

THE INFLUENCE OF TMPT COAGENT ON THE CROSS-LINK DENSITY OF THE EPDM RUBBER VULCANIZED BY IRRADIATION

INFLUENȚA COAGENTULUI TMPT ASUPRA DENSITĂȚII DE RETICULARE A ELASTOMERULUI EPDM RETICULAT PRIN IRADIERE

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 INFLUENCE OF TMPT COAGENT ON THE CROSS-LINK DENSITY OF THE EPDM RUBBER VULCANIZED BY IRRADIATION

ABSTRACT. This paper presents the effect of the polyfunctional monomer trimethylpropane trimethacrylate (TMPT) on the cross-link density and gel fraction of the ethylene-propylene rubber (EPDM) cross-linked by electron beam (EB) processing. Dependence of gel fraction and crosslink density on irradiation dose was determined from a dose range of 12.5 kGy to 50 kGy.

KEYWORDS: ethylene-propylene terpolymer rubber, cross-linking, electron beam, microwave, trimethylpropane trimethacrylate.

INFLUENȚA COAGENTULUI TMPT ASUPRA DENSITĂȚII DE RETICULARE A ELASTOMERULUI EPDM RETICULAT PRIN IRADIERE

REZUMAT. În această lucrare este prezentat efectul monomerului polifuncțional trimetil-propan-trimetacrilat (TMPT) asupra densității de reticulare și fracției de gel ale cauciucului etilen-propilen-terpolimer (EPDM) reticulat prin iradiere cu electroni accelerați (EA). Dependența fracției de gel și a densității de reticulare de doza de iradiere a fost determinată pentru doze cuprinse între 12,5 și 50 kGy.

CUVINTE CHEIE: cauciuc etilen-propilen-terpolimer, reticulare, electroni accelerați, microunde, trimetilpropan-trimetacrilat.

L'INFLUENCE DU CO-AGENT TMPT SUR LA DENSITÉ DE RÉTICULATION DES ÉLASTOMÈRES EPDM RÉTICULÉS PAR IRRADIATION

RÉSUMÉ. Cet article présente l'effet de monomère triméthyl-propane-triméthacrylate multifonctionnel (TMPT) sur la densité de réticulation et la fraction de gel d'élastomère éthylène-propylène-terpolymère (EPDM) réticulé par irradiation par faisceau d'électrons. La dépendance de la fraction de gel et la densité de réticulation sur la dose d'irradiation a été déterminée pour des doses comprises entre 12,5 et 50 kGy.

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

INTRODUCTION

Elastomers are materials used in a large range of industrial and household applications. A common physical-chemical treatment is the 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 provide distinct advantages over conventional cross-linking of elastomers, in terms of product properties, process time saving, increased process yield and environmental compatibility [1]. Due to the many advantages of such technologies, there are more than 800 electron accelerators worldwide for industrial applications, intended particularly for polymerization, cross-linking, grafting, etc. [2, 3]. At

INTRODUCERE

Elastomerii sunt materiale utilizate într-un număr mare de aplicații industriale și casnice. Unul dintre cel mai des utilizate tratamente fizico-chimice este vulcanizarea (reticularea), ce conferă cauciucurilor stabilitate mecanică și termică. Elastomerii au coeficienți mici de conductivitate termică necesitând, prin urmare, metode complexe și costisitoare de încălzire în procesul de vulcanizare. În multe cazuri, procesele derulate cu ajutorul radiației ionizante (gamma sau electroni accelerați), oferă avantaje distincte față de vulcanizarea convențională a elastomerilor în ce privește proprietățile finale, reducerea timpului de procesare, creșterea randamentului de proces și compatibilitatea cu mediul înconjurător [1]. Datorită multitudinii de avantaje conferite de aceste tehnologii, în lume există mai mult de 800 de acceleratoare pentru aplicații industriale, în special pentru polimerizări,

* 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

industrial level, electron beam (EB) processing brings particularly unique advantages such as energy saving and capabilities inducing cross-linking at room temperature, but the required radiation doses are generally too high. Low irradiation doses are required for process efficiency 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 [4]. 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 [5-9]. Appropriate polyfunctional monomers in polymer matrix can be used to obtain desired cross-linking density at low irradiation doses.

Reported papers suggest that appropriate polyfunctional monomers (co-agents) in polymer matrix [2, 10, 11] could be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses. Co-agents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [12].

Ethylene-propylene diene elastomers are among the most versatile, fastest growing and interesting synthetic rubber polymers. They are obtained by copolymerization of ethylene and propylene in the presence of an unsaturated diene. The saturated polymer backbone results in excellent resistance to heat, oxidation, ageing, ozone, polar solvents or microbial attack [13-15]. Such characteristics ensure a broad range of applications for EPDM, as for automotive profiles, electrical insulation parts, footwear, wires, cables, hoses, sealing rings, sporting goods [16-22]. The most frequently used diene termonomers are mainly ethylidene norbornene and dicyclopentadiene.

This paper presents the effect of the polyfunctional monomer trimethylpropane trimethacrylate (TMPT) on the cross-link density and gel fraction of the ethylene-propylene rubber (EPDM) cross-linked by electron beam (EB) processing. Dependence of gel fraction and crosslink density on irradiation dose was determined for a dose range of 12.5 kGy to 50 kGy.

reticulări, grefări etc. [2, 3]. La nivel industrial, procesarea cu fascicule de electroni accelerați (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, dar pentru a avea o productivitate ridicată sunt necesare debite mari ale dozei de iradiere. Astfel, pentru procesarea la nivel industrial, aspectele legate de reducerea consumului de energie electrică și, în special, a costului fascicului de electroni accelerați sunt foarte importante [4]. S-au întreprins multe investigații pentru a afla efectul diverșilor monomeri polifuncționali (co-agenți) asupra proprietăților fizice ale diferitelor tipuri de cauciucuri reticulate cu fascicule de EA [5-9]. Pentru a obține densitatea de reticulare dorită la doze mici de iradiere se pot utiliza monomeri polifuncționali adecvați în matricea de polimer.

O serie de lucrări sugerează faptul că utilizarea monomerilor polifuncționali (co-agenți) în matricea polimerică [2, 10, 11] poate determina obținerea de proprietăți fizice dorite la doze reduse de iradiere. Co-agenții sunt molecule organice multifuncționale extrem de reactive în reacțiile radicalice [12].

Elastomerii etilenă-propilenă-dienă sunt unii dintre cei mai versatili și interesanți polimeri sintetici, având cea mai rapidă dezvoltare. Aceștia sunt obținuți prin copolimerizarea etilenei și propilenei în prezența unei diene nesaturate. Deoarece au o catenă polimerică saturată, prezintă o excelentă rezistență la căldură, oxidare, ozon, îmbătrânire, solvenți polari sau atac microbial [13-15]. Asemenea caracteristici asigură o gamă largă de aplicații pentru EPDM, cum ar fi pentru profiluri auto, piese pentru izolare electrică, fire, cabluri, furtunuri, inele de etanșare, materiale sportive etc. [16-22]. Cel mai frecvent utilizați termonomeri de tip dienă sunt etildiena norbornenă și dicyclopentadiena.

În această lucrare este prezentat efectul monomerului polifuncțional trimetil-propan-trimetacrilat (TMPT) asupra densității de reticulare și fracției de gel ale elastomerului etilen-propilen-terpolimer (EPDM) reticulat prin iradiere cu electroni accelerați (EA). Dependența fracției de gel și a densității de reticulare de doza de iradiere a fost determinată pentru doze cuprinse între 12,5 și 50 kGy.

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).

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 (EPDM/TMPT-3 samples) or 9 phr TMPT (for EPDM/TMPT - 9 samples). Process variables: temperature 60-80°C, friction 1:1.1, and total blending time 7 min.

Experimental Installations and Sample Irradiation

EB exposure experiments were carried out with the experimental arrangement 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). 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. For EB treatments the rubber sheets were cut in rectangular shape of 0.1 x 0.03 m² 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°C.

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%).

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 sau 9 phr monomer polifuncțional TMPT (pentru EPDM/TMPT - 3 și respectiv EPDM/TMPT - 9). Parametrii procesului au fost: temperatura 60-80°C, fricția 1:1:1, timpul total de amestecare 7 minute.

Instalația experimentală și iradierea probelor

Iradierile cu EA au fost efectuate cu ajutorul unei instalații experimentale compuse din 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 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: $E_{EA} = 6,23$ MeV; $I_{EA} = 75$ mA; $P_{EA} = 164$ W ($f_{EA} = 100$ Hz, $t_{EA} = 3,5$ s). Efectele EA sunt rediate 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. Pentru a fi tratate cu EA, probele de cauciuc au fost tăiate în foi de 0,1 x 0,03 m² 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, de 25°C.

Sol-gel and Cross-linking Density Analysis

The sol-gel analysis was performed on cross-linked EPDM/TMPT rubber samples to determine the mass fraction of insoluble EPDM (the network material resulting from network-forming cross-linking process) samples (gel fraction). The samples (1.0 x 1.0 cm, with known mass) were swollen in toluene and extracted after 24 h in order to remove any scissioned fragments and unreacted materials. The networks were then air dried for 6 days and reweighed. The gel fraction was calculated as:

$$\frac{\text{Gel - fraction}}{\text{Frația de gel}} = \frac{W_3}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

where W_3 and W_1 are the weight of the dried sample after extraction (sample dried and weighed to constant mass) and the weight of the sample before extraction, respectively [23]. The results reported were the average of five specimens.

The number of moles of cross-linked basic units per weight unit of the cross-linked polymer is called cross-link density. The cross-linking density of the samples was determined on the basis of equilibrium solvent-swelling measurements (in toluene at 23-25°C) by application of the well-known modified Flory-Rehner equation for tetra functional networks. The samples (2 mm thick) were initially weighed (W_1) and immersed in toluene for 24 h. The swollen samples were removed and cautiously dried to remove excess solvent before being weighed (W_2) and, during this operation, the samples were covered to avoid toluene evaporation during weighing. Traces of solvent and other small molecules were then eliminated by air drying for 6 days. Finally, the samples were weighed for the last time (W_3), and volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling v_{2m} were determined from swelling ratio G , and calculated as follows:

$$v_{2m} = \frac{1}{1 + G} \quad (2)$$

where:

unde:

$$G = \frac{W_2 - W_3}{W_3} \times \frac{\rho_r}{\rho_s} \quad (3)$$

Determinarea fracției de gel și a densității de reticulare

Analiza sol-gel a fost efectuată pe probele de EPDM/TMPT reticulate cu scopul de a determina fracția de masă insolubilă de cauciuc (material reticulat ce rezultă prin formarea rețelei de reticulare prin procesul de vulcanizare) din probe (denumită și fracție de gel). Probe de dimensiuni 1 x 1 cm (cu masă cunoscută) au fost imersate (și astfel gonflate) în solvent (toluen) timp de 24 h, cu scopul de a îndepărta atât fragmentele scindate, cât și materialul nereacționat. Probele au fost apoi uscate la aer timp de 6 zile și recântărite. Frația de gel a fost calculată astfel:

unde W_3 reprezintă greutatea probei după extracție în solvent (proba uscată și cântărită până la masă constantă), iar W_1 reprezintă greutatea inițială a probei (înainte de extracție) [23]. Rezultatele raportate sunt media a cinci determinări.

Numărul de moli al unităților reticulate per unitatea de greutate a polimerului reticulat este numit densitate de reticulare. Densitatea de reticulare a probelor a fost determinată pe baza măsurătorilor gradului de gonflare în solvent (toluen) la 23-25°C, prin aplicarea binecunoscutei ecuații modificate Flory-Rehner pentru rețele tetra-funcționale. Probele (2 mm grosime) au fost inițial cântărite (W_1) și imersate în solvent (toluen) timp de 24 h. Probele gonflate au fost scoase și șterse cu grijă pentru a îndepărta solventul în exces și cântărite din nou (W_2); în timpul acestei operații, probele au fost acoperite pentru a evita evaporarea toluenului în timpul cântăririi. Urmele de solvent au fost eliminate prin uscarea la aer timp de 6 zile și încă 3 ore în etuvă la 80°C. După această operație, probele au fost cântărite pentru ultima oară (W_3) și fracțiunile de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru v_{2m} au fost determinate plecând de la gradul de gonflare G , după cum urmează:

ρ_r and ρ_s are the densities of elastomer samples and solvent, respectively.

The cross-link densities of samples, ν , were determined from measurements in a solvent, using the Flory–Rehner relationship, given by:

$$\nu = -\frac{\ln(1 - v_{2m}) + v_{2m} + \chi_{12} v_{2m}^2}{V_1 \left(v_{2m}^{1/3} - \frac{2}{\Phi} v_{2m} \right)} \quad (4)$$

where $V_1 = 106.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ is the molar volume of solvent (toluene), v_{2m} is the volume fraction of polymer in the sample at equilibrium swelling, $\Phi = 4$ is the cross-link functionality and $\chi_{12} = 0.49$ is the EPDM-toluene interaction parameter [24-26].

RESULTS AND DISCUSSIONS

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 polymer: one is the unsaturation of polyfunctional monomers and the other is the solubility of polyfunctional monomers in polymer [27]. The polyfunctional monomers can participate in a number of radical reaction mechanisms, including grafting and radical addition. These polyfunctional monomers can be grouped, according to their influence on cure kinetics and ultimate physical-mechanical properties, as follows: type I polyfunctional monomers are highly reactive and increase both the rate and state of cure (acrylate, methacrylate, or maleimide functionality), and type II polyfunctional monomers are based on allyl reactive sites and increase the state of cure only. In our study we used TMPT – trimethylolpropane-trimethacrylate as polyfunctional monomer (type I and functionality 3).

The results presented in Table 1 and Figures 1 and 2 show that, as the TMPT quantity and EB dose increases, there is a decrease of swelling ratio G (toluene soluble polymer quantity) and a slight increase of gel fraction, volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling (v_{2m}) and cross-link density (ν). From these results it is observed that the addition of TMPT increases cross-link density when

ρ_r și ρ_s reprezintă densitatea elastomerului, respectiv a solventului.

Densitatea de reticulare, ν , s-a determinat în urma măsurării în solvent, pe baza relației Flory-Rehner:

unde $V_1 = 106,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ este volumul molar al solventului (toluen), v_{2m} este volumul fracției polimerului din proba gonflată la echilibru, $\Phi = 4$ reprezintă funcționalitatea reticulării, iar χ_{12} este parametrul interacțiunii polimer-solvent (0,49 pentru EPDM-toluen) [24-26].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Monomerii polifuncționali sunt eficienți în modificarea materialelor polimerice prin reticulare. În general, există doi factori care influențează funcționalitatea monomerilor polifuncționali: unul dintre factori se referă la nesaturarea monomerului polifuncțional, iar celălalt la solubilitatea acestor monomeri polifuncționali în polimer [27]. Monomerii polifuncționali participă la reacții prin mecanisme radicalice, cum ar fi grefarea și adiția radicalică. Ei pot fi clasificați în funcție de influența lor asupra cineticii de reticulare, dar și de proprietățile fizice-mecanice, astfel: monomeri polifuncționali de tip I, care sunt foarte reactivi și determină atât creșterea vitezei, cât și a gradului de reticulare (acrilat, metacrilat sau maleimide funcționale) și monomeri polifuncționali de tip II care sunt pe bază de grupări alilice reactive, aceștia crescând doar gradul de reticulare. În studiul nostru am utilizat TMPT - trimetilolpropan-trimetacrilat ca monomer polifuncțional de tip I și funcționalitate 3.

Rezultatele prezentate în Tabelul 1 și Figurile 1 și 2 arată că, pe măsură ce doza de iradiere (EA) și concentrația de TMPT cresc, se observă o scădere a gradului de gonflare G (cantitatea de polimer solubil în toluen) și o creștere ușoară a fracției de gel, a fracțiunilor în volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru (v_{2m}) și a densității de reticulare (ν). Din rezultatele obținute se observă că adăugarea de

compared with the control samples (EPDM 0). The highest values were obtained for the blend with 9 phr TMPT. This polyfunctional monomer contains double bonds and the cross-link density of the network will increase with the increase of the co-agent concentration [28]. This is due to the formation of a three-dimensional network structure.

TMPT crește densitatea de reticulare comparativ cu proba martor (EPDM 0). Cele mai mari valori s-au obținut pentru probele ce conțin 9 phr TMPT. Acest monomer polifuncțional conține în structura sa duble legături și, de aceea, gradul de reticulare crește odată cu creșterea concentrației sale în amestec [28]. Acest lucru se datorează formării unei rețele tridimensionale.

Table 1: Gel fraction and crosslink density of samples vulcanized by EB
Tabelul 1: Frația de gel și densitatea de reticulare a probelor vulcanizate cu EA

Sample Probă	Dose (kGy) Doză (kGy)	m_i (g)	m_g (g)	m_s (g)	ϕ_e (g/cm ³)	Gel Fraction Frație gel	G	v_{2m}	v (10 ⁻⁴ mol/cm ³)
EPDM 0	12.5	1.2088	8.7046	1.1558	0.8275	95.62	6.2409	0.1381	0.6286
	25.0	1.2688	6.9201	1.2297	0.8275	96.91	4.4218	0.1844	1.1871
	37.5	1.2552	6.1554	1.2360	0.8275	98.48	3.8030	0.2082	1.5681
	50.0	1.2661	5.3162	1.2459	0.8275	98.41	3.1216	0.2426	2.2552
EPDM / 3 phr TMPT	12.5	1.3398	6.6319	1.3004	0.8133	97.05	3.8505	0.2062	1.5325
	25.0	1.3186	6.0135	1.2896	0.8133	97.81	3.4399	0.2252	1.8866
	37.5	1.2179	5.4063	1.1923	0.8133	97.89	3.3193	0.2315	2.0146
	50.0	1.3664	5.4506	1.3435	0.8133	98.32	2.8711	0.2583	2.6285
EPDM / 9 phr TMPT	12.5	1.3712	6.3265	1.2487	0.8025	91.07	3.7680	0.2097	1.5950
	25.0	1.3606	6.5549	1.3183	0.8025	96.90	3.6808	0.2136	1.6654
	37.5	1.3452	5.7573	1.3011	0.8025	96.72	3.1737	0.2396	2.1877
	50.0	1.3375	5.1239	1.3063	0.8025	97.67	2.7081	0.2697	2.9244

Note: The samples were not subjected to crosslinking treatment (by irradiation treatment), they were completely dissolved in toluene – under the same conditions.

Notă: Probele nu au fost supuse unui tratament de reticulare (prin iradiere), ci au fost dizolvate complet în toluen – în aceleași condiții.

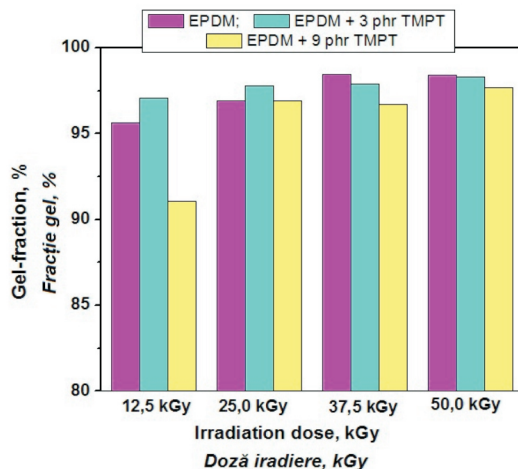


Figure 1. Change of gel fraction with irradiation
Figura 1. Modificarea fracției de gel în funcție de iradiere

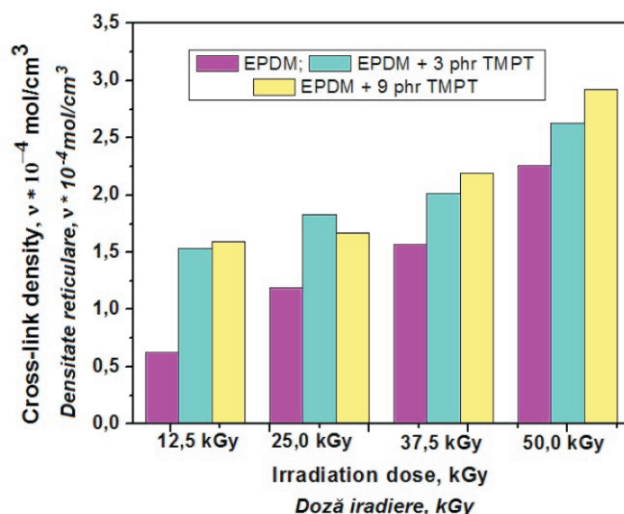


Figure 2. Change of cross-link density with irradiation dose
 Figura 2. Modificarea densității de reticulare în funcție de doza de iradiere

In order to quantify the increase in cross-link density depending on irradiation dose, the experiments have been conducted from a dose range of 12.5 kGy to 50.0 kGy. The highest values were obtained for blend irradiated with 50.0 kGy, both for control samples and EPDM/TMPT samples.

So, the obtained results demonstrate that cross-link density for EPDM/TMPT is found to be not only a function of polyfunctional monomer concentration, but also of irradiation dose.

CONCLUSIONS

In order to investigate the effect of ionizing radiation on EPDM and EPDM/TMPT, samples were subjected to electron beam irradiation in the range of 12.5 kGy to 50 kGy. Sol gel and cross-link density analyses showed that both EPDM and EPDM/TMPT samples tend to crosslink when irradiated with electron beam. From the obtained results it was observed that the addition of TMPT (polyfunctional monomer) increases the cross-link density comparing with control samples (without TMPT). The highest values were obtained for blend with 9 phr TMPT. In terms of radiation dose, the highest values were obtained for blend irradiated with 50.0 kGy, for both EPDM and EPDM/TMPT samples, but the best are for

Pentru a cuantifica creșterea densității de reticulare în funcție de doza de iradiere, experimentele au fost efectuate în intervalul 12,5-50,0 kGy. Cele mai mari valori s-au obținut pentru probele iradiate la 50,0 kGy, atât pentru probele martor, cât și pentru cele ce conțin TMPT.

Astfel, rezultatele obținute demonstrează că densitatea de reticulare a elastomerului EPDM/TMPT depinde nu doar de concentrația de monomer polifuncțional, ci și de doza de iradiere.

CONCLUZII

În scopul de a investiga efectul radiației ionizante asupra probelor de EPDM și EPDM/TMPT, acestea au fost supuse tratamentului cu electroni accelerați cu doze cuprinse între 12,5 kGy și 50,0 kGy. Analizele sol-gel și densitatea de reticulare au arătat că atât probele de EPDM, cât și cele de EPDM/TMPT au tendința de reticulare în urma iradierii cu electroni accelerați. În urma rezultatelor obținute s-a observat că prin adăugarea de monomer polifuncțional, TMPT, crește densitatea de reticulare, prin comparație cu proba martor. Cele mai mari valori s-au obținut pentru probele ce conțin 9 phr TMPT. În ceea ce privește doza de iradiere, cele mai mari valori s-au obținut pentru probele iradiate la 50,0 kGy, pentru ambele tipuri de amestecuri (EPDM și EPDM/TMPT), dar cele mai bune

those containing TMPT. In the presence of TMPT, the amount of active radicals increases during irradiation, thereby increasing the grafting of this trifunctional monomer onto the EPDM molecular chains. So, we can say that cross-link density for EPDM/TMPT is found to be not only a function of polyfunctional monomer concentration, but also of irradiation dose.

sunt pentru probele ce conțin TMPT. În prezența TMPT, cantitatea de radicali activi crește în timpul iradierii, crescând astfel capacitatea acestui monomer trifuncțional de a se lega pe lanțurile elastomerului EPDM. Astfel, rezultatele obținute demonstrează că densitatea de reticulare a elastomerului EPDM/TMPT depinde nu doar de concentrația de monomer polifuncțional, ci și de doza de iradiere.

REFERENCES

1. Manaila, E., Stelescu, M.D., Ighigeanu, D., Craciun, G., Berechet, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 3, 201-210.
2. Makuuchi, K., Yoshii, F., Gunewardena, J. A., *Rad. Phys. Chem.*, **1995**, 46, 46, 979-982.
3. Holl, P., *Rad. Phys. and Chem.*, **1995**, 46, 46, 953-958.
4. MGM Rubber Company-Research and Development, Electron Beam Radiation Technology for Curing, **2007**, <http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm>.
5. Yunshu, X., Yoshii, F., Makuuchi, K., *J. Macromol. Sci. (Pure Appl. Chem.)*, **1995**, A32, 10, 1801-1808.
6. Majumder, P.S., Bhowmick, A.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77, 323-327.
7. Jinhua, W., Yoshii, F., Makuuchi, K., *Radiat. Phys. Chem.*, **2001**, 60, 1-2, 139-142.
8. Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii, F., Makuuchi, K., *React. Funct. Polym.*, **2002**, 53, 173-181.
9. Han, H.D., Shin, S.H., Petrov, S., *Radiat. Phys. Chem.*, **2004**, 69, 239-243.
10. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 95, 435-447.
11. Yasin, T., Ahmed, S., Ahmed, M., Yoshii, F., *Rad. Phys. Chem.* **2005**, 73, 3, 155-158.
12. Dluzneski, P.R., *Rubber Chem. Technol.*, **2001**, 74, 451-492.
13. Lu, J., Chen, S., Zhang, J., Xu, Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 117, 1741.
14. Ahmadi, S.J., Huang, Y., Li, W., *Compos. Sci. Technol.*, **2005**, 65, 1069.
15. Homocianu, M., Airinei, A., Stelescu, M.D., Timpu, D., Ioanid, A., *Polymer Composites*, **2012**, 33, 3, 379-387.
16. Stelescu, M.D., Airinei, A., Grigoras, C., Niculescu Aron, I.G., *Int. J. Thermophys.*, **2010**, 31, 2264-2274.
17. Stelescu, M.D., *Macromol. Sy.*, **2008**, 263, 70-77.
18. Zuga, M.D., Cincu, C., *Materiale plastice*, **2006**, 43, 3, 194-198.
19. Zuga, D., Cincu, C., *Scientific Bulletin, UPB, Series B*, **2006**, 68, 4, 27-34.
20. Stelescu, M.D., *Proceedings of the 3rd International Conference Advanced Materials and Systems, ICAMS 2010*, 16-18 September **2010**, Bucharest, 137-142.
21. Stelescu, M.D., Berechet, D., Gurau, D., *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 2, 91-108.
22. Stelescu, M.D., Airinei, A., Homocianu, M., Fifere, N., Timpu, D., Aflori, M., *Polym. Test.*, **2013**, 32, 2, 187-196.
23. Stelescu, M.D., *Materiale plastice*, **2011**, 48, 3, 240-244.
24. Peng, Z., Liang, X., Zhang Y., Zhang, Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 84, 1339-1345.
25. Boye, W.M., International Wire & Cable Symposium Proceedings of the 57th IWCS, 335-341.
26. Anelli, P., Baccaro, S., Carezza, M., Palma, G., *Rad. Phys. Chem.*, **1995**, 46, 46, 1031-1035.
27. Tawney, P.O., Wenisch, W.J., van der Burg, S., Relyea, D.I., **1964**, *J. Appl. Polym.*, 8, 5, 2281-2298.
28. Wu, B., Zhou, M., Lu, D., *Iran. Polym. J.*, **2006**, 15, 12, 989-995.