

THE MECHANICAL PROPERTIES OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON BEAM AND MICROWAVE PROCESSING

PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE AMESTECULUI DE COPOLIMER ETILEN VINIL ACETAT / TRIALIL CIANURAT RETICULAT CU FASCICUL DE ELECTRONI ȘI MICROUNDRE

Gabriela CRACIUN*, Daniel IGHIGEANU

National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, #409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, email: gabriela.craciun@inflpr.ro

THE MECHANICAL PROPERTIES OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON BEAM AND MICROWAVE PROCESSING

ABSTRACT. In this study, the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanurate on the mechanical properties of the ethylene-vinyl acetate copolymer cross-linked by electron beam and microwave processing was investigated. The control samples were obtained by cross-linking with dibenzoyl peroxide. The results show an improvement of mechanical properties for samples cross-linked by irradiation. **KEYWORDS:** ethylene-vinyl-acetate-copolymer, triallylcyanurate, cross-linking, irradiation.

PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE AMESTECULUI DE COPOLIMER ETILEN VINIL ACETAT / TRIALIL CIANURAT RETICULAT CU FASCICUL DE ELECTRONI ȘI MICROUNDRE

REZUMAT. În acest studiu a fost investigat efectul monomerului polifuncțional trialil cianurat asupra proprietăților mecanice ale copolimerului etilen vinil acetat reticulat cu fascicul de electroni și microundre. Probele martor au fost obținute prin reticulare cu peroxid de benzoil. Rezultatele arată o îmbunătățire a proprietăților mecanice ale probelor reticulate prin iradiere.

CUVINTE CHEIE: copolimer etilen vinil acetat, trialil cianurat, reticulare, iradiere.

LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DU MÉLANGE COPOLYMÈRE ÉTHYLÈNE-ACÉTATE DE VINYLE / TRIALLYL CYANURATE RÉTICULÉ AU FAISCEAU D'ÉLECTRONS ET MICRO-ONDES

RÉSUMÉ. Dans cette étude on a examiné l'effet du monomère polyfonctionnel triallyl cyanurate sur les propriétés mécaniques de l'éthylène-acétate de vinyle réticulé par faisceau d'électrons et micro-ondes. Les échantillons témoins ont été obtenus par réticulation au peroxyde de benzoyle. Les résultats montrent une amélioration des propriétés mécaniques des échantillons réticulés par irradiation.

MOTS CLÉS: copolymère éthylène-acétate de vinyle, triallyl cyanurate, réticulation, irradiation.

INTRODUCTION

Radiation curing has historically been used as an alternative to peroxides in applications where the curatives themselves or side-products of vulcanization are viewed as impurities in the final product. Peroxide cure progresses through a series of radical intermediates, each of which can undergo side reactions which may not necessarily contribute to crosslink density. Radiation cure, on the other hand, has been promoted as a cleaner and more homogeneous cure process. Electron beam (EB) irradiation has been used in the wire and cable industry for longer than 30 years and applied to a wide range of commodity and specialty elastomers. A survey of the types of elastomers susceptible to radiation curing is

INTRODUCERE

De-a lungul timpului, vulcanizarea cu radiații s-a folosit ca alternativă la utilizarea peroxidizilor în aplicațiile în care agenții de vulcanizare înșiși sau produsele secundare ale vulcanizării sunt considerate impurități în produsul final. Vulcanizarea cu peroxid progresează printr-o serie de radicali intermediari, fiecare dintre aceștia putând suferi reacții secundare care nu contribuie neapărat la densitatea de reticulare. Pe de altă parte, vulcanizarea cu radiații s-a promovat ca un proces mai curat și mai omogen. Iradierea cu fascicul de electroni accelerați (EA) este utilizată în industria de producere de cabluri și conductoare de mai mult de 30 de ani și aplicată unei game largi de elastomeri pentru bunuri de consum sau pentru produse specializate. Există un studiu al tipurilor de

* Correspondence to: Gabriela CRACIUN, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, #409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, email: gabriela.craciun@inflpr.ro

available, as are review articles describing the electron-beam curing of commercially significant grades [1-3]. Variables such as radiation dosage and the effect of polymer microstructure and chemical additives on the efficiency of electron beam cure have been studied. Some researchers [4, 5] studied radiation-induced cross-linking in thermoplastic elastomers based on ethylene-propylene rubber (EPDM) and polyethylene (PE) or polypropylene (PP) plastics.

EB vulcanization has demonstrated extremely positive results compared to the conventional curing system such as: no polymer degradation due to high temperature as EB cross-linking occurs at room temperature; no oxidative degeneration in polymers as observed in classical cross-linking; direct cross-linking by C-C linkage by EB; extremely strong bonds; high degree of cross-linking; extremely short curing cycles; zero blooming effects; extremely high tensile strength; extremely high resistance to compression set; extremely high resistance to oils, grease, lubricants; high improvement of accelerated ageing properties; very high productivity; perfect process for thin products, lower material waste [6, 7].

Modification of thermoplastic and rubbery materials by EB and microwave (MW) radiations is a potential method for the development of new materials like polymers and composites. Interaction between each of these two physical systems, EB and MW, with a substance has revealed their ability for changing physical and chemical properties of the treated substance. Therefore, the physical and chemical effects of EB and MW radiations have generated a particular interest, resulting in a wide range of industrial applications of the new obtained materials with improved characteristics.

Ethylene vinyl acetate (EVA) copolymers are randomly structured polymers which offer excellent ozone resistance, weather resistance, and excellent mechanical properties. EVA is one of the widely used polymer as a cable insulator. But new applications have now been developed and EVA has been recognized as an oil resistant material, which can be used for automotive applications, such as gaskets, seals, and hoses [8, 9]. EVA is available as a plastic, thermoplastic elastomer, and rubber type, depending on the vinyl acetate (VA) content in the copolymer. For instance, EVA containing 28% VA is a thermoplastic elastomer, and 50% VA is a rubber type [9, 10].

elastomeri care permit vulcanizarea cu radiații, precum și articole care trec în revistă tratamentele cu fascicule de electroni de calitate semnificativă din punct de vedere comercial [1-3]. S-au studiat variabile precum doza de radiații, efectul microstructurii polimerului și aditivilor chimici asupra eficienței tratamentului cu fascicul de electroni. Unii cercetători [4, 5] au studiat reticularea indusă de radiații la elastomerii termoplastici pe bază de cauciuc EPDM și polietilenă (PE) sau materiale plastice din polipropilenă (PP).

Vulcanizarea cu EA a condus la obținerea de rezultate pozitive comparativ cu sistemele convenționale, cum ar fi: nu se produce degradarea polimerilor din cauza temperaturii ridicate, deoarece reticularea cu EA are loc la temperatura camerei; nu se produce degenerarea oxidativă în polimeri, așa cum s-a observat în reticularea clasică; reticulare directă a legăturilor C-C; legături extrem de puternice; grad înalt de reticulare; cicluri de tratare foarte scurte; zero efecte de exsudare; rezistență mare la rupere; rezistență mare la compresie; rezistență extrem de ridicată la uleiuri, grăsimi, lubrifianți; proprietăți de îmbătrânire mult îmbunătățite; productivitate foarte mare; proces perfect pentru produse subțiri; puține deșeuri de material [6, 7].

Modificarea materialelor termoplastice și cauciucurilor prin iradiere cu EA și microunde (MU) este o metodă prin care se pot obține noi materiale, cum ar fi polimeri și compozite. Studiul interacțiunii acestor două sisteme fizice, EA și MU, cu o substanță a demonstrat capacitatea acestora de a modifica proprietățile fizice și chimice ale substanței tratate. Prin urmare, efectele fizice și chimice ale iradierii cu EA și MU au suscit un interes deosebit, rezultând o gamă largă de aplicații industriale a noilor materiale cu caracteristici îmbunătățite astfel obținute.

Copolimerii de tip etilen vinil acetat (EVA) sunt polimeri structurați aleator, cu rezistență la ozon și condiții climaterice deosebite, dar și cu proprietăți mecanice excelente. EVA este unul dintre polimerii utilizați pe scară largă ca izolator pentru cabluri. Însă, în momentul de față, s-au dezvoltat noi aplicații, iar EVA a fost recunoscut ca un material rezistent la uleiuri și care poate fi, deci, folosit la realizarea garniturilor, etanșărilor și furtunurilor în industria de automobile [8, 9]. EVA este disponibil ca elastomer plastic sau termoplastic sau sub formă de cauciuc, în funcție de conținutul de acetat de vinil (VA). Spre exemplu, când conține 28% VA, EVA este elastomer termoplastic, iar când conține 50% VA, este cauciuc [9, 10].

An important stage in the EVA processing technology is cross-linking. It consists in introducing cross-linking bridges between macromolecules, thus leading to a significant improvement of thermal and dimensional stability of products. Since it has a fully saturated backbone, EVA does not crosslink by means of sulfur. They have to be cured radically by means of peroxides or high-energy radiation [9].

Reported results suggest that appropriate polyfunctional monomers - PFMs (co-agents) in polymer matrix [11, 12] can be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses [9, 13, 14]. Co-agents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [15]. They are used as reactive additives to boost the vulcanization efficiency [16]. The most used co-agents are molecules with maleimide groups, (meth)acrylate groups, or allylic groups [17], but polymeric materials with a high vinyl content, i.e. 1,2-polybutadiene, can also act as co-agents.

The co-agents can be divided into two groups:

- Type I, which generates addition and hydrogen abstraction reactions: these co-agents consist of rather polar molecules with a low molecular weight and activated double bonds. Their main characteristic is that they are highly reactive towards radicals, so scorch takes place very fast, which sometimes can be a disadvantage [15]. By using this kind of co-agents not only the rate of cure is increased, but also the crosslink density or state of cure. A disadvantage that may be present when using this type of co-agents is that, due to polarity, the compatibility of these co-agents with the polymer matrix is limited [18]. Some examples of Type I co-agents are: acrylates, methacrylates, bismaleimides and zinc salts.

- Type II, which generates addition reactions: these co-agents are, in general, less polar molecules, which form more stable free radicals, so scorch does not take place as fast as with the previous type of co-agents. The use of these co-agents leads to an increase in crosslink density of the vulcanisate but, unlike Type I, they are not capable of increasing the cure rate. Due to their low polarity, these co-agents have a good compatibility with many elastomers. Some examples of Type II co-agents are: high-vinyl 1,2-polybutadiene, divinylbenzene, allyl esters of cyanurates, isocyanurates and sulphur.

O etapă importantă în tehnologia de procesare a EVA este reticularea. Aceasta constă în introducerea punților de legătură reticulate între macromolecule, ceea ce duce la o îmbunătățire semnificativă a stabilității termice și dimensionale a produselor. Datorită structurii de bază complet saturate, EVA nu reticulează prin intermediul sulfurii. De aceea, trebuie tratat prin intermediul peroxizilor sau a radiațiilor de energie înaltă [9].

Rezultatele raportate sugerează că monomerii polifuncționali adecvați - MP (co-agenți) din matricea polimerului [11, 12] pot fi utilizați pentru a obține proprietățile fizice dorite ale cauciucului la doze mai mici de iradiere [9, 13, 14]. Co-agenții sunt molecule organice multifuncționale extrem de reactive față de radicalii liberi [15]. Aceștia sunt folosiți ca aditivi reactivi pentru a crește eficiența vulcanizării [16]. Cei mai utilizați co-agenți sunt moleculele cu grupări maleimide, (met)acrilate sau alilice [17], dar și materialele polimerice cu un conținut ridicat de vinil, adică 1,2-polibutadienă, pot acționa drept co-agenți.

Co-agenții sunt de două tipuri:

- Tipul I, care generează reacții de adiție și de captare a hidrogenului: aceștia prezintă, mai degrabă, molecule polare cu o greutate moleculară mică și legături duble activate. Caracteristica lor principală este aceea că sunt foarte reactivi față de radicali, prin urmare, prevulcanizarea are loc foarte rapid, ceea ce uneori poate fi un dezavantaj [15]. Prin utilizarea acestui tip de co-agenți, crește nu doar rata de tratare, ci și densitatea de reticulare. Un dezavantaj care poate apărea atunci când se utilizează acest tip de co-agenți este acela că, datorită polarității, compatibilitatea acestora cu matricea polimerică este limitată [18]. Câteva exemple de co-agenți de tip I sunt acrilati, metacrilati, bismaleimidele și sărurile de zinc.

- Tipul II, care generează reacții de adiție: acești co-agenți sunt, în general, molecule mai puțin polare care formează radicali liberi mai stabili, astfel încât prevulcanizarea nu are loc la fel de rapid ca în cazul precedent. Utilizarea acestor co-agenți conduce la o creștere a densității de reticulare, dar, spre deosebire de tipul I, aceștia nu sunt capabili de a crește rata de tratare. Datorită polarității lor reduse, acești co-agenți au o bună compatibilitate cu mulți elastomeri. Câteva exemple de co-agenți de tip II sunt: 1,2-polibutadiena cu conținut înalt de unități de vinil, divinilbenzenul, esterii de alil ai cianurii, isocianurile și sulfurii.

In this study, the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanurate (TAC) on the mechanical properties of the ethylene-vinyl acetate copolymer cross-linked by EB and MW processing was investigated.

EXPERIMENTAL

Materials

All raw materials used in the experiments: (1) Elvax 260 EVA copolymer (27.8% wt% VA content, flow index (MFI) 5.5 g/10 min at 190°C and 2.16 kg load), (2) Irganox 1010 antioxidant, (3) Perkadox 14-40B dibenzoyl peroxide (1.60 g/cm³ density, 3.8% active oxygen content, 40% peroxide content, pH 7) as vulcanizing agent for classical vulcanization and (4) polyfunctional monomers such as triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70 (26% percentage of ash, density 1.34 g/cm³, 30% active synthetic silica), were used directly without purification.

Preparation of the Samples

Blends were prepared on an electrically heated laboratory roller mill. The blend constituents were added in the following sequences and amounts: 100 phr EVA, 3 phr (three parts to 100 parts of rubber) TAC and 1 phr Irganox 1010. Process variables: temperature 70 ± 5°C, friction 1:1.1 and total blending time 5 min. Plates required for physico-mechanical tests have been made by compression molded, using an electrically heated hydraulic press, at a temperature of 120°C, pressure of 150 MPa for 5 min to obtain sheets with dimensions of 11.5x11.5x0.2 cm. Dibenzoyl peroxide vulcanized samples were prepared similarly with the experimental ones, but 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 and pressure of 150 MPa.

Experimental Installations and Sample Irradiation

EB and combined EB and MW (EB+MW) irradiation experiments were carried out with an experimental arrangement consisting mainly of the following units: an electron linear accelerator of 6.23

În acest studiu a fost investigat efectul monomerului polifuncțional triilil cianurat (TAC) asupra proprietăților mecanice ale copolimerului de tip EVA reticulat prin procesarea cu EA și MU.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Materiile prime utilizate în experimente au fost următoarele: (1) copolimerul EVA Elvax 260 (27,8% wt% vinil acetat, indice de curgere (MFI) 5,5 g/10 min la 190°C și sarcina 2,16 kg), (2) antioxidant Irganox 1010, (3) peroxid de benzoil Perkadox 14-40B (densitate 1,60 g/cm³, conținut de oxigen activ 3,8%, conținutul de peroxid 40%, pH-ul 7), utilizat ca agent de vulcanizare pentru vulcanizare clasică și (4) monomeri polifuncționali, cum ar fi triililcianuratul Luvomaxx TAC DL 70 (26% cenușă, densitate 1,34 g/cm³, 30% dioxid de siliciu activ sintetic). Toate au fost utilizate direct, fără purificare.

Prepararea probelor

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț de laborator cu încălzire electrică. Pentru obținerea acestora s-au adăugat următoarele constituente, astfel: 100 phr EVA, 3 phr TAC (trei părți la 100 părți de cauciuc) și 1 phr Irganox 1010. Variabilele de proces au fost următoarele: temperatura de 70 ± 5°C, fricția 1:1,1 și timpul total de amestecare de 5 minute. Plăcile necesare pentru realizarea testelor fizico-mecanice s-au obținut cu ajutorul unei prese hidraulice, la temperatura de 120°C, presiunea de 150 MPa, dimensiunea lor finală fiind 11,5x11,5x0,2 cm. Probele vulcanizate cu peroxid de benzoil s-au preparat similar cu cele obținute pentru a fi iradiate, cu următoarea diferență: s-au adăugat 8 phr peroxid de benzoil ca agent de vulcanizare, iar probele s-au vulcanizat într-o presă hidraulică la temperatura de 160°C și presiunea de 150 MPa.

Instalația experimentală și iradierea probelor

Experimentele de iradiere separată cu EA și combinată, cu EA și MU, s-au realizat utilizând o instalație experimentală având următoarele componente și caracteristici: un accelerator liniar de

MeV and 75 mA (ALIN-10), and a microwave oven properly electrically and mechanically modified, operating at 2.45 GHz and having variable microwave power. The ALIN-10 electron accelerator was built in Romania, at 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. 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 shapes of 0.1 x 0.03 m and covered with polyethylene foils to minimize oxidation. Sandwiches consisting of ten layers of material were irradiated under atmospheric conditions and at room temperature of 25°C.

Laboratory Tests

Tensile strength and tearing strength tests were carried out with a Schopper strength tester at a testing speed of 460 mm/min, using dumb-bell shaped specimens according to ISO 37/2005, and on angular test pieces (type II) according to SR EN 12771/2003, respectively. Hardness was measured with a hardener tester according to ISO 7619-1/2004 using 6 mm thick samples. Elasticity was evaluated with a Schob type test machine according to ISO 46662/1986 using 6 mm thick samples.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The EB and EB+MW curing applied to the EVA rubber is based on our previously reported research results [14, 19-22] which demonstrate an important reduction of EB absorbed dose by additional use of MW to EB energy. PFMs are used in the polymeric material in order to reduce the cross-linking required dose [23, 24]. They interact with the polymer and produce a

electroni având energia de 6,23 MeV și curentul mediu de fascicul de 75 mA (ALIN-10) și un cuptor de microunde cu putere variabilă, modificat electric și mecanic, operând la 2,45 GHz. Acceleratorul liniar de electroni ALIN-10 a fost construit în Laboratorul Acceleratori de Electroni din cadrul Institutului Național de Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației din București, România. Valorile optime pentru curentul de vârf I_{EA} și energia E_{EA} ale electronilor accelerați pentru care se obține puterea maximă de fascicul 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. Efectele microundelor sunt legate de SAR (rata de absorbție specifică, exprimată în W. kg⁻¹) care este echivalentă cu D. Probele de cauciuc supuse iradierii cu EA sau EA+MU s-au tăiat în formă dreptunghiulară cu dimensiunile de 0,1 x 0,03 m și s-au acoperit cu folie de polietilenă pentru a minimiza oxidarea. Ele s-au iradiat sub formă de sandwich conținând câte zece probe, la presiune atmosferică și la temperatura camerei (25°C).

Teste de laborator

Rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere s-au determinat cu un tester de tip Schopper la o viteză de testare de 460 mm/min, pe epruvete în formă de halteră conform ISO 37/2005, respectiv pe epruvete unghiulare (tip II) conform SR EN 12771/2003. Duritatea s-a determinat cu ajutorul unui tester de duritate pe probe cu grosimea de 6 mm, așa cum prevede standardul ISO 7619-1/2004. Elasticitatea a fost evaluată cu aparat de testare Schob utilizând epruvete cu grosimea de 6 mm, conform ISO 46662/1986.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Tratamentele cu EA și EA+MU aplicate cauciucului de tip EVA au la bază rezultate anterioare [14, 19-22], care au demonstrat o reducere semnificativă a dozei de EA datorită utilizării adiționale a MU în tratamentele combinate. Monomerii polifuncționali sunt utilizați în materialul polimeric pentru a reduce doza necesară producerii reticulării [23, 24]. Ei interacționează cu

network structure at small doses because of their higher reactivity [23, 25]. This network structure is responsible for the improvement of mechanical properties. The most efficient polyfunctional monomer for ethylene vinyl acetate copolymer blends has been triallylcyanurate (TAC) [9]. Polyfunctional monomers are effective on modification of elastomeric material by cross-linking. It is suggested that the reaction be depicted as a two step process: step 1, rapid initial polymerization of the polyfunctional monomer, and step 2, reaction of the polymerized polyfunctional monomer with elastomeric material chains to which it eventually binds, forming a cross-linked elastomeric material-polyfunctional monomer network [26].

Analyzing the mechanical characteristics of the EA and EA+MW cross-linked samples compared with those cross-linked with peroxide, it can be observed that elasticity, 100% elastic modulus and elongation at break do not show significant changes by EB or EB + MW irradiation.

Elasticity (Figure 1) decreases with EB irradiation dose increase (by 5% for 60 Gy and 10% for 80 Gy) and the same type of result was observed for combined EB+MW irradiation: elasticity decreases by 17.5% for 60 Gy +55' and 20% for 80 Gy+72', respectively. Elasticity has a negative variation with irradiation dose increasing. The obtained values are lower than those obtained by cross-linking with peroxide.

polimerul conferindu-i acestuia o structură de rețea, chiar și în doze mici, datorită reactivității puternice [23, 25]. Această structură de rețea este responsabilă pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice. Cel mai eficient MP utilizat pentru amestecurile copolimerice de tip EVA este triilil cianuratul (TAC) [9]. Monomerii polifuncționali sunt eficienți pentru modificarea materialului elastomeric prin reticulare. Reacția poate fi descrisă ca producându-se în două etape: etapa 1, în care loc inițial o polimerizare rapidă a MP și etapa 2, în care se produce reacția dintre MP polimerizat și lanțurile elastomerului cu care se leagă în cele din urmă, rezultând o rețea de tip elastomer reticulat-monomer polifuncțional [26].

Analizând caracteristicile mecanice ale probelor reticulate cu EA și EA+MU, comparativ cu cele reticulate cu peroxid de benzoil, se poate observa că elasticitatea, modulul 100% și elongația la rupere nu au suferit modificări semnificative prin iradiere cu EA sau EA+MU.

Elasticitatea (Figura 1) scade cu creșterea dozei de EA (cu 5% pentru 60 Gy și 10% pentru 80 Gy), aceeași comportare observându-se și în cazul tratamentului combinat EA+MU: elasticitatea scade cu 17,5% pentru 60 Gy +55' și 20% pentru 80 Gy+72'. Elasticitatea prezintă o variație negativă la creșterea dozei de iradiere. Valorile obținute pentru aceasta sunt mai mici decât cele obținute pentru probele reticulate cu peroxid de benzoil.

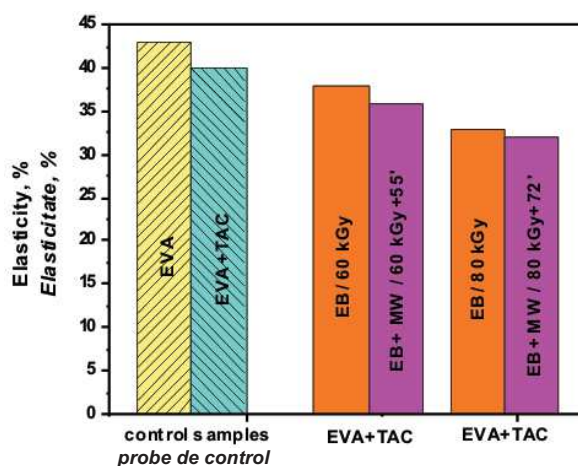


Figure 1. The EB and EB+MW effect on elasticity of the EVA/TAC samples (EB: 6.23 MeV, $D^* = 4.2$ kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Figura 1. Efectul tratamentelor cu EA și EA+MU asupra elasticității probelor de EVA/TAC (EA: 6,23 MeV, $D^* = 4,2$ kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Also, 100% elastic modulus (Figure 2) decreases by 9.75% for both 60 Gy and 80 Gy irradiation dose, and by 26.82% for 60 Gy +55' and 80 Gy+72' irradiation doses, respectively, thus decreasing the stiffness of samples. The modulus depends directly on the number of closed loops in the network, or in other words, it depends on a perfect cross-linking network or network with no chain end [9].

De asemenea, modulul 100% (Figura 2) scade cu 9,75% atât pentru iradierea cu 60 Gy, cât și pentru iradierea cu 80 Gy, respectiv cu 26,82% în cazul iradierilor combinate de 60 Gy +55' și 80 Gy+72', scăzând astfel rigiditatea probelor. Modulul depinde direct de numărul de bucle închise din rețea sau, cu alte cuvinte, depinde de perfecțiunea rețelei [9].

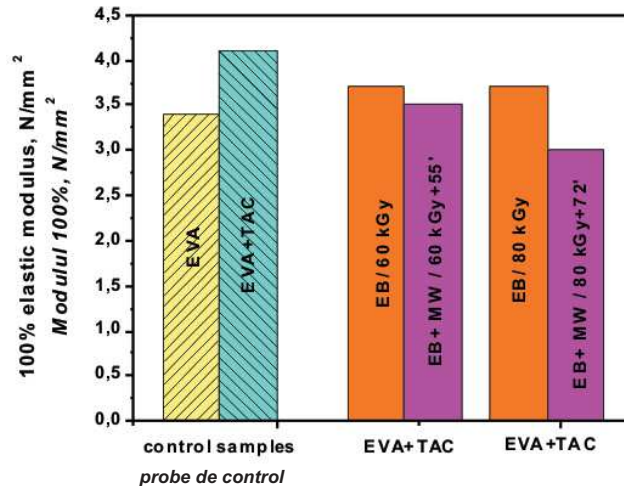


Figure 2. The EB and EB+MW effect on 100% elastic modulus of the EVA/TAC samples (EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Figura 2. Efectul tratamentelor cu EA și EA+MU asupra modulului 100% al probelor de EVA/TAC (EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

The tensile strength (Figure 3) increased by EB and EB+MW irradiation. At a dose of 60 Gy, the tensile strength increases from 6.2 N/mm² to 14.5 N/mm² (EVA/TAC cross-linking with dibenzoyl peroxide), and to 16.9 N/mm² by the addition of 55' of microwave (6 Mrad+55'). When irradiation dose increases to 80 Gy, the tensile strength registers a smaller increase, compared to the control sample: from 6.2 N/mm² to 9.6 N/mm² (EVA/TAC cross-linking with dibenzoyl peroxide), and to 12.8 N/mm² by the addition of 72' of microwave (8 Mrad+72'). The reduction of tensile strength at higher dose (80 kGy and 80 kGy + 72') compared with samples irradiated with 60 Gy and 60 Gy+55', can be assigned to scission reactions that generally occur in competition with cross-linking reactions during the irradiation process. This is supported by the fact that the 100% elastic modulus of the EVA remains essentially unchanged at higher doses

Rezistența la rupere (Figura 3) a crescut prin aplicarea tratamentelor cu EA și EA+MU. La doza de 60 Gy, rezistența la rupere crește de la 6,2 N/mm² la 14,5 N/mm² (pentru probele de EVA/TAC reticulate cu peroxid de benzoil), respectiv la 16,9 N/mm² prin adăugarea a 55 de secunde de microunde (6 Mrad+55'). Când doza de iradiere crește la 80 Gy, rezistența la rupere înregistrează doar o mică creștere comparativ cu martorul: de la 6,2 N/mm² la 9,6 N/mm² (pentru probele de EVA/TAC reticulate cu peroxid de benzoil), respectiv la 12,8 N/mm² prin adăugarea a 72 de secunde de microunde (8 Mrad+72'). Scăderea rezistenței la rupere la doze mai mari (80 kGy și 80 kGy + 72') comparativ cu cazul iradierii cu 60 Gy și 60 Gy+55' se poate pune pe seama reacțiilor de scindare care apar în general împreună cu reticularea în timpul proceselor de iradiere. Acest lucru este confirmat de faptul că modulul 100% al probelor de tip EVA rămâne în esență neschimbat la doze mari de iradiere (așa cum se

(as shown in Figure 2). Anyway, tensile strength for samples cross-linked by EB or EB+MW irradiation is higher than for samples cross-linked with peroxide.

observă în Figura 2). Oricum, rezistența la rupere a probelor reticulate cu EA și EA+MU este mai mare decât cea a probelor reticulate cu peroxid de benzoil.

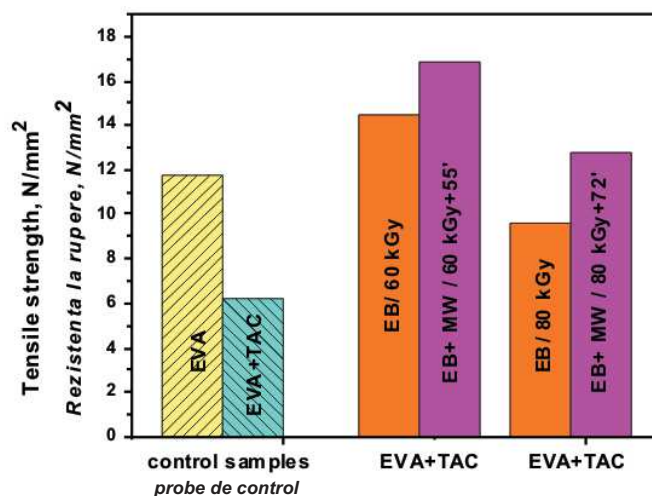


Figure 3. The EB and EB+MW effect on tensile strength of the EVA/TAC samples (EB: 6.23 MeV, D* = 4.2 kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Figura 3. Efectul tratamentelor cu EA și EA+MU asupra rezistenței la rupere a probelor de EVA/TAC (EA: 6,23 MeV, D* = 4,2 kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Elongation at break (Figure 4) decreases by 13.75% and 67.25% for samples irradiated with 60 Gy and 80 Gy, respectively. For combined irradiation, elongation at break is slightly improved compared with samples cross-linked with peroxide: only by 10% for 60 Gy+55' and by 12.5% for 80 Gy+72'. Elongation at break depends on the nature of the polymer/elastomer, as well as on the degree of cross-link, which restricts the movement of the polymer chain against the applied force. Increases in irradiation dose will decrease the elongation at break of EVA samples. Increases in irradiation dose will enhance the brittleness of the EVA, thus reducing its elongation at break [27].

Alungirea la rupere (Figura 4) scade cu 13,75% și 67,25% pentru probele iradiate cu 60 Gy, respectiv 80 Gy. În cazul iradierii combinate, alungirea la rupere este doar ușor îmbunătățită comparativ cu cazul reticularii cu peroxid de benzoil: 10% pentru 60 Gy+55', respectiv 12,5% pentru 80 Gy+72'. Alungirea la rupere depinde de natura polimerului/elastomerului, dar și de gradul de reticulare care restricționează mișcarea lanțurilor polimerului la aplicarea unei forțe. Creșterea dozei de iradiere va descrește alungirea la rupere în cazul probelor de tip EVA. Creșterea dozei de iradiere va crește, de asemenea, fragilitatea probelor de tip EVA și, în concluzie, va reduce alungirea la rupere [27].

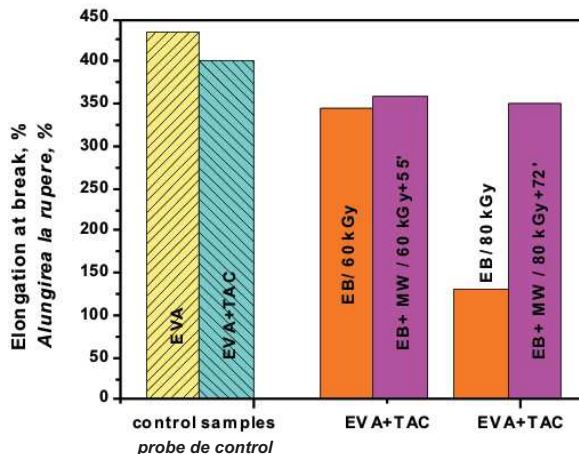


Figure 4. The EB and EB+MW effect on elongation at break of the EVA/TAC samples (EB: 6.23 MeV, $D^* = 4.2$ kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
 Figura 4. Efectul tratamentelor cu EA și EA+MU asupra alungirii la rupere a probelor de EVA/TAC (EA: 6,23 MeV, $D^* = 4,2$ kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Major changes have also been obtained in the case of residual elongation (Figure 5). At the irradiation dose of 60 Gy, residual elongation decreases by 6.85% for samples (EVA/TAC) cross-linked with dibenzoyl peroxide and increases by 43.15% after adding 55' of microwave (60 Gy+55'). At the irradiation dose of 80 Gy, the residual elongation decreases by 43.15% for sample cross-linking with dibenzoyl peroxide and increases by 19.86% after adding 72' of microwave (80 Gy+72'). Based on the obtained results, we can say that increases in irradiation dose will lead to a decrease in the residual elongation of EVA/TAC samples.

Și alungirea remanentă a suferit modificări majore (Figura 5). La doza de iradiere de 60 Gy, alungirea remanentă s-a micșorat cu 6,85% în cazul probelor de tip EVA/TAC reticulate cu peroxid de benzoil și a crescut cu 43,15% după adăugarea a 55 de secunde de microunde (60 Gy+55'). La doza de iradiere de 80 Gy, alungirea remanentă a scăzut cu 43,15% de asemenea pentru probele reticulate cu peroxid de benzoil și a crescut cu 19,86% după adăugarea a 72 de secunde de microunde (80 Gy+72'). Pe baza rezultatelor obținute putem afirma că o creștere a dozei de iradiere conduce la scăderea alungirii remanente a probelor de tip EVA/TAC.

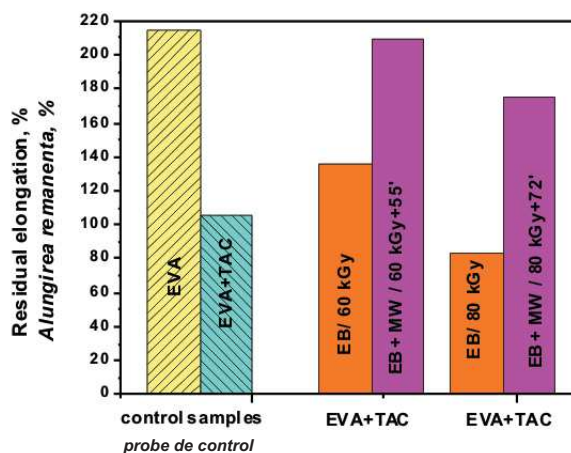


Figure 5. The EB and EB+MW effects on residual elongation of the EVA/TAC samples (EB: 6.23 MeV, $D^* = 4.2$ kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)
 Figura 5. Efectul tratamentelor cu EA și EA+MU asupra alungirii remanente a probelor de EVA/TAC (EA: 6,23 MeV, $D^* = 4,2$ kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

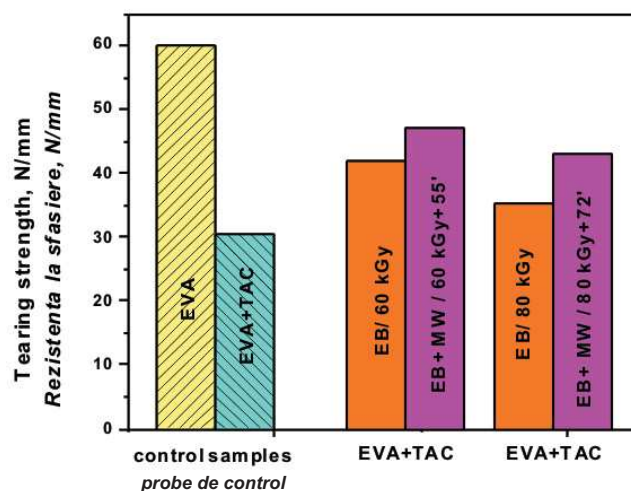


Figure 6. The EB and EB+MW effects on tearing strength of the EVA/TAC samples (EB: 6.23 MeV, $D^* = 4.2$ kGy/min; MW: 2.45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Figura 6. Efectul tratamentelor cu EA și EA+MU asupra rezistenței la sfâșiere a probelor de EVA/TAC (EA: 6,23 MeV, $D^* = 4,2$ kGy/min; MU: 2,45 GHz, SAR = 2 kW/kg)

Tearing strength (Figure 6) is also improved by irradiation, compared with peroxide cross-linking and the irradiation effect is similar to that noticed for tensile strength, elongation at break and residual elongation. Tearing strength increases by 37.70% and 16.39% for samples irradiated with 60 Gy and 80 Gy, respectively. Tearing strength improves even more by adding microwaves: it increases by 54.09% and 40.98% for samples irradiated with 60 Gy+55' and 80 Gy+72', respectively.

Rezistența la sfâșiere (Figura 6) s-a îmbunătățit, de asemenea, prin iradiere, comparativ cu cazul reticulării cu peroxid de benzoil, iar efectul iradierii este similar cu cel remarcat pentru rezistența la rupere, alungirea la rupere sau alungirea remanentă. Rezistența la sfâșiere crește cu 37,70% și 16,39% pentru probele iradiate cu 60 Gy, respectiv 80 Gy. Adăugarea microundelor îmbunătățește și mai mult rezistența la sfâșiere, aceasta crescând cu 54,09% și 40,98% pentru probele iradiate cu 60 Gy+55', respectiv 80 Gy+72'.

CONCLUSIONS

In this study, the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanoate (TAC) on the mechanical properties of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) cross-linked by electron beam (EB) and microwave (MW) processing was investigated. Comparing the mechanical properties such as tensile strength, elongation at break, residual elongation and tearing strength, of samples cross-linked by EB irradiation and combined EB + MW irradiation with those cross-linked with dibenzoyl peroxide it is easy to observe the superior efficiency of radiation treatments. Improved characteristics of hardened mixtures irradiated with EB and EB + MW are mainly due to superior qualities of EB (the process is very fast

CONCLUZII

Lucrarea de față prezintă efectul monomerului polifuncțional TAC asupra proprietăților mecanice ale copolimerului de tip EVA reticulat prin iradiere separată și/sau combinată cu EA și MU. Comparând valorile rezistenței la rupere, alungirii la rupere, alungirii remanente și rezistenței la sfâșiere ale probelor reticulate prin iradiere separată cu EA sau combinată, cu EA și MU, cu cele ale acelorași proprietăți mecanice ale probelor reticulate cu peroxid de benzoil, se observă cu ușurință eficiența superioară a tratamentelor prin iradiere. Caracteristicile îmbunătățite ale amestecurilor iradiate sunt datorate calităților superioare ale iradierii cu EA (procesul este foarte rapid, tratarea este eficientă și uniformă, iar

and due to high penetration power of radiation there is an effective and uniform curing, no polymer degradation due to high temperature as EB cross-linking occurs at room temperature) and to the advantages of MW (promote a narrow distribution of the molecular masses, as the cross-linking occurs simultaneously in the bulk of material because the microwave interaction with the entire material under irradiation promotes fast cross-linking processes). The combined EB and MW irradiation can be a viable and promising method in the material processing field, because, for a particular application of a certain elastomer, difficult to obtain using other methods, it is necessary to establish only the required EB dose, MW parameters and sample composition.

faptul că reticularea cu EA se produce la temperatura camerei (înlătură inconvenientul apariției degradării polimerului datorită temperaturii) și avantajelor MU (produce o distribuție îngustă a maselor moleculare, iar reticularea se produce simultan și foarte rapid în toată masa de material). Iradierea combinată cu EA și MU poate deveni o alternativă viabilă și promițătoare de procesare, în cazul aplicațiilor particulare pe anumii elastomeri, care sunt dificil de obținut prin alte metode, singurele condiții care trebuie să fie îndeplinite fiind stabilirea dozei de iradiere și a parametrilor câmpului de microunde, precum și compoziția probei ce trebuie tratată.

REFERENCES

1. Bhowmick, K., Vijayabaskar, V., "Electron beam curing of elastomer", *Rubb Chem Technol*, **2006**, 79, 3, 402-428.
2. Henning, S.K., "The Use of Coagents in the Radical Cure of Elastomers", *Proceedings of the 56th International Wire & Cable Symposium*, **2008**, 587-593.
3. Henning, S.K., "Use of coagents in the radical cure of elastomers", *Wire & Cable Technology International*, **2008**, XXXVI, 3, 52-59.
4. Stelescu, M.D., Manaila, E., Niculescu-Aron, I.-G., Study on the improvement of physical-mechanical characteristics in the EPDM-HPDE blends, „Politehnica” University of Bucharest, Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science, **2007**, 69, 3, 51-58.
5. Chowdhury, R., Banerji, M.S., "Electron Beam Irradiation of Ethylene-propylene Terpolymer: Evaluation of Trimethylol Propane Trimethacrylate as a Crosslink Promoter", *J Appl Polym Sci*, **2005**, 97, 3, 968-975.
6. MGM Rubber Company-Research and Development, "Electron Beam Radiation Technology for Curing", **2007**, <http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm>.
7. Stelescu, M.D., Georgescu, M., Manaila, E., Aspects regarding crosslinking of a natural rubber blend, *Proceedings of the 3rd International Conference Advanced Materials and Systems, ICAMS 2010*, 16-18 September **2010**, Bucharest, 313-318.
8. Laakso, R., "Chapter 8—Compounding with chlorinated polyethylene", in *Handbook of Specialty Elastomers*, ed.: R.C. Klingender, CRC Press, Taylor & Francis, New York, **2008**, 289-300.
9. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G., Zuga, N., "Crosslinking and grafting ethylene vinyl acetate copolymer with accelerated electrons in the presence of polyfunctional monomers", *Polym Bull*, **2012**, 68, 1, 263-285.
10. Wang, S.F., Zhang, Y., Zhang, Y.X., Zhang, C.M., Li, E.J., "Crosslinking of polyvinyl chloride by electron beam irradiation in the presence of ethylene-vinyl acetate copolymer", *J Appl Polym Sci*, **2004**, 91, 3, 1571-1575.
11. Stelescu, M.D., Niculescu-Aron, I.-G., Mănăilă, E., Processing and statistical analysis of the experimental data resulted from EPDM rubber grafting and crosslinking with accelerated electrons in the presence of TMPT, *Materiale plastice*, **2009**, 46, 1, 48-52.
12. Stelescu, M.D., Mănăilă, E., Crosslinking and Grafting the Natural Rubber by Means of Accelerated Electrons in the Presence of Trimethylol-Propane Trimethacrylate (TMPT), *Scientific Bulletin Series B*, UPB, **2007**, 69, 4, 33-38.
13. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziaei, F., "Application of Taguchi method in determining optimum level of curing system of NBR/PVC blend", *J Appl Polym Sci*, **2006**, 102, 6, 5358-5362.

14. Stelescu, M.D., Manaila, E., Zuga, N., "The use of polyfunctional monomers in the radical cure of chlorinated polyethylene", *Polymer Journal*, **2011**, 43, 9, 792–800.
15. Alvarez Grima, M.M., "Novel Co-agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers", PhD Thesis, **2007**, Print Partners Ipskamp, ISBN: 90-365-2456-3, Enschede, Netherlands, 11-25.
16. Endstra, W.C., "Application of coagents for peroxide cross-linking", *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, **1990**, 43, 9, 790-793.
17. Dikland, H.G., Ruardy, T., Van der Does, L., Bantjes, A., "New coagents in peroxide vulcanization of EPM", *Rubb Chem Technol*, **1993**, 66, 5, 693-711.
18. Oh, S.J., Koenig, J.L., "Studies of Peroxide Curing of Polybutadiene/Zinc Diacrylate Blends by Fast FT-IR Imaging", *Rubb Chem Technol*, **2000**, 73, 1, 74-79.
19. Zuga, M.D., Miu, L., Crudu, M., Bratulescu, V., Iovu, H., Manaila, E., "Products of ethylene-propylene-terpolymer rubber (EPDM) obtained by an environmentally friendly process", *Adv Mat Res – Materials and Technologies*, **2007**, 23, 333-336.
20. Zuga, M.D., Iovu, H., Trandafir, V., Manaila, E., Martin, D., Stelescu, M.M., "Study on the preparation of some biocomposites based on silicone elastomers and collagen", *J Optoelectron Adv M*, **2007**, 9, 11, 3325-3329.
21. Manaila, E., Stelescu, M.D., Craciun, G., "Characteristics of natural rubber blends vulcanized with electron beam and microwave", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 1, 43-52.
22. Manaila, E., Stelescu, M.D., Ighigeanu, D., Craciun, G., Berechet, D., "The influence of TMPT coagent on the mechanical properties of the EPDM rubber cross-linked by irradiation", *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2011**, 11, 3, 201-210.
23. Yasin, T., Ahmed, S., Yoshii, F., Makuuchi, K., "Radiation vulcanization of acrylonitrile–butadiene rubber with polyfunctional monomers", *React Funct Polym*, **2002**, 53, 2-3, 173-181.
24. Ahmed, S., Ruimin, Z., "Development of formulations of polyethylene-based flame retardant, radiation resistant wires and radiation-compatible polypropylene" In "Stability and stabilization of polymers under irradiation", IAEA TECDOC-1062, Printed by the IAEA, Austria, **1999**, 129–139.
25. Makuuchi, K., Hagiwara, M., "Radiation vulcanization of natural rubber latex with polyfunctional monomers", *J Appl Polym Sci*, **1984**, 29, 3, 965-976.
26. Odian, G., Bernstein, B.S., "Radiation crosslinking of polyethylene-polyfunctional monomer mixtures", *J Polym Sci Part A*, **1964**, 2, 6, 2835-2848.
27. Zurina, M., Ismail, H., Ratnam, C.T., "Characterization of irradiation-induced crosslink epoxidize natural rubber / ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend", *Polym Degrad Stabil*, **2006**, 91, 2723-2727.