

STUDY ON THE IMPROVEMENT OF PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS IN THE EVA/PVC BLENDS IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM IN THE PRESENCE OF TRIALLYLSOCYANURATE

STUDIUL PRIVIND ÎMBUNĂȚIREA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE AMESTECURILOR EVA/PVC IRADIATE CU ELECTRONI ACCELERAȚI ÎN PREZENȚĂ DE TRIALILIZOCIANURAT

Maria Daniela STELESCU¹, Dana GURAU¹, Gabriela CRACIUN², Elena MANAILA^{2*}

¹National Research & Development Institute for Textiles and Leather, Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., 031215, Bucharest, Romania

²National Research & Development Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, 409 Atomistilor, 077125, Magurele, Romania

STUDY ON THE IMPROVEMENT OF PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS IN THE EVA/PVC BLENDS IRRADIATION WITH ELECTRON BEAM IN THE PRESENCE OF TRIALLYLSOCYANURATE

ABSTRACT. The paper presents irradiation of thermoplastic elastomers based on ethylene-vinyl acetate (EVA) and poly(vinyl chloride) (PVC) plasticized with small ionizing radiation doses, in the presence of triallylisocyanurate (TAC), for the purpose of improving their characteristics. Results obtained from the study have shown that by irradiating blends of EVA/PVC in presence of TAC, new materials with improved properties have been obtained, as a result of crosslinking reactions and reorientation of sample particles under the influence of accelerated electrons. The optimal irradiation dose and the optimal TAC concentration can be chosen depending on the composition of each blend and on the applications of the final product.

KEY WORDS: EVA, PVC, TAC, irradiation, physico-mechanical properties

STUDIUL PRIVIND ÎMBUNĂȚIREA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE AMESTECURILOR EVA/PVC IRADIATE CU ELECTRONI ACCELERAȚI ÎN PREZENȚĂ DE TRIALILIZOCIANURAT

REZUMAT. Lucrarea prezintă iradierea unor elastomeri termoplastici pe bază de etilen vinil acetat (EVA) și policlorură de vinil (PVC) plastifiată cu doze mici de radiație ionizantă, în prezență de trialilizocianurat (TAC), cu scopul de a îmbunătăți caracteristicile acestora. Rezultatele obținute în urma studiului au arătat că prin iradierea amestecurilor de EVA/PVC în prezența TAC, s-au obținut materiale cu proprietăți îmbunătățite, ca urmare a reacțiilor de reticulare și de reorientare a particulelor probelor sub influența electronilor accelerați. Doza optimă de iradiere și concentrația optimă de TAC se pot alege în funcție de compoziția fiecărui amestec în parte și de utilizările produsului final.

CUVINTE CHEIE: EVA, PVC, TAC, iradiere, proprietăți fizico-mecanice

ETUDE SUR L'AMÉLIORATION DES CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES ET MÉCANIQUES DES MÉLANGES EVA/PVC IRRADIÉS PAR FAISCEAU D'ÉLECTRONS DANS LA PRÉSENCE DE TRIALLYL ISOCYANURATE

RÉSUMÉ. Cet article présente l'irradiation d'élastomères thermoplastiques mélanges à base d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et le chlorure de polyvinyle (PVC) plastifié avec de faibles doses de rayonnements ionisants en présence du triallyl isocyanurate (TAC) afin d'améliorer leurs propriétés. Les résultats obtenus à partir de l'étude ont montré que par l'irradiation des mélanges EVA/PVC en présence de TAC on a obtenu des matériaux avec des propriétés améliorées en raison des réactions de réticulation et la réorientation des particules d'échantillons sous l'influence des électrons accélérés. La dose optimale de radiation et la concentration optimale de TAC peuvent être choisies selon la composition de chaque mélange séparément et selon les utilisations du produit final.

MOTS CLÉS: EVA, PVC, TAC, irradiation, propriétés physiques et mécaniques

INTRODUCTION

Blends of ethylene–vinyl acetate (EVA) copolymers and poly(vinyl chloride) (PVC) have been extensively studied by many authors by means of different techniques [1–3]. The great interest for EVA/PVC mixtures is due to the fact that EVA, being a highly flexible polymer, can act as plasticizer of PVC, with the advantage to avoid the addition of low molecular plasticizers. In fact the migration of these

INTRODUCERE

Amestecurile din copolimeri etilen vinil acetat (EVA) și policlorură de vinil (PVC) au fost studiate extensiv de mulți autori, utilizând diverse tehnici [1–3]. Interesul semnificativ pentru amestecurile EVA/PVC se datorează faptului că EVA, un polimer foarte flexibil, se poate comporta ca un plastifiant pentru PVC, având avantajul de a nu necesita adăugarea unor plastifianți cu moleculă mică. De fapt, migrarea celor din urmă în

* Correspondence to: Elena MANAILA, National Research & Development Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, 409 Atomistilor, 077125, Magurele, Romania, email: elena.manaila@yahoo.com

latter in PVC matrices is a considerable problem, especially as regards the stiffening of the final products as well as the potential health risks for medical and food packaging applications. EVA/PVC is an interesting system also because it is an example of homopolymer–copolymer miscible blend although the homopolymers from the three repeating units are immiscible among themselves: PVC is immiscible with polyethylene and also with poly(vinyl acetate), but forms miscible mixtures with EVA within a specified range of copolymer composition. It has been suggested that the dependence of miscibility on the copolymer composition is due to repulsion forces between the two different copolymeric units [1-5].

The paper presents irradiation of blends based on EVA and PVC with small ionizing radiation doses, in the presence of triallylisocyanurate (TAC), for the purpose of improving their characteristics. Through electron beam (EB) irradiation the purpose is to obtain: (a) optimization of interfacial tension; (b) stabilization of the morphology against high stress during development; and (c) enhanced adhesion between the phases in the solid state [6-8]. Thus, compatibility between the two phases is improved and, as a result, better characteristics are obtained. The main advantages of sample irradiation compared to other methods used in processing elasto-plastic materials to improve their properties are: (a) it can be directly applied to the finished product, offering dimensional stability, (b) due to ionizing radiation properties, certain characteristics can be improved or products with unique properties can be obtained, which cannot be achieved using other methods, (c) by using high power accelerators volatile organic compound emissions are reduced, energy is better used and a more exact control of the process is obtained [8-9]. Research papers have been published suggesting that appropriate polyfunctional monomers (PFMs), also called coagents, in polymer matrix could be used to obtain desired physical properties of the blend at lower irradiation doses. Coagents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [10-13]. From previous studies [13-14] it was concluded that the most efficient PFM for EVA copolymer blends has been triallylisocyanurate (TAC). In this paper, the influence of TAC concentration on characteristics of EVA/PVC blends irradiated with EB.

matricele de PVC este o problemă importantă, mai ales cu privire la întărirea produselor finale, precum și riscurile de sănătate ce pot apărea în cadrul utilizărilor în medicină și la ambalarea produselor alimentare. EVA/PVC este un sistem interesant și pentru că reprezintă un exemplu de amestec miscibil între un homopolimer și un copolimer, deși homopolimerii din cele trei unități care se repetă sunt imiscibili între ei: PVC este imiscibil cu polietilena și cu poliacetatul de vinil, dar formează amestecuri miscibile cu EVA într-un anumit interval al compoziției copolimerului. S-a sugerat că dependența gradului de miscibilitate de compoziția copolimerului se datorează forțelor de repulsie dintre cele două unități copolimerice diferite [1-5].

Lucrarea prezintă iradierea amestecurilor pe bază de EVA și PVC cu doze mici de radiații ionizante, în prezență de trializocianurat (TAC), în scopul de a îmbunătăți caracteristicile acestora. Obiectivul iradierii cu electroni accelerați (EA) este de a obține: (a) optimizarea tensiunii interfaciale; (b) stabilizarea morfologiei împotriva solicitării mari din timpul dezvoltării; și (c) o adeziune mai bună între faze în stare solidă [6-8]. Astfel, se îmbunătățește compatibilitatea dintre cele două faze și, prin urmare, se obțin caracteristici mai bune. Principalele avantaje ale iradierii probelor, în comparație cu alte metode utilizate la prelucrarea materialelor elasto-plactice pentru a le îmbunătăți proprietățile, sunt următoarele: (a) se poate aplica direct pe produsul finit, conferind stabilitate dimensională, (b) datorită proprietăților radiației ionizante, se pot îmbunătăți anumite caracteristici sau se pot obține produse cu proprietăți unice, care nu se pot obține utilizând alte metode, (c) prin utilizarea unor acceleratori de mare putere, se reduc emisiile de compuși organici volatili, energia este utilizată mai eficient și se obține un control mai precis asupra procesului [8-9]. Au fost publicate lucrări de cercetare care sugerează că anumiți monomeri polifuncționali (PFMs), numiți și coagenți, se pot utiliza în matricea polimerică pentru a obține proprietățile fizice dorite pentru amestecuri polimerice la doze mici de iradiere. Coagenții sunt molecule organice multifuncționale care au o reactivitate foarte mare față de radicalii liberi [10-13]. Din studiile anterioare [13-14] s-a concluzionat că cel mai eficient monomer polifuncțional pentru amestecurile de copolimer EVA a fost trializocianuratul (TAC). În această lucrare se va stabili influența concentrației de TAC asupra caracteristicilor amestecurilor EVA/PVC iradiată cu EB.

EXPERIMENTAL

Materials

The following raw materials were used: (1); ethylene vinyl acetate copolymer Elvax 260 (2) plasticized PVC prepared from: PVC with a 64 K-wert value, dioctyl phthalate (DOP), PVC stabilizer (LGP 8008) and antioxidant (Uvinul 5050H); (3) polyfunctional monomer triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70, (4) zinc oxide, (5) stearophanic acid, (6) polyethylene glycol PEG 4000. Table 1 presents the materials used in the mixtures and their main characteristics.

Sample Preparation

Blends based on EVA and plasticized PVC were obtained in two stages: (1) PVC plasticizing and (2) preparing blends based on EVA and plasticized PVC.

1. PVC plasticizing was accomplished by plasticizer (DOP) absorption into PVC when mixing in a 2 L vessel of plasticorder PLV 330 Brabender at 70 rpm, temperature of 40°C for 10 min. For a good thermal stability, temperature stabilizer and antioxidants have been introduced over time. The resulted plasticized PVC is processed into a sheet on a laboratory roll electrically heated, the resulted sheet being used in the next stage in the blend preparation. Table 2 presents the recipe of PVC plasticizing blend.

2. Blends containing EVA, plasticized PVC, zinc oxide, stearophanic acid and polyethylene glycol were prepared by mixing on an electrically heated laboratory roll at max. 100°C, working time 5'. Plates of 150x150x2 mm³ were prepared to determine physico-mechanical properties using an electrical laboratory press. Press working temperature was 160°C, pre-heating time 2', modeling time 5' and room temperature cooling time 2'. EVA/plasticized PVC blends were developed, containing 100, 75, 50 and 25% (mass percentages) EVA respectively. In the blend containing 25% EVA and 75% plasticized PVC, TAC was introduced in amounts of 3 phr (parts to 100 parts elastomer), 6 phr, 9 phr and 12 phr, in order to determine the influence of this type of polyfunctional monomer on the characteristics of such a blend. The TAC polyfunctional monomer was selected to be used in crosslinking by electron beam irradiation of EVA as a result of previous studies [14].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

S-au utilizat următoarele materii prime: (1) copolimer etilen vinil acetat Elvax 260; (2) PVC plastifiat preparat din: PVC cu Kw 64, dioctilftalat (DOF), stabilizator pentru PVC (LGP 8008) și antioxidant (Uvinul 5050H); (3) monomer polifuncțional triailcianurat Luvomaxx TAC DL 70, (4) oxid de zinc, (5) acid stearic, (6) polietilen glicol PEG 4000. Tabelul 1 prezintă materialele utilizate în amestecuri și principalele lor caracteristici.

Pregătirea probelor

Amestecurile pe bază de EVA și PVC plastifiat au fost obținute în două etape: (1) plastifierea PVC-ului și (2) pregătirea amestecurilor pe bază de EVA și PVC plastifiat.

1. Plastifierea PVC-ului s-a realizat prin absorbția plastifiantului (DOF) în PVC în timpul amestecării în vasul de 2 L al Plasticorder-ului PLV 330 Brabender la 70 rpm, la temperatura de 40°C timp de 10 min. Pentru o stabilitate termică bună în timp, s-au introdus stabilizatorul de temperatură și antioxidanți. PVC-ul plastifiat rezultat s-a prelucrat sub formă de foaie pe un valț de laborator cu încălzire electrică, iar foaia rezultată s-a utilizat în etapa următoare, la pregătirea amestecului. Tabelul 2 prezintă receptura amestecului de PVC plastifiat.

2. Amestecurile care conțin EVA, PVC plastifiat, oxid de zinc, acid stearic și polietilen glicol s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț de laborator cu încălzire electrică la max. 100°C, timp de lucru 5'. S-au realizat plăci de 150 x 150 x 2 mm³ pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice utilizând o presă electrică de laborator. Temperatura de lucru la presă a fost 160°C, timp de preîncălzire 2', timp de modelare 5' și timp de răcire la temperatura camerei 2'. S-au realizat amestecuri EVA/PVC plastifiat care conțin 100, 75, 50, 25% (procente de masă) EVA. În amestecul care conține 25% EVA și 75% PVC plastifiat s-a introdus TAC în cantități de 3 phr (părți la 100 părți elastomer), 6 phr, 9 phr și 12 phr, pentru a se determina influența acestui tip de monomer polifuncțional asupra caracteristicilor amestecului. Monomerul polifuncțional TAC a fost selectat pentru a fi utilizat la reticularea prin iradiere cu electroni accelerați a EVA în urma unor studii realizate anterior [14].

Table 1: Characteristics of materials used
 Tabelul 1: Caracteristicile materialului utilizat

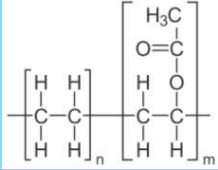
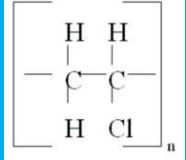
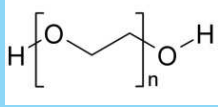
Materials used <i>Materiale utilizate</i>	Characteristics <i>Caracteristici</i>	Chemical structure <i>Structura chimică</i>
Elvax 260 Ethylene vinyl acetate copolymer <i>Copolimer etilen vinil acetat</i>	27.8% wt% vinyl acetate content Flow index (MFI) 5.5 g/10 min at 190°C and 2.16 kg load <i>Conținut acetat de vinil: 27,8% wt%</i> <i>Indice de curgere: 5,5 g/10 min la 190°C și sarcina de 2,16 kg</i>	
PVC	K-wert value 64 moisture and volatile 0.2% Absorption of plasticizer DOP 100% <i>Valoarea K 64</i> <i>Umiditate și materii volatile 0,2%</i> <i>Absorbția plastifiantului DOP 100%</i>	
PVC stabilizer LFR 8008 <i>Stabilizator PVC LFR 8008</i>	Diatomic lead phosphite content 10-30% Tribasic lead sulphate content 30-60% Lead stearate diatomic content 10-30% <i>Conținut de fosfit de plumb diatomic 10-30%</i> <i>Conținut de sulfat de plumb tribazic 30-60%</i> <i>Conținut de stearat de plumb diatomic 10-30%</i>	-
Diocetyl phthalate (DOP) <i>Diocilftalat (DOF)</i>	Density 0.984 g/cm ³ pH 7 99.5% purity <i>Densitate 0,984 g/cm³</i> <i>pH 7</i> <i>Puritate 99,5%</i>	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
Zinc stearate <i>Stearat de zinc</i>	Zn content 11% Melting point 127°C <i>Conținut Zn 11%</i> <i>Punct de topire 127°C</i>	-
Antioxidant Uvinul 5050H	Density 0.99 g/cm ³ Melting temperature range 95-125°C Heat stability higher than 300°C pH 7 <i>Densitate 0,99 g/cm³</i> <i>Interval temperatură de topire 95-125°C</i> <i>Stabilitate termică peste 300°C</i> <i>pH 7</i>	HALS – Aromatic secondary amines <i>HALS – amine secundare aromatice</i>
Polyethylene glycol PEG 4000 <i>Polietilenglicol PEG 4000</i>	Density: 1.128 g/cm ³ Melting point range: 4-8°C <i>Densitate: 1,128 g/cm³</i> <i>Interval punct de topire: 4-8°C</i>	
Stearophanic acid <i>Acid stearic</i>	Titre fatty acids 59 Mineral acids absence <i>Titru acizi grași 59</i> <i>Absență de acizi minerali</i>	-

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

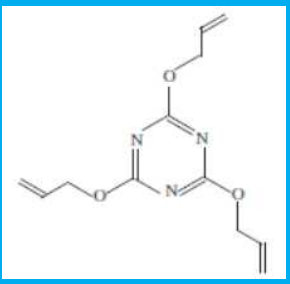
Materials used <i>Materiale utilizate</i>	Characteristics <i>Caracteristici</i>	Chemical structure <i>Structura chimică</i>
Zinc oxide - Vulcanization activator <i>Oxid de zinc - activator de vulcanizare</i>	Zinc oxide content 99.2% Humidity 0.15% Free zinc 0.14% <i>Conținut de oxid de zinc 99,2%</i> <i>Umiditate 0,15%</i> <i>Zinc liber 0,14%</i>	ZnO
Triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70 <i>Trialilcianurat Luvomaxx TAC DL 70</i>	Melting point: 26–28°C Boiling point: 119–120°C 26% percentage of ash Density: 1.34 g/cm ³ 30% active synthetic silica <i>Punct de topire: 26–28°C</i> <i>Punct de fierbere: 119–120°C</i> <i>Conținut cenușă 26%</i> <i>Densitate: 1,34 g/cm³</i> <i>Dioxid de siliciu sintetic activ 30%</i>	

Table 2: Recipe of PVC plasticizing blend
Tabelul 2: Receptura de plastifiere a amestecului de PVC

Ingredients <i>Ingrediente</i>	Amounts (g) <i>Cantități (g)</i>
PVC	1000
DOP	500
LFR 8008	40
Zinc stearate <i>Stearat de zinc</i>	5
Uvinul 5050	10

Electron Beam Irradiation

The samples were packed in a polyethylene film and were irradiated at doses ranging from 5 to 20 Mrad (1 Mrad = 10 Gy) irradiation in the ILU-6M cavity electron accelerator at room temperature. The accelerator consists mainly of two systems: the electron acceleration system (including resonator, RF generator, vacuum pumps for the accelerating structure etc.) or accelerated electron generator, and accelerated electron scanning system. The ILU-6M is a resonator-type accelerator, operating at 1155 MHz. This accelerator generates electron beam pulses of 0.375 ms duration, up to 0.32 A current peak intensity

Iradieria cu electroni accelerați

Probele au fost învelite în folie de polietilenă și au fost supuse iradierii la doze în intervalul 5-20 Mrad (1 Mrad = 10 Gy) în acceleratorul de electroni ILU-6M la temperatura camerei. Acceleratorul constă în principal din două sisteme: sistemul de accelerare a electronilor (care include rezonatorul, generatorul RF, pompele de vid pentru structura de accelerare etc.) sau generatorul de electroni accelerați și sistemul de scanare cu electroni accelerați. Acceleratorul ILU-6M este de tip rezonator și funcționează la 1155 MHz. Acest accelerator generează impulsuri de electroni accelerați de durată 0,375 ms, cu intensitatea maximă a

and up to 6 mA mean current intensity. The cross-sectional size of the scanned EB at the ILU-6M vacuum window exit is 1100 mm x 65 mm. The EB effects are related to the absorbed dose (D), expressed in Gray or $J\ kg^{-1}$. The single pass dose with conveyor under the ILU-6M scanner is adjustable from 12.5 kGy to 50 kGy. The layers of three sandwiched sheets were irradiated by repeatedly passing on a conveyor under the ILU-6M scanner in atmospheric conditions and at room temperature of 25°C.

According to the Technical Report Series No. 277 [15], the absorbed dose is the major parameter in the accelerated electron radiation. The vulcanizing and grafting process performances are provided by the severe control of this parameter.

The relation defining the absorbed dose is:

$$D = d\varepsilon/dm \quad (1)$$

where $d\varepsilon$ is the mean energy given up by the ionizing radiation to the mass amounts dm of the substance interacting with this ionizing radiation. dm is emphasized to be very low but not so low that the mean energy $d\varepsilon$ given up by the radiation would undergo a significant fluctuation. Absorbed dose is measured in J/kg. The SI unit measure for the absorbed dose is the gray (Gy): 1 Gy = 1 Joule/kg; 10 kGy = 1 Mrad.

To control the radiation dose EA, the methodology used was that of measurements of absorbed dose in accelerated electron beams with the chemical system "ceric sulfate – cerous sulfate" according to ISO/DIS 15555/1997 and *Manual on Radiation Dosimetry* by Niels W. Holm and Roger J. Berry [16].

Laboratory Tests

Mechanical properties of samples were measured on a Schopper tensile tester with a nominal rate of the traverse of the moving grip of 460 mm/min. Modulus at 100% strain, tensile strength and elongation at break tests were carried out according to the conditions described in ISO 37/2012, on dumb-bell shaped specimens of Type 2. Tearing strength tests were carried out using angular test pieces (type II) according to SR EN 12771/2003. Hardness of materials was measured using the Shore A scale with samples of 6 mm

curentului de până la 0,32 A și intensitatea medie a curentului de până la 6 mA. Dimensiunea secțiunii transversale a sistemului de scanare a EA la fereastra de ieșire a ILU-6M este 1100 mm x 65 mm. Efectele EA sunt legate de doza absorbită (D), exprimată în Gray sau $J\ kg^{-1}$. Doza la o singură trecere a transportorului sub scanner-ul ILU-6M este reglabilă de la 12,5 kGy la 50 kGy. Sandvișurile cu trei foi au fost iradiate prin trecerea repetată pe un transportor sub scanner-ul ILU-6M în condiții atmosferice și la temperatura camerei de 25°C.

Conform Seriei de Rapoarte Tehnice Nr. 277 [15], doza absorbită este principalul parametru în radiația cu electroni accelerați. Performanțele proceselor de vulcanizare și grefare sunt date de controlul strict al acestui parametru.

Relația care definește doza absorbită este:

unde $d\varepsilon$ este energia medie cedată de radiația ionizantă cantităților de masă, dm , ale substanței care interacționează cu această radiație ionizantă. Se subliniază că dm trebuie să aibă o valoare mică, însă nu atât de mică încât să ducă la o fluctuație semnificativă a energiei medii $d\varepsilon$ cedate de radiație. Doza absorbită se măsoară în J/kg. Unitatea de măsură conform SI pentru doza absorbită este Gray (Gy): 1 Gy = 1 Joule/kg.; 10 kGy = 1 Mrad.

Pentru a controla doza de radiație cu EA, s-a utilizat metodologia măsurării dozei absorbite în fasciculele de electroni accelerați în sistemul chimic "sulfat de ceriu – sulfat ceros" conform ISO/DIS 15555/1997 și *Manualului de dozimetrie a radiațiilor* de Niels W. Holm și Roger J. Berry [16].

Teste de laborator

Proprietățile mecanice ale probelor au fost determinate cu un aparat de încercare mecanică Schopper, la o viteză a capetelor de prindere de 460 mm/min. Modulul de elasticitate la întindere 100%, rezistența la rupere și alungirea la rupere au fost determinate conform condițiilor descrise în ISO 37/2012, pe epruvete în formă de halteră de tip 2. Testarea rezistenței la sfâșiere s-a efectuat utilizând epruvete de testare unghiulare (de tip II) conform SR EN 12771/2003. Duritatea materialelor s-a măsurat pe scara Shore A pe epruvete de 6 mm grosime, utilizând

thickness, by using a hardener tester according to ISO 7619-1/2011. Elasticity was evaluated with a Schoob test machine using 6 mm thick samples, according to ISO 4662/2009.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Establishing the Composition Action onto the Physico-Mechanical Characteristics

In order to establish how the compositions acts on the characteristics were prepared blends based on EVA(Elvax 260)/plasticized PVC and containing different percentages: 100, 75, 50, 25 and 0% (EVA weight from the total polymer mass).

Analyzing the physico-mechanical properties of EVA/plasticized PVC blends in Table 3, it is noticed that the decrease in EVA amount in the blends results in: an irregular variation of hardness and elongation at break, a decrease in elasticity and a minimum value for tear strength and 100% modulus. These characteristics indicate that EVA/PVC blends have low degrees of miscibility.

Many studies have shown that EVA/PVC blends form one-phase, two-phase and semi-compatible phases. These blends have been thoroughly studied by various techniques [1-6] and it has been shown that by varying the concentration of vinyl acetate (VA) in the copolymer and the composition of EVA in the blend, one may observe the different phase relations. The VA concentration in the EVA copolymer appears to be the controlling factor concerning the compatibility of the EVA/PVC blends. When the VA concentration is less than 40 or greater than 75 weight %, it is commonly accepted that the corresponding copolymer is immiscible with PVC. The EVA/PVC blend goes through what may be termed a "window of miscibility" when the VA concentration of the copolymer is between 40 and 75 weight % [3]. In this VA concentration region there exists at least partial compatibility between the EVA copolymer and poly(vinyl chloride). Blends of EVA/PVC containing 60-75 weight % VA in the EVA copolymer have been found to be completely miscible; whereas, only partial compatibility has been suggested for blends when the VA concentration is between 40 and 60% [1-6, 17].

un aparat de testare a durității conform ISO 7619-1/2011. Elasticitatea s-a evaluat cu un aparat Schoob utilizând probe de 6 mm grosime, conform ISO 4662/2009.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Stabilirea influenței compoziției asupra caracteristicilor fizico-mecanice

Pentru a stabili influența compozițiilor asupra caracteristicilor, s-au pregătit amestecuri pe bază de EVA (Elvax 260)/PVC plastifiat, cu diferite cantități de EVA, și anume: 100, 75, 50, 25 și 0% (procente de masă de EVA din masa totală a polimerului).

Analizând proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor EVA/PVC plastifiat din Tabelul 3, se observă că, odată cu scăderea cantității de EVA din amestecuri, au loc: o variație neuniformă a durității și alungirii la rupere, scăderea elasticității iar rezistența la rupere și modulul 100% prezintă un minim. Aceste caracteristici indică faptul că amestecurile EVA/PVC au grad scăzut de miscibilitate.

Multe studii au arătat că amestecurile EVA/PVC formează o fază, două faze și faze semi-compatibile. Aceste amestecuri au fost studiate în detaliu prin diverse tehnici [1-6] și s-a demonstrat că variind concentrația de acetat de vinil (VA) din copolimer și compoziție de EVA din amestec, se poate observa diferitele relații de fază. Concentrația de VA din copolimerul EVA pare să fie factorul decisiv în privința compatibilității amestecurilor EVA/PVC. Când concentrația de VA este mai mică decât 40 sau mai mare decât 75 procente de masă, copolimerul corespunzător este imiscibil cu PVC. Amestecul EVA/PVC trece prin ceea ce se poate numi "fereastră de miscibilitate" când concentrația de VA din copolimer se situează între 40 și 75 procente de masă [3]. În această zonă de concentrație a VA există compatibilitate cel puțin parțială între copolimerul EVA și policlorura de vinil. S-a arătat că amestecurile de EVA/PVC care conțin 60-75 procente de masă VA în copolimerul EVA sunt complet miscibile; în timp ce doar o compatibilitate parțială s-a sugerat pentru amestecurile cu concentrație VA între 40 și 60% [1-6, 17].

Rellick et al. [3] have shown that blends of an ethylene-vinyl acetate copolymer containing 45% by weight VA (EVA45) and PVC are completely miscible only at the composition extremes of the blend. When the EVA45 concentration is between 10 and 75%, the blends have been described as semi-compatible. There has been some debate regarding the nature of this compatibility and several articles have reviewed this aspect of the EVA45/PVC blend [1-6]. As in the blends we developed EVA concentration is between 10 and 75%, and at the same time the VA concentration is less than 40 weight %, it is commonly accepted that the corresponding copolymer is immiscible with PVC, therefore EVA/PVC blends obtained have been shown to form two-phase and semi-compatible phases. Physico-mechanical properties of blends obtained confirm these results found in the literature.

Rellick et al. [3] au arătat că amestecurile dintr-un copolimer etilen vinil acetat care conține 45 procente de masă VA (EVA45) și PVC sunt complet miscibile doar la valori extreme ale compoziției amestecului. Când concentrația EVA45 se situează între 10 și 75%, amestecurile au fost descrise ca fiind semi-compatibile. A existat o dezbatere cu privire la natura acestei compatibilități și câteva articole au analizat acest aspect al amestecului EVA45/PVC [1-6]. Deoarece în amestecurile realizate de noi concentrația de EVA se situează între 10 și 75% și, în același timp, concentrația de VA are mai puțin de 40 procente de masă, copolimerul corespunzător este imiscibil cu PVC-ul, deci s-a demonstrat că amestecurile EVA/PVC obținute formează două faze și faze semi-compatibile. Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor obținute confirmă aceste rezultate din literatura de specialitate.

Table 3: Physico-mechanical characteristics versus blends composition
Tabelul 3: Caracteristicile fizico-mecanice în funcție de compoziția amestecurilor

Characteristics / blends composition <i>Caracteristici / compoziția amestecurilor</i>	EVA	EVA 75% PVC 25%	EVA 50% PVC 50%	EVA 25% PVC 75%	PVC
Hardness, °ShA <i>Duritate, °ShA</i>	80	81	85	84	87
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i>	42	28	18	11	8
100 % Modulus, N/mm ² <i>Modul 100%, N/mm²</i>	2.8	3	4.5	6.5	9.7
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistența la rupere, N/mm²</i>	4.7	3.8	4.5	7.2	13.4
Elongation at break, % <i>Alungirea la rupere, %</i>	527	560	120	180	213
Tear strength, N/mm <i>Rezistența la sfâșiere, N/mm</i>	49	34	38.5	49.5	77

Establishing the EB Action onto the Physico-Mechanical Characteristics of Blends

As noticed from results presented in Table 3, obtained EVA/PVC blends have poor physico-mechanical characteristics compared to those of their components, indicating a low degree of miscibility between the two phases of EVA/PVC blends. In order to improve physico-mechanical properties of blends, samples are irradiated with EB. Figures 1-6 present the influence of physico-mechanical characteristics

Stabilirea influenței EA asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale amestecurilor

Așa cum se observă din rezultatele prezentate în Tabelul 3, amestecurile EVA/PVC obținute au caracteristici fizico-mecanice slabe comparativ cu cele ale materialelor componente, indicând un grad scăzut de miscibilitate între cele două faze ale amestecurilor EVA/PVC. Pentru îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice ale amestecurilor se realizează iradierea cu EA a probelor. În Figurile 1-6 este prezentată influența

depending on the irradiation dose for EVA/PVC blends with various compositions. The obtained results reveal that upon increasing the irradiation dose, for all blends, there was an increase in hardness, elasticity, 100% modulus, a decrease in elongation at break, and tensile and tear strength showed a maximum specific for each composition, following a slight decrease. These changes are more prominent in blends with a higher EVA content. They occur as a result of: (1) EVA crosslinking (formation of crosslinking bridges between EVA macromolecules) by EB irradiation, leading to an increase in hardness, elasticity, 100% modulus, tensile strength and tear strength and a decrease in elongation at break; (2) formation of a copolymer at the interface of the two phases as a result of EB action, which has the role of compatibilizer and leads to improving properties by optimization of interfacial tension, enhanced adhesion between the phases in the solid state etc.

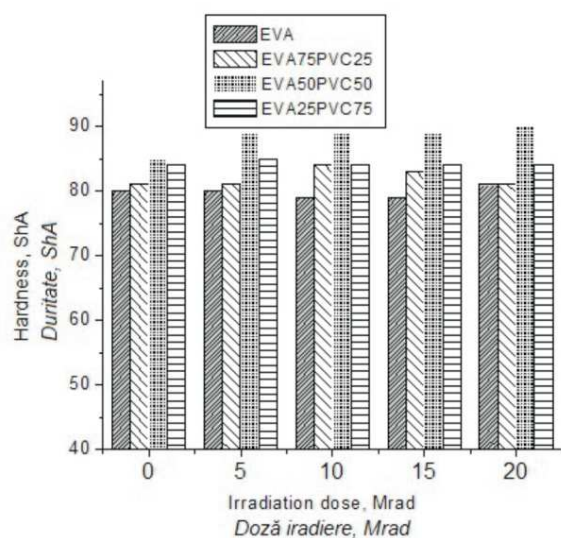


Figure 1. Hardness versus EB irradiation dose and blends type

Figura 1. Duritatea fiecărui tip de amestec în funcție de doza de iradiere cu EA

caracteristicilor fizico-mecanice în funcție de doza de iradiere pentru amestecurile EVA/PVC cu diferite compoziții. Rezultatele obținute arată că la creșterea dozei de iradiere, la toate amestecurile are loc o creștere a durității, elasticității, modului 100%, o scădere a alungirii la rupere, iar rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere au prezentat o valoare maximă specifică pentru fiecare compoziție în parte, urmată de o ușoară scădere. Aceste modificări sunt mai accentuate la amestecurile cu un conținut mai mare de EVA. Ele apar ca urmare a: (1) reticulării EVA (formării unor punți de reticulare între macromoleculele de EVA) prin iradiere cu EA care conduce la creșterea durității, elasticității, modului 100%, rezistenței la rupere și rezistenței la sfâșiere și la scăderea alungirii la rupere; (2) formării unui copolimer la interfața dintre cele două faze sub acțiunea EA, care are rol de compatibilizator și conduce la îmbunătățirea proprietăților prin optimizarea tensiunii interfaciale, adeziunea îmbunătățită între faze în starea solidă etc.

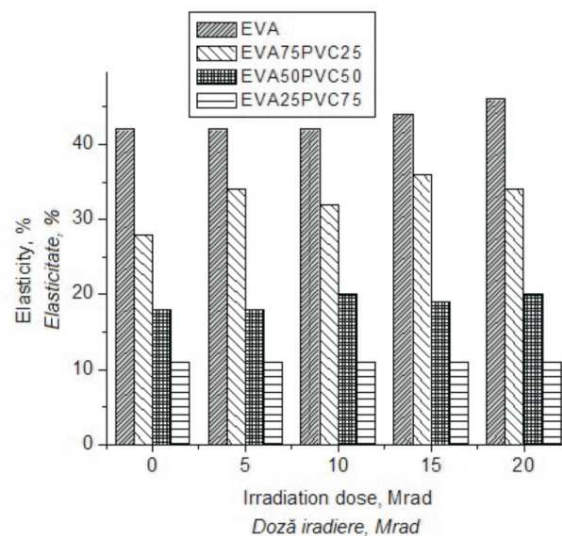


Figure 2. Elasticity versus EB irradiation dose and blends type

Figura 2. Elasticitatea fiecărui tip de amestec în funcție de doza de iradiere cu EA

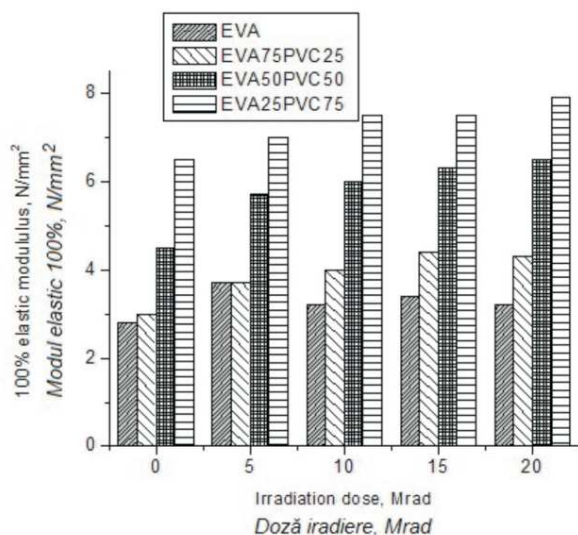


Figure 3. 100% elastic modulus versus EB irradiation dose and blends type
 Figura 3. Modulul elastic 100% al fiecărui tip de amestec în funcție de doza de iradiere cu EA

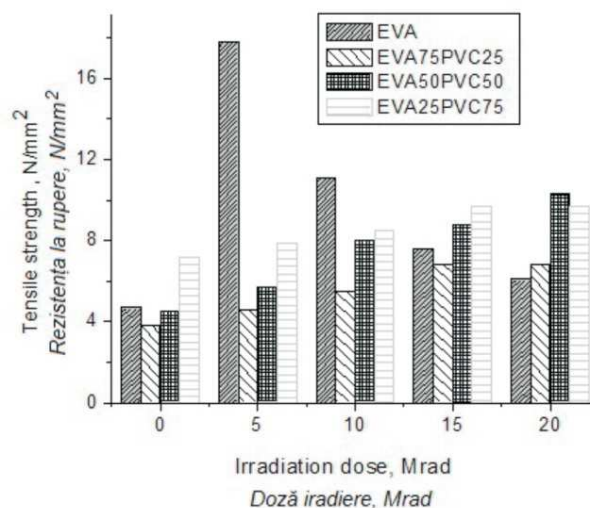


Figure 4. Tensile strength versus EB irradiation dose and blends type
 Figura 4. Rezistența la rupere a fiecărui tip de amestec în funcție de doza de iradiere cu EA

Establishing the TAC Amount Action onto the Characteristics of an EB Irradiated EVA/PVC Blend

Chemical additives known as coagents are used in conjunction with radical cure systems such as organic peroxides and electron beam (EB) irradiation. They are used in the cure of elastomers to promote crosslinking reactions and improve physical properties. Coagents are typically polyfunctional monomers (PFMs) and can participate in a number of radical reaction mechanisms, the most beneficial being grafting and radical addition. By increasing the crosslink density of the compound, network performance can be improved [10-13]. From previous studies [13-14] it was concluded that the most efficient PFM for EVA copolymer blends has been triallylisocyanurate (TAC).

In our experiments, the EVA/PVC blend (25% EVA and 75% PVC mass proportion reported to the amount of polymer in the blend) was grafted and crosslinked by means of the accelerated electrons in the presence of a multifunctional monomer - TAC, and the influences of the TAC percentage and accelerated electron irradiation dose on the physical-mechanical characteristics of the samples were investigated. The obtained results reveal that (Figures 7-12): all physico-

Stabilirea influenței cantității de TAC asupra caracteristicilor unui amestec EVA/PVC iradiat cu EA

Adivivii chimici cunoscuți drept coagenți sunt utilizați în conjuncție cu sisteme de vulcanizare radicală, precum peroxizii organici și iradierea cu electroni accelerați (EA). Aceștia sunt utilizați în vulcanizarea elastomerilor pentru a facilita reacțiile de reticulare și pentru a îmbunătăți proprietățile fizice. Coagenții sunt de obicei monomeri polifuncționali (PFMs) și pot participa într-o serie de mecanisme de reacții radicale, cele mai avantajoase fiind greafarea și adiția radicalică. Performanța rețelei se poate îmbunătăți prin creșterea densității de reticulare a compusului [10-13]. Din studiile anterioare [13-14] s-a concluzionat că cel mai eficient PFM pentru amestecurile de copolimeri EVA a fost triililizocianuratul (TAC).

În experimentele noastre, amestecul EVA/PVC (25% EVA și 75% PVC proporție de masă raportat la cantitatea de polimer din amestec) a fost grefat și reticulat utilizând electroni accelerați în prezența unui monomer multifuncțional - TAC și s-a investigat influența cantității de TAC și a dozei de iradiere cu electroni accelerați asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale probelor. Rezultatele obținute arată că (Figurile 7-12): toate caracteristicile fizico-mecanice se

mechanical characteristics improve for blends containing TAC (Figures 7-12) compared to similar ones in which TAC was not introduced (Figures 1-6), the highest increases were for 100% modulus, tensile strength and tear strength. The best results were obtained for blends containing 3 phr TAC and 6 phr TAC, respectively.

îmbunătățesc la amestecurile care conțin TAC (Figurile 7-12) comparativ cu cele similare în care nu s-a introdus TAC (Figurile 1-6), cele mai mari creșteri au fost pentru modulul 100%, rezistența la rupere și rezistența la sfâșiere. La amestecurile care conțin 3 phr TAC, respectiv 6 phr TAC s-au obținut cele mai bune rezultate.

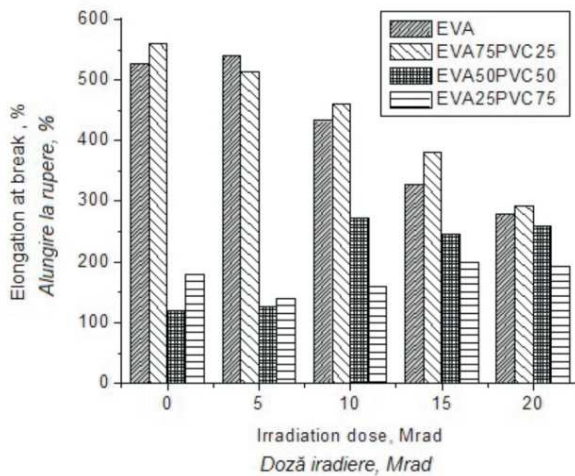


Figure 5. Elongation at break versus EB irradiation dose and blends type
 Figura 5. Alungirea la rupere a fiecărui tip de amestec în funcție de doza de iradiere cu EA

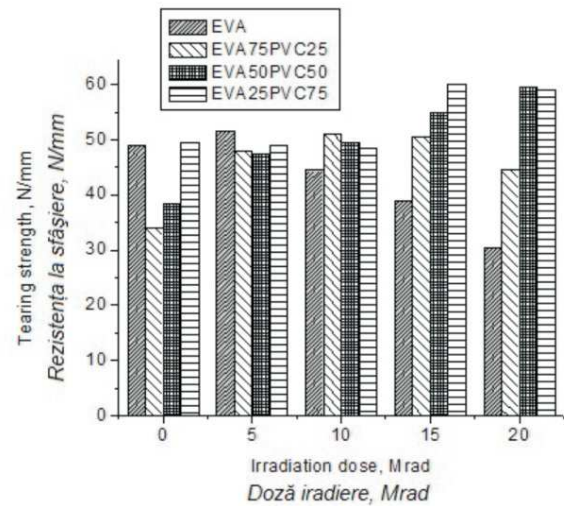


Figure 6. Tearing strength versus EB irradiation dose and blends type
 Figura 6. Rezistența la sfâșiere a fiecărui tip de amestec în funcție de doza de iradiere cu EA

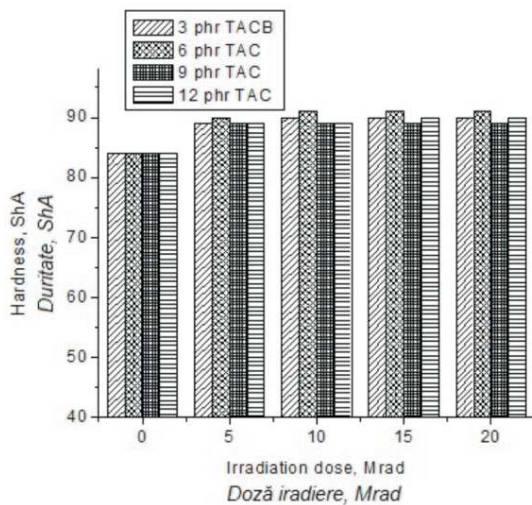


Figure 7. Hardness versus EB irradiation dose and TAC concentration
 Figura 7. Duritatea în funcție de doza de iradiere cu EA și concentrația TAC

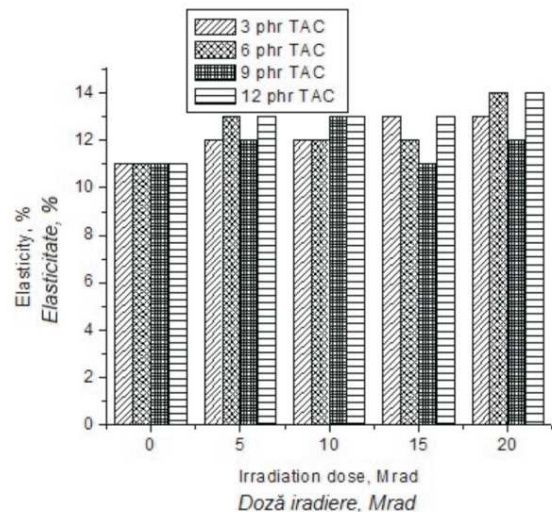


Figure 8. Elasticity versus EB irradiation dose and TAC concentration
 Figura 8. Elasticitatea în funcție de doza de iradiere cu EA și concentrația TAC

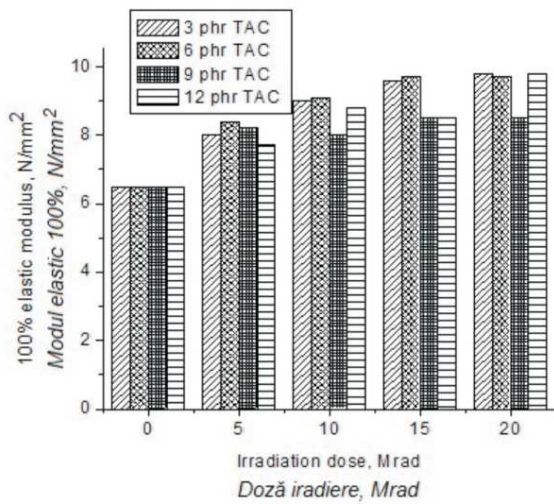


Figure 9. 100% elastic modulus versus EB irradiation dose and TAC concentration
 Figura 9. Modulul elastic 100% în funcție de doza de iradiere cu EA și concentrația TAC

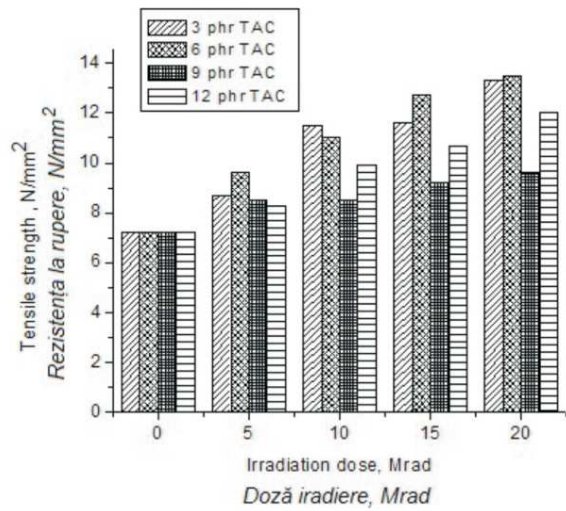


Figure 10. Tensile strength versus EB irradiation dose and TAC concentration
 Figura 10. Rezistența la rupere în funcție de doza de iradiere cu EA și concentrația TAC

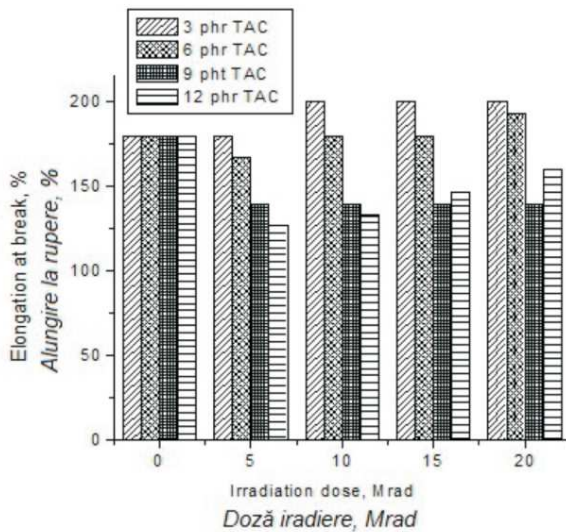


Figure 11. Elongation at break versus EB irradiation dose and TAC concentration
 Figura 11. Alungirea la rupere în funcție de doza de iradiere cu EA și concentrația TAC

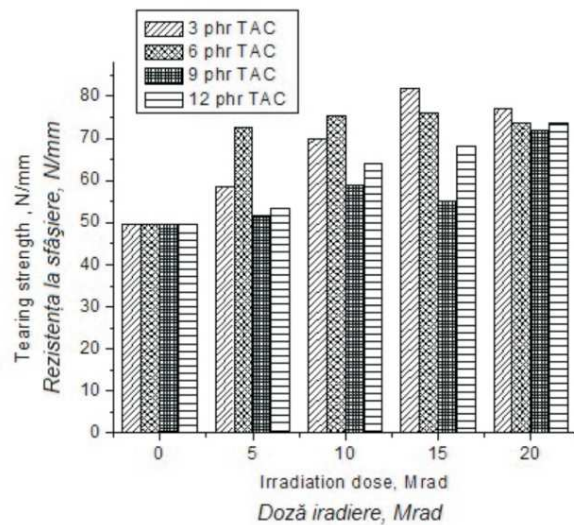


Figure 12. Tearing strength versus EB irradiation dose and TAC concentration
 Figura 12. Rezistența la sfâșiere în funcție de doza de iradiere cu EA și concentrația TAC

CONCLUSIONS

By irradiating blends of EVA/PVC in presence of TAC, new materials with improved properties have been obtained, as a result of crosslinking reactions and reorientation of sample particles under the influence of accelerated electrons. The best irradiation dose and the best TAC concentration can be chosen depending on the composition of each blend and on the applications of the final product.

CONCLUZII

Prin iradierea amestecurilor de EVA/PVC în prezența TAC, s-au obținut noi materiale cu proprietăți îmbunătățite, ca urmare a reacțiilor de reticulare și reorientare a particulelor probelor sub influența electronilor accelerați. Doza optimă de iradiere și concentrația optimă de TAC se pot alege în funcție de compoziția fiecărui amestec în parte și de utilizările produsului final.

REFERENCES

1. Righetia, M.C., Cardelli, C., Sculari, M., Tombari, E., Conti, G., Thermodynamics of mixing of poly(vinyl chloride) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), *Polymer*, **2002**, 43, 5035–5042.
2. Thaumaturgo, C., Monteiro, E.C., Thermal stability and miscibility in PVC/EVA blends, *J Thermal Anal*, **1997**, 49, 1, 247-254.
3. Rellick, G.S., Runt, J., A dielectric study of poly(ethylene-co-vinylacetate)–poly(vinyl chloride) blends. I. Miscibility and phase behavior, *J Polym Sci, Polym Phys*, **1986**, 24, 2, 279–302.
4. Paul, D.R., Barlow, J.W., A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends, *Polymer*, **1984**, 25, 4, 487-494.
5. Paul, D.R., Barlow, J.W., Keskkula, H., Polymer blends, in: Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., eds., *Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 12, New York: Wiley Interscience, **1989**.
6. Utracki, L.A., Compatibilization of Polymer Blends, *Can J Chem Eng*, **2002**, 80, 1008-1016.
7. Stelescu, M.D., Airinei, A., Grigoras, C., Niculescu-Aron, I.G., Use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) in the Characterization of EPDM/PP Blends, *Int J Thermophys*, **2010**, 31, 11-12, 2264-2274.
8. Stelescu, M.D., Manaila, E., New Technology for Obtaining High-Performance Multifunctional Elasto-Plastic Materials, II International Leather Engineering Congress Innovative Aspects for Leather Industry, Izmir, Turkey, May 12-13, **2011**, 311-316.
9. Jinhua, W., Yoshii, F., Makuuchi, K., Radiation Vulcanization of ethylene-propylene rubber with polyfunctional monomers, *Radiat Phys Chem*, 2001, 60, 1-2, 139-142.
10. Stelescu, M.D., Manaila, E., Zuga, N., The use of polyfunctional monomers in the radical cure of chlorinated polyethylene, *Polym J*, **2011**, 43, 9, 792-800.
11. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A.K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 95, 2, 435-447.
12. Bhattacharya, A., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 371-401.
13. Dutta, S.K., Bhowmick, A.K., Chaki, T.K., Structure property relationship of ethylene vinyl acetate copolymer grafted with triallyl cyanurate by electron beam radiation, *Radiat Phys Chem*, **1996**, 47, 6, 913–926.
14. Stelescu, M.D., Manaila, E., Craciun, G. et al., Crosslinking and grafting ethylene vinyl acetate copolymer with accelerated electrons in the presence of polyfunctional monomers, *Polym Bull*, **2012**, 68, 1, 263-285.
15. Technical Reports Series No. 277, Absorbed dose determination in photon and electron beams. International Atomic Energy Agency, 4, Vienna, **1987**.
16. Holm, N.W., Berry, R.J. (eds.), *Manual on radiation dosimetry*, Marcel Dekker, New York, **1970**.

17. Lee, D.W., Thermal Degradation Of Polymer Blends Containing Poly(Vinyl Chloride), Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science, Rochester Institute of Technology, Rochester, New York 14623, Department of Chemistry, **1987**.