

THE CROSSLINK DENSITY OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON PROCESSING

DENSITATEA DE RETICULARE A UNOR AMESTECURI COPOLIMER ETILEN-VINIL-ACETAT/TRIALILCIANURAT RETICULATE PRIN PROCESAREA CU ELECTRONI ACCELERATI

Maria Daniela STELESCU¹, Elena MĂNĂILĂ^{2*}, Gabriela CRĂCIUN², Daniel IGHIGEANU², Dana GURĂU¹

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

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

THE CROSSLINK DENSITY OF ETHYLENE-VINYL-ACETATE COPOLYMER/TRIALLYLCYANURATE MIXTURE CROSS-LINKED BY ELECTRON PROCESSING

ABSTRACT. Vulcanization by electron beam (EB) irradiation involves the interaction of electron energy and an elastomer. The interaction results in formation of free radicals by dissociation of molecules in the excited state or by interaction of molecular ions. The free radicals or molecular ions can react by connecting directly to the polymer chains or by initiating grafting reactions. The chemistry of the process is based on macroradical formation from elastomer chains, which recombine causing structuring. This paper presents the effect of ionizing radiation on mixtures based on ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and triallylcyanurate (TAC). Samples were subjected to electron beam treatment with doses ranging between 50 kGy and 500 kGy. The induced crosslinking of EVA/TAC samples was evaluated with gel fraction (crosslinked polymer content) and crosslink density determination. The cross-linking density of the samples was determined on the basis of equilibrium solvent-swelling measurements (in toluene at 23–25°C) by applying the well-known modified Flory-Rehner equation for tetra functional networks, where values of the solubility parameter were calculated according to Small, Hoy and Krevelen. Sol-gel analyses and crosslink density have shown that samples tend to cross-link as a result of electron beam irradiation. As EB dose increases, there is an increase of gel fraction, of volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling (v_{2m}) and of cross-link density (v), and a decrease of swelling ratio G (toluene soluble polymer quantity). The highest value of crosslinking rate was obtained for the sample irradiated with a dose of 350 kGy.

KEY WORDS: ethylene-vinyl-acetate-copolymer, triallylcyanurate, cross-linking, electron beam

DENSITATEA DE RETICULARE A UNOR AMESTECURI COPOLIMER ETILEN-VINIL-ACETAT/TRIALILCIANURAT RETICULATE PRIN PROCESAREA CU ELECTRONI ACCELERATI

REZUMAT. Vulcanizarea prin iradiere cu electroni accelerati (EA) se bazeaza pe interacțiunea dintre energia electronilor și elastomerul supus acestui tratament. În urma acestei interacțiuni se obțin radicali liberi formați prin disocierea moleculelor aflate în stare excitată sau prin interacțiunea ionilor moleculari. Radicalii liberi sau ionii moleculari pot reacționa prin legarea directă de lanțul polimeric sau prin inițierea reacțiilor de grefare. Chimia procesului se bazează pe formarea de macroradicali pe lanțul elastomeric, care se recombină determinând structura finală. În această lucrare este prezentat efectul radiației ionizante asupra unor amestecuri pe bază de copolimer etilen-vinil-acetat (EVA) și trialilcyanurat (TAC). Probele au fost supuse tratamentului cu electroni accelerati cu doze cuprinse între 50 kGy și 500 kGy. Reticulararea prin iradiere a probelor EVA/TAC a fost evaluată prin determinarea fracției de gel și a densității 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 bine cunoscutei ecuații modificate Flory-Rehner pentru rețele tetra-funcționale, în care valorile parametrului de solubilitate au fost calculate conform Small, Hoy și Krevelen. Analizele sol-gel și densitatea de reticulare au arătat că probele au tendința de reticulare în urma iradierii cu electroni accelerati. Astfel, pe măsură ce crește doza absorbță, are loc o creștere a fracției de gel, a fracțiunilor de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru (v_{2m}) și a densității de reticulare (v), și o scădere a gradului de gonflare G (cantitatea de polimer solubil în toluen). Cea mai mare valoare a gradului de reticulare s-a obținut pentru proba iradiată cu o doză de 350 kGy.

CUVINTE CHEIE: copolimer etilen-vinil-acetat, trialilcyanurat, reticulare, electroni accelerati

LA DENSITÉ DE RÉTICULATION DES MÉLANGES COPOLYMÈRE D'ÉTHYLÈNE VINYLE ACÉTATE / CYANURATE DE TRIALLYLE RÉTICULÉS PAR TRAITEMENT A FAISCEAU D'ÉLECTRONS

RÉSUMÉ. La vulcanisation par irradiation à faisceau d'électrons (EA) est basée sur l'interaction entre l'énergie d'électrons et un élastomère soumis à ce traitement. À la suite de cette interaction, on obtient des radicaux libres formés par dissociation des molécules dans l'état excité ou par l'interaction d'ions moléculaires. Les radicaux libres ou les ions moléculaires peuvent réagir par la liaison directe à la chaîne de polymère ou par l'initiation de réactions de greffage. La chimie du processus est basée sur la formation de macroradicaux sur la chaîne d'élastomères qui se recombinent, en résultant la structure finale. Dans cet article, on montre l'effet d'un rayonnement ionisant sur des mélanges à base de copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et cyanurate de triallyle (TAC). Les échantillons ont été soumis à des traitements à faisceau d'électrons avec des doses de 50 kGy à 500 kGy. La réticulation par irradiation des échantillons EVA/TAC a été évaluée par la détermination de la fraction de gel et de la densité de réticulation. La densité de réticulation des échantillons a été déterminée en mesurant le degré de gonflement dans un solvant (toluène) à 23–25°C, en appliquant les équations modifiées bien connues Flory-Rehner pour les réseaux tétra-fonctionnels, dans lesquelles les valeurs du paramètre de solubilité ont été calculés selon Small, Hoy et Krevelen. Les analyses sol-gel et la densité de réticulation ont montré que les échantillons ont la tendance à réticuler après l'irradiation à faisceau d'électrons. Ainsi, avec l'augmentation de la dose absorbée, on constate une augmentation de la fraction de gel, des fractions volumiques du polymère dans les échantillons gonflés à l'équilibre (v_{2m}) et la densité de réticulation (v), et une diminution du taux de gonflement G (la quantité de polymère soluble dans le toluène). La valeur la plus élevée du degré de réticulation a été obtenue pour l'échantillon irradié avec une dose de 350 kGy.

MOTS CLÉS: copolymère d'éthylène vinyle acétate, cyanurate de triallyle, réticulation, faisceau d'électrons

* Correspondence to: Elena MĂNĂILĂ, National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics, Electron Accelerators Laboratory, 409 Atomistilor St., 077125 Magurele, Romania, e-mail: elena.manaila@inflpr.ro

INTRODUCTION

Electron beam (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, extremely high tensile strength; extremely high resistance to compression set; extremely high resistance to oils, grease, lubricants; highly improved accelerated ageing properties, very high productivity, perfect for thin products, lower material waste, etc. [1].

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 polymers as cable insulators. 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 [2, 3]. EVA is available as a plastic, thermoplastic elastomer or rubber material, depending on the vinyl acetate (VA) content in the copolymer. EVA containing 28% VA is a thermoplastic elastomer, and a rubber when the polymer contains 50% VA [3, 4]. An important stage in the EVA processing technology is cross-linking. It consists in forming 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. It has to be cured radically by means of peroxides or high-energy radiation [3].

INTRODUCERE

Vulcanizarea cu electroni accelerati (EA) a condus la obtinerea unor rezultate superioare comparativ cu tehniciile convenționale de reticulare, cum ar fi acelea legate de degradarea polimerului la temperatură (tratamentul cu radiații având loc la temperatura camerei), legate de îmbătrânirea oxidativă a polimerilor observată în reticularea clasică, deoarece prin EA se formează legături C-C care sunt foarte puternice, se obține un grad mare de reticulare, ciclurile de tratament sunt extrem de scurte, se obțin materiale cu rezistență mare la tracțiune și compresie, rezistență la uleiuri, grăsimi și lubrifianti, comportare bună la îmbătrânire accelerată, productivitatea procesului este foarte mare, se pretează foarte bine la tratarea produselor subțiri, pierderea de material este foarte mică etc. [1].

Copolimerii de tip etilen vinil acetat - EVA (Figura 1) sunt polimeri structurați aleator, cu rezistență la ozon și în 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 și alte 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 [2, 3]. EVA este disponibil ca material plastic sau elastomer termoplastice sau cauciuc, în funcție de conținutul de acetat de vinil (VA). Spre exemplu, când EVA conține 28% VA, este elastomer termoplastice, iar când polimerul conține 50% VA, este cauciuc [3, 4]. O etapă importantă în tehnologia de procesare a EVA este reticularea. Aceasta constă în formarea punților de legătură între macromolecule, ceea ce duce la o îmbunătățire semnificativă a stabilității termice și dimensionale a produselor. Datorită structurii de bază complet sature, EVA nu reticulează prin intermediul sulfului. De aceea, trebuie tratat prin intermediul peroxidilor sau al radiațiilor de energie înaltă [3].

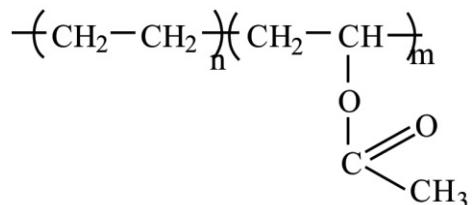


Figure 1. Structure of EVA (ethylene-vinyl-acetate copolymer)

Figura 1. Structura EVA (copolimer etilen-vinil-acetat)

Several researchers suggest that appropriate polyfunctional monomers-PFMs (co-agents) in polymer matrix [5, 6] could be used to obtain desired rubber physical properties at lower irradiation doses [3, 7, 8]. Co-agents are multi-functional organic molecules which are highly reactive towards free radicals [9]. They are used as reactive additives to boost the vulcanization efficiency [10-12].

This paper presents the effect of the polyfunctional monomer triallylcyanurate (TAC) on the crosslink density and gel fraction of the ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) crosslinked by electron beam (EB) processing.

Mai mulți cercetători sugerează că o serie de monomeri polifuncționali - MPF (co-agenți) adecvați [5, 6] pot fi introdusi în matricea polimerică pentru a obține proprietățile fizice dorite ale cauciucului la doze mai mici de iradiere [3, 7, 8]. Co-agenții sunt molecule organice multi-funcționale extrem de reactive față de radicalii liberi [9]. Ei sunt folosiți ca aditivi reactivi pentru a crește eficiența de vulcanizare [10-12].

În acest studiu a fost investigat efectul monomerului polifuncțional trialilcianurat (TAC) asupra densității de reticulare și fracției de gel ale copolimerului de tip EVA reticulat prin procesarea cu EA.

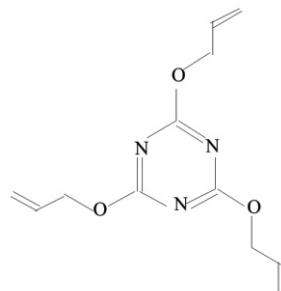


Figure 2. Structure of TAC (triallylcyanurate)

Figura 2. Structura TAC (trialilcianurat)

Dependence of gel fraction and crosslink density on irradiation dose was determined for a dose range of 50 kGy to 500 kGy.

S-a determinat influența dozei de iradiere asupra fracției de gel și a densității de reticulare ale probelor irariate cu doze de la 50 kGy la 500 kGy.

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used in the study:

- EVA copolymer Elvax 260, DuPont, USA (27.8% wt% VA content, flow index (MFI) 5.5 g/10 min at 190°C and 2.16 kg load);
- antioxidant pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) Irganox 1010 (CIBA-BASF, Germany);
- polyfunctional monomer - triallylcyanurate Luvomaxx TAC DL 70, Lehmann&Voss&Co., Germany (26% percentage of ash, density 1.34 g/cm³, 30% active synthetic silica).

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Materiile prime utilizate în experimente au fost următoarele:

- copolimerul EVA Elvax 260, DuPont, SUA (27,8% wt% vinil acetat, indice de curgere (MFI) 5,5 g/10 min la 190°C cu o apăsare de 2,16 kg);
- antioxidant pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) Irganox 1010 (CIBA-BASF, Germania);
- monomer polifuncțional - trialilcianurat Luvomaxx TAC DL 70, Lehmann&Voss&Co., Germania (26% cenușă, densitate 1,34 g/cm³, 30% dioxid de siliciu activ sintetic).

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 (parts to 100 parts of rubber) TAC and 1 phr Irganox 1010. Process variables: temperature $70\pm5^{\circ}\text{C}$, friction 1:1.1 and total blending time 6 min. Plates required for tests (gel fraction and crosslink density) have been made by compression molding, 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.

Experimental Installation and Sample Irradiation

EB irradiation experiments were carried out with an electron linear accelerator of 6.23 MeV and 75 mA (ALIN-10). 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: $E_{\text{EB}} = 6.23 \text{ MeV}$; $I_{\text{EB}} = 75 \text{ mA}$; $P_{\text{EB}} = 164 \text{ W}$ ($f_{\text{EB}} = 100 \text{ Hz}$, $t_{\text{EB}} = 3.5 \text{ s}$). The EB effects are related to the absorbed dose (D) expressed in kGray or kJ kg^{-1} and absorbed dose rate (D^*) expressed in kGy s^{-1} or $\text{kJ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$. For EB treatments, the rubber sheets were cut in rectangular shapes of $0.1 \times 0.03 \text{ m}$ and covered with polyethylene foils to minimize oxidation. Sandwiches consisting of ten layers of material were irradiated in atmospheric conditions and at room temperature of 25°C .

Laboratory Tests

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

Prepararea probelor

Amestecurile au fost realizate 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 (părți la 100 părți de cauciuc) TAC și 1 phr Irganox 1010. Parametrii de lucru au fost: temperatura de $70\pm5^{\circ}\text{C}$, fricția 1:1.1 și timpul total de amestecare de 5 minute. Plăcile necesare pentru realizarea testelor (fracția de gel și grad de reticulare) s-au obținut cu ajutorul unei prese hidraulice, la temperatura de 120°C , presiunea de 150 MPa, dimensiunea lor finală fiind $11,5 \times 11,5 \times 0,2 \text{ cm}$.

Instalația experimentală și iradierea probelor

Experimentele de iradiere cu EA s-au realizat utilizând un accelerator liniar de electroni având energia de 6,23 MeV și curentul mediu de fascicul de 75 mA (ALIN-10). 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 accelerati pentru care se obține puterea maximă de fascicol P_{EA} pe o durată fixă a pulsului t_{EA} și o frecvență de repetiție f_{EA} sunt următoarele: $E_{\text{EA}} = 6,23 \text{ MeV}$; $I_{\text{EA}} = 75 \text{ mA}$; $P_{\text{EA}} = 164 \text{ W}$ ($f_{\text{EA}} = 100 \text{ Hz}$, $t_{\text{EA}} = 3,5 \text{ s}$). Efectele electronilor accelerati sunt legate de doza de iradiere (D), exprimată în kGray sau kJ kg^{-1} , și debitul dozei de iradiere (D^*), exprimat în kGy s^{-1} sau $\text{kJ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Probele de cauciuc supuse iradierii cu EA s-au tăiat în formă dreptunghiulară cu dimensiunile de $0,1 \times 0,03 \text{ m}$ și s-au acoperit cu folie de polietilenă pentru a minimiza oxidarea. Ele s-au iradiat sub formă de sandvițe conținând câte zece probe, la presiune atmosferică și la temperatura camerei (25°C).

Testele de laborator

Analiza sol-gel a fost efectuată pe probele de EVA/TAC reticulate cu scopul de a determina fracția de masă insolubilă de EVA (material reticulat ce rezultă prin formarea rețelei de reticulare prin procesul de vulcanizare) din probe (denumită și fracție de gel). Probe de dimensiuni $1 \times 1 \text{ cm}$ (cu masa cunoscută) au fost imersate (și astfel gonlate) în solvent (toluen) pentru 24 h, cu scopul de a îndepărta atât fragmentele scindate, cât și materialul nereacționat. Probele au fost apoi uscate în aer timp de 6 zile și recântărite. Fracția de gel a fost calculată astfel:

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

where W_3 and W_1 are the weight of the dried sample after extraction and the weight of the sample before extraction, respectively [13, 14]. The results reported were the average of five specimens.

The number of moles of crosslinked basic units per weight unit of the crosslinked polymer is called crosslink 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 applying 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 drying in air 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:

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

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

The crosslink density, v , was determined using the Flory-Rehner relationship:

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

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 χ_{12} is the polymer-toluene interaction parameter.

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) [13, 14]. Rezultatele raportate sunt media a cinci determinări.

Numerul de moli al unităților reticulate pe 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°, prin aplicarea bine cunoscutei ecuații modificate Flory-Rehner pentru rețele tetra-funcționale. Probele (2mm grosime) au fost inițial cântărite (W_1) și imersate în solvent (toluen) pentru 24 h. Probele gonlate au fost scoase și sterse 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. Urmările de solvent a 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 gonlate la echilibru v_{2m} au fost determinate plecând de la gradul de gonflare G , după cum urmează:

unde:

unde ρ_e și ρ_s reprezintă densitatea elastomerului și respectiv a solventului.

Densitatea de reticulare, v , s-a determinat 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 probă gonflată la echilibru, $\Phi = 4$ reprezintă funcționalitatea reticulării, iar χ_{12} este parametrul de interacție polimer-solvent.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Vulcanization by EB irradiation involves the interaction of electron energy and an elastomer. Ionizing radiation produces an excitation of polymer molecules in the vicinity of the impinging radiation. The energies associated with the excitation are dependent on the irradiation dosage and voltage (velocity) of electrons [15]. The interaction results in formation of free radicals by dissociation of molecules in the excited state or by interaction of molecular ions. The free radicals or molecular ions can react by connecting the polymer chains directly or by initiating grafting reactions [16]. The chemistry of the process is based on macroradical formation from elastomer chains, which recombine causing structuring [17, 18].

The induced crosslinking of EVA/TAC samples was evaluated with gel fraction (crosslinked polymer content) and crosslink density determination.

In order to determine crosslinking density, it is necessary to know the parameter χ , the Flory–Huggins interaction parameter between solvent and polymer, which can be determined according to Blanks and Prausnitz [19], by applying the following equation:

$$\chi = \chi_s - \chi_h = \chi_s + \frac{V_{ms}}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (5)$$

where: χ_s is the entropic contribution of this parameter (usually 0.34, according Blanks and Prausnitz [19]); χ_h is the enthalpic contribution, obtained from the molar volume of a solvent, V_{ms} , universal gas constant R , absolute temperature $T(K)$ and the Hildebrand solubility parameters of the polymer (δ_p) and the solvent (δ_s).

The Hildebrand solubility parameters of the solvent, toluene, δ_s , is $18.2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ [20]. The solubility parameter of a polymer can be estimated by using one of several group-contribution methods, such as those given by Small, Hoy and Van Krevelen. Calculation of δ_p by a group-contribution method requires the value of a molar attraction constant, F_i , for each chemical group in the polymer repeating unit. The solubility parameter of a polymer is then calculated from molar attraction constants and the molar volume of the polymer, $V \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$, as:

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Vulcanizarea prin iradiere cu EA se bazează pe interacțiunea dintre energia electronilor și elastomerul supus acestui tratament. Radiația ionizantă produce o excitare a moleculelor de polimer în imediata apropiere a zonei afectate de aceasta. Energiile asociate sunt dependente de doza de iradiere și de tensiunea (viteza) electronilor [15]. În urma acestei interacțiuni se obțin radicali liberi formați prin disocierea moleculelor aflate în stare excitată sau prin interacțiunea ionilor moleculari. Radicalii liberi sau ionii moleculari pot reacționa prin legarea directă de lanțul polimeric sau prin inițierea reacțiilor de grefare [16]. Chimia procesului se bazează pe formarea de macroradicali pe lanțul elastomeric, care se recombină determinând structura finală [17, 18].

Reticularea prin iradiere a probelor EVA/TAC a fost evaluată prin determinarea fracției de gel și a densității de reticulare.

Pentru determinarea densității de reticulare este necesară cunoașterea parametrului χ , care reprezintă parametrul de interacțiune Flory-Huggins între solvent și polimer și poate fi calculat conform Blanks și Prausnitz [19] prin aplicarea ecuației:

$$\chi = \chi_s - \chi_h = \chi_s + \frac{V_{ms}}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (5)$$

unde: χ_s reprezintă contribuția entropică (este 0,34, conform Blanks și Prausnitz [19]); χ_h reprezintă contribuția entalpică, obținută pe baza: V_{ms} , volumul molar al solventului, R constanta universală a gazelor, T temperatura absolută (K) și parametrii Hildebrand de solubilitate pentru polimer (δ_p) și solvent (δ_s).

Parametrul de solubilitate Hildebrand al solventului utilizat în cazul de față (toluenul), δ_s , este $18,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$ [20]. Parametrul de solubilitate al polimerului se poate estima prin utilizarea uneia dintre metodele bazate pe contribuția grupărilor, cum ar fi cele puse la punct de Small, Hoy sau Van Krevelen. Calculul δ_p utilizând metoda contribuției de grup se bazează pe constanta de atracție molară, F_i , pentru fiecare unitate care se repetă în polimer. Parametrul de solubilitate al polimerului se calculează ca raport între constantele de atracție molară și volumul molar al polimerului, $V \text{ (cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$, prin ecuația:

$$\delta_p = \frac{\sum F_i}{V} \quad (6)$$

The molar volume of the EVA is $119, 5239 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A listing of the molar attraction constants, F_i , for chemical group in EVA repeating-unit and the molar attraction constant for the repeating unit of EVA, $\sum F_i$, by Small, Hoy and Krevelen [18] is given in Tables 1 and 2.

Volumul molar al copolimerului EVA este $119, 5239 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. O listă a constantelor de atracție molară ale moleculelor care se repetă în polimerul EVA, F_i , și suma constantelor de atracție $\sum F_i$ după Small, Hoy și Krevelen sunt date în Tabelele 1 și 2.

Table 1: Molar attraction constants, F_i at 25°C for repeating units of EVATabelul 1: Constantele de atracție molară, F_i , la 25°C , pentru unitățile care se repetă ale EVA

Group Grupare	Molar attraction constant, $F (\text{MPa})^{1/2}$ Constantă de atracție molară, $F (\text{MPa})^{1/2}$		
	Small	Hoy	Van Krevelen
-CH ₃	438	303	420
-CH ₂ -	272	269	280
>CH-	57	176	140
-COO- (ester)	634	668	512

Table 2: The molar attraction constant for the repeating unit of EVA

Tabelul 2: Constantele de atracție molară pentru unitățile care se repetă ale EVA (Elvax 260)

Group Grupare	Number of groups Număr de grupări	Small		Hoy		Van Krevelen	
		F	F_i	F	F_i	F	F_i
-CH ₃	1	438	438	303	303	420	420
-CH ₂ -	3	272	816	269	807	280	840
>CH-	1	57	57	176	176	140	140
-COO- (ester)	1	634	634	668	668	512	512
$\sum F_i$			1.945		1.954		1.912

Table 3 gives the results obtained for the solubility parameter (by Small, Hoy and Krevelen) and for the Flory–Huggins interaction parameter between solvent and polymer, χ .

În Tabelul 3 sunt date rezultatele obținute pentru parametrul de solubilitate (după Small, Hoy and Krevelen) și parametrul de interacțiune Flory–Huggins dintre solvent și polimer, χ .

Table 3: Values of the solubility parameter (by Small, Hoy and Krevelen) and interaction parameter, χ Tabelul 3: Valorile parametrului de solubilitate (conform Small, Hoy și Krevelen) și ale parametrului de interacțiune, χ

Method Metodă	δ_p	χ
Small	16,2729	0.4996
Hoy	16,3482	0.4874
Van Krevelen	15,9968	0.5486

The results presented in Figures 3-6 show that as EB dose increases, there is an increase of gel fraction, volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling (v_{2m}) and of cross-link density (v), and a decrease of swelling ratio G (toluene soluble polymer quantity). The samples were not subjected to crosslinking treatment (by irradiation treatment), but dissolved in toluene – under the same conditions.

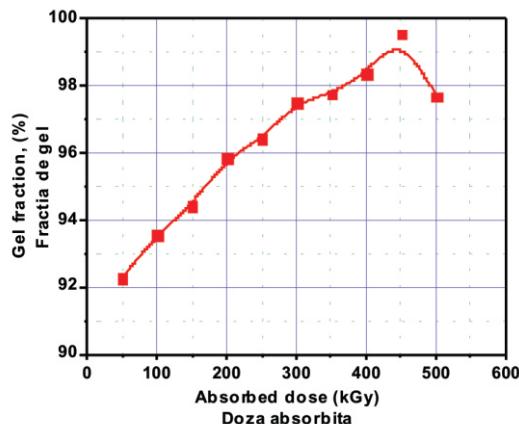


Figure 3. Gel fraction versus irradiation dose
Figura 3. Fracția de gel în funcție de doza de iradiere

Rezultatele prezentate în Figurile 3-6 arată că, pe măsură ce crește doza de EA, are loc o creștere a fracției de gel, a fracțiunilor de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru (v_{2m}) și a densității de reticulare (v), și o scădere a gradului de gonflare G (cantitatea de polimer solubilă în toluen). Probele nu au fost supuse tratamentului de reticulare (prin iradiere), ci dizolvate în toluen – în aceleași condiții.

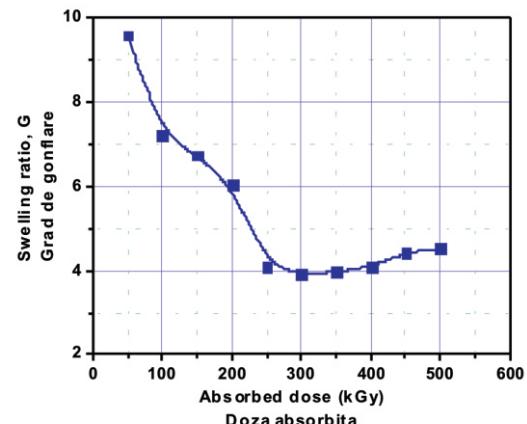


Figure 4. Swelling ratio G fraction versus irradiation dose
Figura 4. Gradul de gonflare, G , în funcție de doza de iradiere

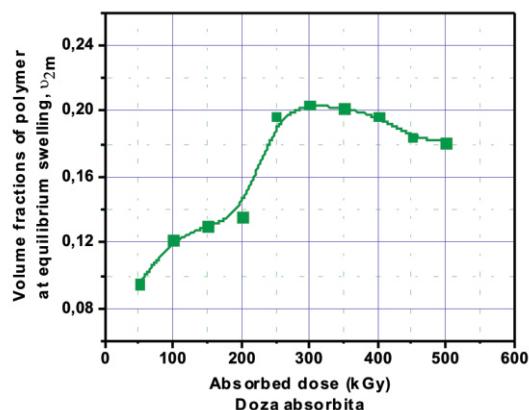


Figure 5. Volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling v_{2m} versus irradiation dose
Figura 5. Fracțiunile de volum ale polimerului din probele gonflate la echilibru v_{2m} în funcție de doza de iradiere

Un-irradiated samples were found to be easily soluble in toluene, however, blends irradiated to a dose >50 kGy were insoluble due to the formation of a three-

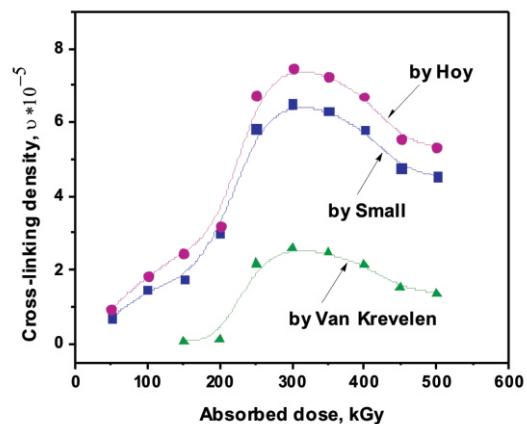


Figure 6. Crosslinking density versus irradiation dose
Figura 6. Densitatea de reticulare în funcție de doza de iradiere

S-a constatat că probele neiradiate sunt ușor solubile în toluen, însă amestecurile iradiate la o doză de >50 kGy au fost insolubile din cauza formării unei

dimensional network. The gel fraction, swelling ratio G and volume fractions of polymer in the samples at equilibrium swelling v_{2m} are a measure of the crosslinking density and it can be observed that as the absorbed dose increases, the crosslinking density increases to 350 kGy, then begins to decrease. A decrease of cross-linking rate is noticed with the increase of irradiation dose over 350 kGy. This can be interpreted as the starting point of the degradation process. It is known that sample irradiation may lead to simultaneous polymerization, grafting, crosslinking or degradation reactions. Depending on the irradiation dose, working conditions, blend composition, etc., a certain reaction prevails.

CONCLUSIONS

In order to investigate the effect of ionizing radiation on EVA/TAC samples, the latter were subjected to electron beam treatment with doses ranging between 50 kGy and 500 kGy. Sol-gel analysis and cross-linking density have shown that samples tend to crosslinking after electron beam irradiation. Following the results obtained, it was observed that increasing the irradiation dose leads to an increase in crosslinking density. The highest value of the crosslinking rate was obtained for the sample irradiated with a dose of 350 kGy. Over this dose, samples began to degrade, which is observed from the decrease of crosslinking rate. The results demonstrate that the crosslinking density of EVA/TAC elastomer proves to depend on the irradiation dose. It was concluded that the crosslinking density values of the samples differ depending on the method by means of which the Flory-Huggins interaction parameter between solvent and polymer χ was calculated. It was found that the highest values were obtained when cross-linking densities were calculated using the Flory-Huggins χ interaction parameter values determined using the Hoy method, followed by those determined using the Small method and then those determined using the Van Krevelen method.

rețele tridimensionale. Fracțiunea de gel, gradul de gonflare G și fracțiunile de volum ale polimerului din probele gonlate la echilibru v_{2m} reprezintă o măsură a densității de reticulare și se poate observa că, pe măsură ce crește doza absorbită, densitatea de reticulare crește până la 350 kGy, apoi începe să scadă. Cu creșterea dozei de iradiere peste 350 kGy, se observă o scădere a gradului de reticulare. Acest fapt poate fi interpretat ca un început al procesului de degradare. Se cunoaște că prin iradierea probelor pot avea loc simultan reacții de polimerizare, grefare, reticulare sau degradare. În funcție de doza de iradiere, de condițiile de lucru, de compoziția amestecurilor etc., predomină o anumită reacție.

CONCLUZII

În scopul de a investiga efectul radiației ionizante asupra probelor de EVA/TAC, acestea au fost supuse tratamentului cu electroni accelerăți cu doze cuprinse între 50 kGy și 500 kGy. Analizele sol-gel și densitatea de reticulare au arătat că probele au tendința de reticulare în urma iradierii cu electroni accelerăți. În urma rezultatelor obținute s-a observat că prin creșterea dozei de iradiere, crește densitatea de reticulare. Cea mai mare valoare a gradului de reticulare s-a obținut pentru proba iradiată cu o doză de 350 kGy. Peste aceasta doză probele au început să se degradeze, fapt observat prin scăderea gradului de reticulare. Astfel, rezultatele obținute demonstrează că densitatea de reticulare a elastomerului EVA/TAC se dovedește a fi o funcție a dozei de iradiere. S-a concluzionat faptul că valorile densităților de reticulare ale probelor diferă în funcție de metoda prin care a fost calculat parametrul de interacțiune Flory-Huggins dintre solvent și polimer χ . S-a observat că cele mai mari valori s-au obținut atunci când densitățile de reticulare au fost calculate utilizând valorile parametrului de interacțiune Flory-Huggins χ determinat utilizând metoda Hoy, urmate de cele utilizând metoda lui Small și apoi de cele utilizând metoda Van Krevelen.

REFERENCES

1. MGM Rubber Company-Research and Development, Electron Beam Radiation Technology for Curing, **2007**, <http://www.mgmrc.com/ebeam-trech.htm>.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Vijayabaskar, V., Bhowmick, A.K., Electron-beam modification of nitrile rubber in the presence of polyfunctional monomers, *J Appl Polym Sci*, **2005**, 95, 2, 435-447.
6. Yasin, T., Ahmed, S., Ahmed, M., Yoshii, F., Effect of concentration of polyfunctional monomers on physical properties of acrylonitrile–butadiene rubber under electron-beam irradiation, *Radiat Phys Chem*, **2005**, 73, 3, 155-158.
7. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziae, 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.
8. 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.
9. Alvarez Grima, M.M., Novel Co-agents for Improved Properties in Peroxide Cure of Saturated Elastomers, PhD Thesis, Printed by Print Partners Ipskamp, ISBN: 90-365-2456-3, Enschede, Netherlands, **2007**, 11-25.
10. Endstra, W.C., Application of coagents for peroxide crosslinking, *Kaut Gummi Kunstst*, **1990**, 43, 9, 790-793.
11. Dikland, H.G., Ruardy, T., Van der Does, L., Bantjes, A., New coagents in peroxide vulcanization of EPM, *Rubber Chem Technol*, **1993**, 66, 5, 693-711.
12. Stelescu, M.D., Gurau, D., Craciun, G., Manaila, E., Study on the improvement of physical-mechanical characteristics in the EV A/PVC blends irradiation with electron beam in the presence of triallylisocyanurate, *Revista de Pielarie Incaltaminte*, **2013**, 13, 2, 111-124.
13. Stelescu, M.D., Influence of the Curing System on the Properties of Thermoplastic Vulcanized EPDM / Plasticized PVC, *Materiale plastice*, **2011**, 48, 3, 240-244.
14. Stelescu, M.D., Characteristics of silicone rubber blends, *Revista de Pielarie Incaltaminte*, **2010**, 10, 3, 51-58.
15. Banik, I., Bhowmick, A.K., Effect of electron beam irradiation on the properties of cross-linked rubbers, *Radiat Phys Chem*, **2000**, 58, 293-298.
16. Hafezi, M., Khorasani, S.N., Ziae, F., Application of Taguchi method in determining optimum level of curing system of NBR/PVC blend, *J Polymer Eng*, **2006**, 102, 6, 5358-5362.
17. Bhattacharya, A., Radiation and industrial polymers, *Prog Polym Sci*, **2000**, 25, 371-401.
18. Bohm, G.G.A., Tveekrem, J.O., The radiation chemistry of elastomers and its industrial applications, *Rubber Chem Technol*, **1982**, 55, 575-668.
19. Diez, E., Camacho, J., Diaz, I., Ovejero, G., Turbidimetric and intrinsic viscosity study of EVA copolymer–solvent systems, *Polym Bull*, **2014**, 71, 193–206.
20. Fried, J., Polymer Science and Technology, 2nd Edition, Published Jun 30, **2003** by Prentice Hall, ISBN-13: 978-0-13-018168-8, Chapter 3: Conformation, Solutions, and Molecular Weight, 113-117.

Article received/Data primirii articolului: 19.02.2014

Accepted/Acceptat la data: 28.02.2014