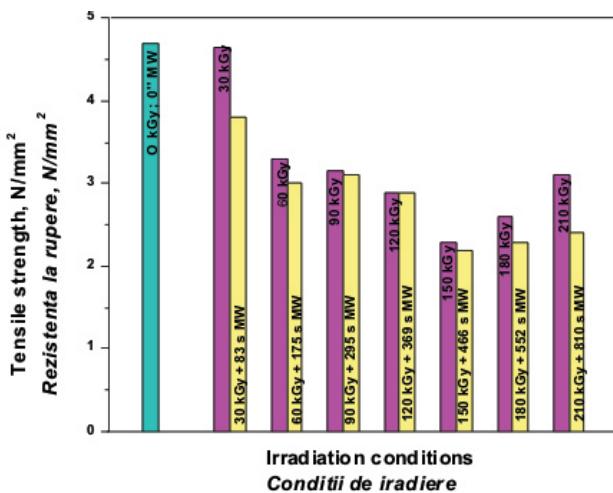


Figure 6. The EB and EB + MW effects on the tensile strength of the EPDM samples
 (EB: 6.23 MeV; D^* = 4.2 kGy/min;
 MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 6. Efectul EA și EA + MU asupra rezistenței la rupere pentru probele de EPDM
 (EA: 6,23 MeV; D^* = 4,2 kGy/min;
 MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

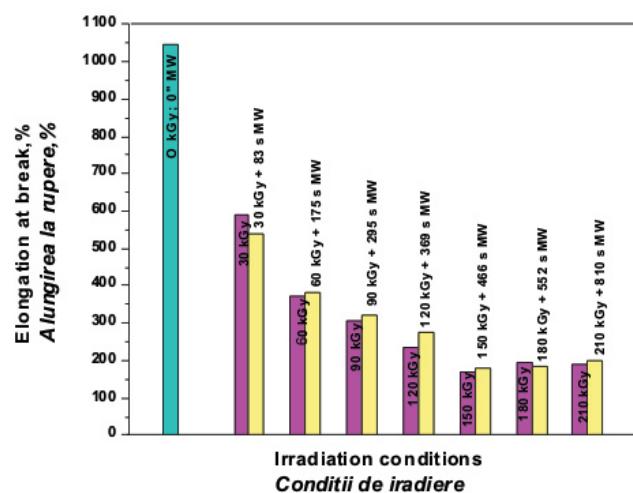


Figure 7. The EB and EB + MW effects on the elongation at break of the EPDM samples
 (EB: 6.23 MeV; D^* = 4.2 kGy/min;
 MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 7. Efectul EA și EA + MU asupra alungirii la rupere pentru probele de EPDM
 (EA: 6,23 MeV; D^* = 4,2 kGy/min;
 MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

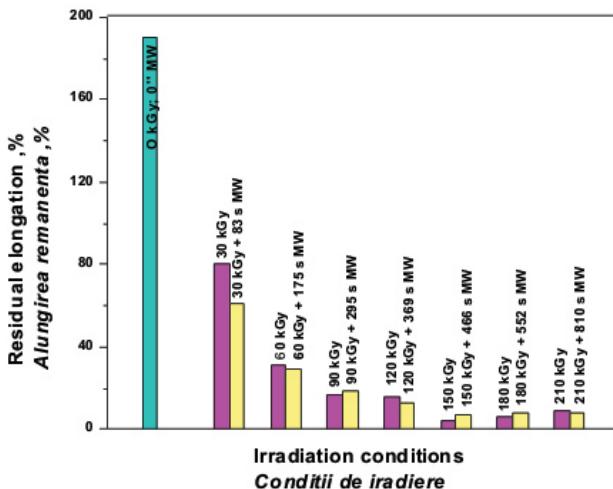


Figure 8. The EB and EB + MW effects on the residual elongation of the EPDM samples
 (EB: 6.23 MeV; D^* = 4.2 kGy/min;
 MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 8. Efectul EA și EA + MU asupra alungirii remanente pentru probele de EPDM
 (EA: 6,23 MeV; D^* = 4,2 kGy/min;
 MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

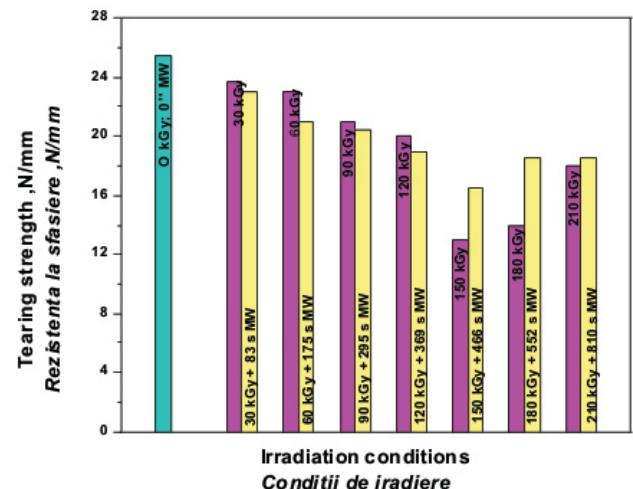


Figure 9. The EB and EB + MW effects on the tear strength of the EPDM samples
 (EB: 6.23 MeV; D^* = 4.2 kGy/min;
 MW: 2.45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Figura 9. Efectul EA și EA + MU asupra rezistenței la sfâșiere pentru probele de EPDM
 (EA: 6,23 MeV; D^* = 4,2 kGy/min;
 MU: 2,45 GHz; SAR = 2 kW/kg)

Analyzing the mechanical characteristics obtained from the EB and EB + MW cross-linked samples compared with those cross-linked with peroxide, it can be observed that:

- The hardness (Figure 2) increases with 7°ShA by EB irradiation at a dose of 120 kGy and with 5°ShA by EB + MW irradiation at 30 kGy + 83 s and 60 kGy + 176 s. For the other treatments, hardness changes insignificantly - with 1-2°ShA; also, there is no significant difference between the EB and EB + MW crosslinking. Analyzing the irradiated samples (with EB or EB + MW) and the control sample crosslinked with peroxide (see Table 1), it can be noticed that there are no significant differences. The hardness increase in samples crosslinked by irradiation or by curing with peroxide compared with non-crosslinked sample is due to the reinforcing effect that occurs as a result of the formation of crosslinking bridges.

- The elasticity (Figure 3) does not change significantly by irradiation with EB or EB + MW (an increase of only 2%). There is a growth of elasticity with maximum 1% for EB + MW compared with EB only, for the treatment of 30 kGy + 88 s. The same increase in elasticity was observed in the case of the sample cross-linked with peroxide.

- The 100% module (Figure 4) and 300% module (Figure 5) increase by irradiation, but the obtained values are small because the material is uncharged. There are small differences between values obtained by peroxide, EB and EB + MW cross-linking. Considering the fact that the module is a measure of the cross-linking degree, the obtained values show that by means of samples irradiation the cross-linking degree increases [16].

- Tensile strength (Figure 6), elongation at break (Figure 7), residual elongation (Figure 8) and tear strength (Figure 9) decrease with the irradiation dose increasing for both EB and EB + MW irradiation (compared with non-irradiated control sample), but the characteristics from cross-linking by irradiation are better compared with cross-linking with peroxide. For all these mechanical features the best results are obtained for a dose of 150 kGy (crosslinking with EB) and 150 kGy + 466 s (crosslinking with EB + MW).

Following the obtained results it can be stated that a dose of maximum 150 kGy + 466 s. leads to a good crosslinking degree, for which there is a return to its original shape after a very good stretching (29%).

Analizând rezultatele caracteristicilor mecanice obținute pentru probele reticulate cu EA și EA + MU prin comparație cu probele reticulate cu peroxid, se poate observa:

- Duritatea (Figura 2) crește prin iradiere cu 7°ShA prin iradierea cu EA la doza de 120 kGy și cu 5°ShA prin iradierea cu EA + MU la 30 kGy + 83 s și 60 kGy + 176 s. Pentru celelalte tratamente duritatea se modifică nesemnificativ – cu 1-2°ShA; de asemenea, nu există diferențe mari între reticularea cu EA și cea cu EA + MU. Analizând probele iradiate cu proba martor reticulată cu peroxid (vezi Tabelul 1) se observă că nu există diferențe semnificative. Creșterea durătății probelor reticulate prin iradiere sau prin vulcanizare cu peroxid față de proba nereticulată este datorată efectului de ranforzare care apare prin reticulare ca urmare a formării punctilor de reticulare.

- Elasticitatea (Figura 3) nu se modifică semnificativ prin iradiere cu EA sau cu EA + MU (o creștere de doar 2%). Există o creștere a elasticității cu maxim 1% pentru EA + MU față de EA, pentru tratamentul 30 kGy + 88 s. Aceeași creștere a elasticității s-a observat și în cazul amestecului reticulat cu peroxid.

- Modulul 100% (Figura 4) și modulul 300% (Figura 5) cresc prin iradiere, însă valorile obținute sunt mici deoarece materialul este neșarjet; există diferențe mici între valorile obținute prin reticularea cu peroxid, cea cu EA și cea cu EA + MU; având în vedere faptul că modulul este o măsură a gradului de reticulare, valorile obținute indică faptul că prin iradierea probelor arată creșterea gradului de reticulare, deci reticularea probelor [16].

- Rezistența la rupere (Figura 6), alungirea la rupere (Figura 7), alungirea remanentă (Figura 8) și rezistența la sfâșiere (Figura 9) scad la creșterea dozei de iradiere atât pentru iradierea cu EA, cât și pentru iradierea cu EA + MU (față de proba martor – neiradiată), însă la reticularea prin iradiere caracteristicile sunt mai bune față de cea cu ajutorul peroxidului. Pentru toate acestea caracteristici mecanice cele mai bune rezultate se obțin pentru o doză de 150 kGy (reticularea cu EA) și pentru 150 kGy + 466 s. MU (reticularea EA + MU).

În urma rezultatelor obținute se poate afirma că o doză de max. 150 kGy + 466 s. MU conduce la un grad bun de reticulare, la care avem o revenire foarte bună la forma inițială după alungire (29%).

CONCLUSIONS

Comparing mechanical parameters of the samples obtained by EB and EB + MW cross-linking with samples cross-linked with dibenzoyl peroxide, it is easy to observe that efficiency is higher for the former. Improvement in tensile strength, elongation at break, residual elongation and tearing strength is considerable for both EB irradiation (at 150k Gy) and for EB + MW irradiation (at 150 kGy + 466 s.).

Cross-linking by EB and EB + MW also shows a series of advantages, such as: reduced cross-linking time, no polymer degradation due to high temperature (as in the classic peroxide curing) because EB and EB + MW cross-linking is performed at room temperature, the process is very fast and it can be controlled precisely.

CONCLUZII

Prin compararea parametrilor mecanici obținuți pentru probele reticulate cu EA și EA + MU, cu parametrii obținuți pentru probele reticulate în prezență de peroxid de benzoil, este ușor de observat că, în primul caz, eficiența este mai mare. Îmbunătățirea parametrilor rezistență la rupere, alungire la rupere, alungire remanentă și rezistență la sfâșiere este considerabilă atât pentru iradierea cu EA (la doza de 150 kGy), cât și pentru EA + MU (la doza de 150 kGy + 466 s. MU).

Vulcanizarea cu EA și EA + MU prezintă, de asemenea, o serie de avantaje, cum ar fi: reducerea timpului de vulcanizare, lipsa degradării elastomerului datorită temperaturii ridicate (față de vulcanizarea clasică în prezență de peroxid), deoarece atât iradierea cu EA, cât și cea cu EA + MU se desfășoară la temperatura camerei, procesul este foarte rapid și poate fi controlat cu precizie.

REFERENCES

1. Makuuchi, K., Yoshii, F., Gunewardena, J. A., *Rad. Phys. Chem.*, **1995**, 46, 46, 979-982.
2. Holl, P., *Rad. Phys. Chem.*, **1995**, 46, 46, 953-958.
3. MGM Rubber Company-Research and Development, Electron Beam Radiation Technology for Curing, **2007**, <http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm>.
4. Yunshu, X., Yoshii, F., Makuuchi, K., *J. Macromol. Sci. (Pure Appl. Chem.)*, **1995**, A32, 10, 1801-1808.
5. Majumder, P. S., Bhowmick, A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 323-327.
6. Jinhua, W., Yoshii, F., Makuuchi, K., *Rad. Phys. Chem.*, **2001**, 60, 1-2, 139-142.
7. Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii, F., Makuuchi, K., *React. Funct. Polym.*, **2002**, 53, 173-181.
8. Han, H.D., Shin, S.H., Petrov, S., *Rad. Phys. Chem.*, **2004**, 69, 239-243.
9. Martin, D., Ighigeanu, D., Mateescu, E., Craciun, G., Ighigeanu, A., *Rad. Phys. Chem.*, **2002**, 65, 1, 63-65.
10. Martin, D., Jianu, A., Ighigeanu, D., *IEEE T. Microw. Theory*, **2001**, 49, 3, 542-544.
11. Henning, S.K., Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers, *Wire Cable Technol. Int.*, **2008**, XXXVI, 3.
12. Zuga, M.D., Miu, L., Crudu, M., Bratulescu, V., Iovu, H., Manaila, E., *Adv. Mat. Res.*, **2007**, 23, 333-336.
13. Zuga, M.D., Iovu, H., Trandafir, V., Manaila, E., Martin, D., Stelescu, M.M., *J. Optoelectron. Adv. M.*, **2007**, 9, 11, 3325-3329.
14. Stelescu, M.D., Niculescu-Aron, I.G., Manaila, E., *Materiale plastice*, **2009**, 46, 1, 48-52.
15. Manaila, E., Stelescu, M.D., *Revista de Pielarie-Incalzaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 1, 43-52.
16. Stelescu, M.D., *Revista de Pielarie-Incalzaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2010**, 10, 3, 43-52.