

HYBRID BIPOLYMERIC STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER REINFORCED WITH NANOPARTICLES

STRUCTURI BIPOLIMERICE HIBRIDE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL ȘI BUTADIEN-STIRENIC ARMATE CU NANOPARTICULE

Laurenția ALEXANDRESCU^{1*}, Maria SONMEZ¹, Mihaela NIȚUICĂ¹, Dana GURĂU¹, Natalia POPA²

¹INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sector 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com

²Politehnica University of Bucharest, 313 Splaiul Independenței, Sector 6, 060402-Bucharest, Romania

HYBRID BIPOLYMERIC STRUCTURES BASED ON BUTADIENE-CO-ACRYLONITRILE AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER REINFORCED WITH NANOPARTICLES

ABSTRACT. This work reports new polymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and butadiene-styrene rubbers, reinforced with nanoparticles of functionalised clay by the addition of ingredients such as protective agents, accelerators, plasticizers, etc., in order to obtain polymeric structures with predetermined characteristics. These were developed on a roller mill and their composition is designed so as to be processed into finished products by press molding, using the optimum processing technological parameters. Determining the optimal batch and ingredients in the structure of hybrid bipolymeric compounds based on general purpose polymers used in the footwear industry and optimum technological processing conditions led to obtaining qualitative performance in terms of physical-mechanical properties higher than those imposed by standards in force, especially concerning hardness, resistance to petroleum oils and resistance to high temperature for a long time. Polymer structures were characterized in terms of behavior in aggressive environments, high temperature resistance, physical-mechanical properties (normal state and after accelerated aging).

KEY WORDS: bipolymeric structures, butadiene-co-acrylonitrile, butadiene-styrene, nanoparticles

STRUCTURI BIPOLIMERICE HIBRIDE PE BAZĂ DE CAUCIUC BUTADIEN-CO-ACRILONITRIL ȘI BUTADIEN-STIRENIC ARMATE CU NANOPARTICULE

REZUMAT. În această lucrare sunt raportate noi structuri polimerice pe bază de cauciucuri butadien-co-acrilonitril și butadien-stirenic, ranforsate cu nanoparticule de argilă funcționalizată, prin adăosuri de ingrediente precum agenți de protecție, acceleratori, plastifianti etc., cu scopul de a obține structuri polimerice cu caracteristici prestabilite. Acestea au fost realizate pe vală și au compoziția proiectată astfel încât să fie prelucrate în produse finite prin metode de formare în matrită și în presă, la parametri tehnologici optimi de prelucrare. Prin stabilirea cantității optime de șarjă și de ingrediente de amestecare din structura compoundurilor bipolimerice hibride pe bază de polimeri de uz general utilizati în industria de încălțăminte și a condițiilor tehnologice optime de prelucrare, s-au obținut performanțe calitative precum proprietăți fizico-mecanice superioare celor impuse de standardele în vigoare, în special din punctul de vedere al duratăii, al rezistenței la uleiuri petroliere și al rezistenței la temperatură timp îndelungat. Structurile polimerice au fost caracterizate din punctul de vedere al comportării în medii agresive de lucru, al rezistenței la temperaturi înalte și al proprietăților fizico-mecanice (stare normală și după îmbătrânire accelerată).

CUVINTE CHEIE: structuri bipolimere, butadien-co-acrilonitril, butadien-stirenic, nanoparticule

DES STRUCTURES BIPOLMÉRIQUES HYBRIDES À BASE DE CAOUTCHOUC ACRYLONITRILE-BUTADIÈNE ET BUTADIÈNE-STYRÈNE RENFORCÉES AVEC DES NANOPARTICULES

RÉSUMÉ. Cet article présente de nouvelles structures polymériques à base de caoutchoucs acrylonitrile-butadiène, butadiène-styrène et renforcées avec des nanoparticules d'argile fonctionnalisée, par l'addition d' ingrédients tels que des agents protecteurs, des accélérateurs, des plastifiants, etc., afin d'obtenir des structures polymériques aux caractéristiques prédéterminées. Celles-ci ont été développées sur un broyeur à cylindres et leur composition est conçue de manière qu'on les peut transformer en produits finis par moulage à la presse, en employant les paramètres technologiques de traitement optimales. En déterminant le lot optimal et les ingrédients de la structure des composés bipolymériques hybrides à base de polymères d'usage général dans l'industrie de la chaussure et les conditions technologiques de traitement optimales, on a obtenu une performance qualitative en tant que propriétés physico-mécaniques supérieures à celles imposées par les normes en vigueur, notamment en ce qui concerne la dureté, la résistance à l'huile de pétrole et la résistance à la température. Les structures polymériques ont été caractérisées en termes de leur comportement dans les environnements agressifs, la résistance à haute température, les propriétés physico-mécaniques (état normal et après vieillissement accéléré).

MOTS CLÉS: structures bipolymériques, acrylonitrile-butadiène, butadiène-styrène, nanoparticules

INTRODUCTION

Research in the field of bipolymeric structures reinforced with nanoparticles was stimulated by the emergence of new reinforcing agents in the form of

INTRODUCERE

Cercetările în domeniul structurilor bipolimerice armate cu nanoparticule au fost stimulate de apariția unor noi agenți de ranforsare sub formă de particule cu

*Correspondence to: Laurenția ALEXANDRESCU, INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sector 3, 031215-Bucharest, Romania, e-mail: icpi@icpi.ro, laura_alexandrescu@yahoo.com

nano-structured particles and chemically activated surfaces and by the development of new composites that provide high quality performance and a greener processing technology [1-4]. Footwear manufacturers require advanced materials for processing and use, which prompted the development of new hybrid polymeric structures with nanostructured reinforcing agents, with optimized properties compared to the classic materials used in this field [5].

Assortment diversification is necessary due to the increasingly stringent requirements imposed on rubber footwear (boots, galoshes) and soles used in various environments, especially in the field of petroleum.

Processing natural and synthetic elastomers involves the use of numerous auxiliaries playing a well-defined role in influencing the properties of finished products or their cost. In order to obtain products with predetermined physical and mechanical characteristics depending on their intended purpose, it is necessary to use fillers and activators of various types and concentrations.

Labour protection is a state issue and includes all rules and regulations of labour safety and hygiene, aimed at providing the best working conditions, preventing accidents and occupational diseases for people who work in aggressive environments. In this context, the topic of this phase of the project was to develop a bipolymeric material that combines the properties specific to each elastomer to manufacture products with predetermined characteristics, depending on the area of application. These polymeric structures obtained by combining elastomers and nanoparticles in different proportions, will be obtained in such manner as to be fit for use in chemical and petrochemical industry, for security and protection in chemical risk environments, such as those in the metallurgical, automotive, petroleum, food sectors, etc. working environments where footwear comes into contact with aggressive chemicals [6-8].

The purpose of the paper is to develop hybrid bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber by reinforcing with nanoparticles for assortment diversification, in which the continuous phase (polymer matrix) is represented by butadiene-co-acrylonitrile rubber and butadiene-styrene rubber, and the

structură nano și suprafețe activate chimic și de dezvoltarea unor noi compozite care să asigure performanță calitativă și ecologizarea tehnologiei de prelucrare a acestora [1-4]. Producătorii de încălțăminte solicită materiale performante la prelucrare și utilizare, fapt ce a determinat realizarea unor noi structuri polimerice hibride cu agenți de ranforsare nanostructurați cu proprietăți optimizate față de materialele clasice utilizate în acest domeniu [5].

Diversificarea sortimentală este necesară datorită cerințelor tot mai riguroase impuse încălțămintei din cauciuc (cizme, galosi) și tălpilor, utilizate în diverse medii de lucru, în special în cel petrolier.

Prelucrarea elastomerilor naturali și sintetici implică utilizarea a numeroase materiale auxiliare cu rol bine determinat în influențarea proprietăților produselor finite sau a prețului de cost. Pentru a se obține produse care să posede caracteristici fizico-mecanice prestabilite în funcție de destinația lor, este necesar să se utilizeze șarje și activatori de diferite tipuri și concentrații.

Protecția muncii este o problemă de stat și cuprinde ansamblul normelor și regulilor de tehnică a securității și igienă a muncii, care au ca scop asigurarea celor mai bune condiții de muncă, prevenirea accidentelor și îmbolnăvirilor profesionale pentru persoanele care muncesc în medii agresive. În acest context s-a dezvoltat tematica prezentei faze a proiectului de realizare a unui material bipolimeric care să combine proprietățile specifice fiecărui elastomer pentru a realiza produse cu caracteristici prestabile, în funcție de domeniul de utilizare. Aceste structuri polimerice, obținute prin combinarea în proporții diferite a cauciucurilor și a cantității de nanoparticule, vor fi astfel obținute încât să corespundă utilizării în industria chimică și petrochimică, pentru securitate și protecție în medii de lucru cu risc chimic, precum cele din sectoarele metalurgice, construcții de mașini, petrolier, alimentar etc., locuri de muncă în care încălțăminta vine în contact cu substanțe chimice agresive [6-8].

Scopul lucrării este de realizare a unor structuri bipolimerice hibride pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule pentru diversificare sortimentală, în care faza continuă (matricea polimerică) este reprezentată de cauciucul butadien-co-acrilonitrilic și butadien-stirenic, iar faza discontinuă o constituie materialul de

discontinuous phase is the reinforcing nanometric material in powder form (mineral clay with sandwich structure (2:1) of montmorillonite functionalized with various reactive octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane groups) and other ingredients characteristic to rubber mixtures processed by vulcanization (antioxidants, accelerators, activators, fillers, etc.) [9-12]. Nitrile rubber (NBR), copolymer of acrylonitrile with butadiene is part of the category of elastomers used in the manufacture of products with special properties regarding resistance to oils, thermostability, abrasion and low gas permeability. Styrene-butadiene rubber (SBR) is a copolymer whose structural units consist of butadiene and styrene monomers. This kind of rubber was produced during the Second World War for economic reasons, particularly expanded oil types, with a cost about 50% lower compared to NBR and natural rubbers [1, 13-15]. Although the characteristics of tensile strength, permanent deformation and impermeability to gases are similar to those of butadiene-co-acrylonitrile rubber, resistance to abrasion, chemicals and contact heat are much better, making this combination between two types of elastomer lead to products with advanced characteristics. Given the good compatibility of NBR rubber with other elastomers and the use of montmorillonite in the mixture, bipolymeric NBR/SBR structures were obtained, merging properties of the two types of elastomers.

The functional groups on the surface of montmorillonite mineral clay interact with the functional groups of the two types of rubber, leading to the development of a third intermediate layer called interface. The interface can also serve as a nucleation center, as preferential site for adsorption and space for chemical reactions. The use of such systems is required by thermal resistance, mechanical strength, resistance to aggressive agents, light weight, flexibility characteristics, etc. [16-19].

EXPERIMENTAL

Materials

The following materials were used: butadiene-co-acrylonitrile rubber (NBR) (Bayer, Germany) and

ranforsare pulverulent de dimensiuni nanometrice (reprezentat de argila minerală cu structură sendviș de tip (2:1) montmorilonit funcționalizat cu diverse grupări reactive de tip octadecilamină și aminopropiltetoxisilan) și alte ingrediente de amestecare specifice amestecurilor de cauciuc procesate prin vulcanizare (antioxidanți, acceleratori, activatori, șarje etc.) [9-12]. Cauciucul nitrilic (NBR), copolimer al acrilonitrilului cu butadiena, face parte dintre elastomerii care se utilizează la fabricarea unor produse cu însușiri deosebite privind rezistența la uleiuri, termostabilitate, abraziune și permeabilitate pentru gaze redusă. Cauciucul butadien-stirenic (SBR) este un copolimer ale căruia unități structurale sunt reprezentate de monomerii butadienă și stiren. Acest tip de cauciuc a fost produs în timpul celui de-al doilea război mondial din motive economice, în principal a tipurilor extinse cu ulei, având un preț de cost cu aproximativ 50% mai mic, comparativ cu cauciucurile NBR și natural [1, 13-15]. Deși caracteristicile de rezistență la rupere, deformare permanentă și impermeabilitate la gaze sunt asemănătoare cu cele ale cauciucului butadien-co-acrilonitrilic, rezistența la abraziune, rezistența la agenții chimici și căldura de contact sunt mult mai bune, ceea ce face ca această combinație între cele două tipuri de elastomeri să conducă la produse cu caracteristici performante. Având în vedere compatibilitatea bună cu alți elastomeri a cauciucului NBR și utilizarea montmorilonitului în amestec, s-au obținut structuri bipolimerice, NBR/SRB, caracterizate de proprietăți combinate ale celor două tipuri de elastomeri.

Grupările funcționale de pe suprafața argilei minerale de tip montmorilonit interacționează cu grupările funcționale ale celor două tipuri de cauciuc, ceea ce conduce la dezvoltarea unui al treilea strat intermediar numit interfață. Interfața poate servi, de asemenea, ca centru de nucleare, ca loc preferențial de adsorbție și ca spațiu pentru reacții chimice. Utilizarea unor astfel de sisteme este impusă de caracteristicile de rezistență termică, rezistență mecanică, rezistență la agenți agresivi, greutate redusă, flexibilitate etc. [16-19].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Materiale

Au fost utilizate următoarele materiale: cauciuc butadien-co-acrilonitril (NBR) (Bayer, Germania) și

styrene-butadiene rubber (SBR) (DuPont, France), with the role of continuous polymeric phase; stearin as plasticizer and stabilizer; ZnO; active filler, curing initiator, calcium carbonate, carbon black (all manufactured by CAROCO, Bulgaria), graphite and montmorillonite (MMT) nanoparticles, commercial name Nanocor I.31.PS (both Sigma-Aldrich Chemie, Germany) - fillers, paraffin oil as plasticizer, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (IPPD) antioxidant, sulfur as curing agent, and tetramethylthiuram disulfide (Th) and diphenylguanidine (D) (Bayer, Germany) as curing accelerators.

Preparation of Samples

Bipolymeric structures based on nitrile and styrene-butadiene rubber, reinforced with montmorillonite mineral clay with octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane reactive groups, in the presence of auxiliary materials such as plasticizers, curing agents, curing accelerators, protective agents, stabilizers, etc. were developed according to formulation presented in Table 1, on a laboratory roller mill with processing capacity of 1 kg of mixture, strictly observing the order of introducing mixing ingredients (Table 2) and processed into finished products (plates) by mold pressing methods, under optimal technological processing parameters.

Table 1: Formulations of hybrid bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene polymers reinforced with MMT mineral clay

Tabelul 1: Recepturile structurilor bipolimerice hibride pe bază de polimeri butadien-co-acrilonitru și butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule de argilă minerală de tip MMT

Material Denumirea materialului	UM	Mixture Denumirea amestecului						
		N0	BS0	NBS1	NBS2	NBS3	NBS4	NBS5
Butadiene-co-acrylonitrile rubber <i>Cauciuc butadien-co-acrilonitril</i>	g	500	0	400	300	250	200	100
Styrene-butadiene rubber <i>Cauciuc butadien-stirenic</i>	g	0	500	100	200	250	300	400
Stearin <i>Stearină</i>	g	10	10	10	10	10	10	10
Zinc oxide <i>Oxid de zinc</i>	g	25	25	25	25	25	25	25
Calcium carbonate <i>Carbonat de calciu</i>	g	125	125	125	125	125	125	125

butadien-stirenic (SBR) (DuPont, Franța), cu rol de fază continuă polimerică; stearină cu rol de plastifiant și stabilizator; ZnO; șarjă activă, inițiator de vulcanizare, carbonat de calciu, negru de fum (toate produse de firma CAROCO, Bulgaria), nanoparticule de grafit și montmorilonit (MMT), cu denumirea comercială Nanocor I.31.PS (ambele de la Sigma-Aldrich Chemie, Germania) - șarje, ulei parafinic cu rol de plastifiant, antioxidantul N-izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamină (IPPD), agentul de vulcanizare sulf și acceleratorii de vulcanizare disulfură de tetrametiltiuram (Th) și difenilguanidină (D) (Bayer, Germania).

Prepararea probelor

Structurile bipolimerice pe bază de cauciuc nitrilic și butadien-stirenic, ranforstate cu argile minerale de tip montmorilonit cu grupări reactive de tip octadecilamină și aminopropiltretoxisilani, în prezența materialelor auxiliare precum plastifianți, agenți de vulcanizare, acceleratori de vulcanizare, agenți de protecție, stabilizatori etc., s-au realizat conform recepturilor din Tabelul 1, pe un valț de laborator cu capacitate de prelucrare a 1 kg de amestec, cu respectarea strictă a ordinii de introducere a ingredientelor de amestecare (Tabelul 2) și prelucrate în produse finite (plăci) prin metode de formare în măriță și în presă ținând cont de parametrii tehnologici optimi de prelucrare.

Table 1: Continued
Tabelul 1: Continuare

Material <i>Denumirea materialului</i>	UM	Mixture <i>Denumirea amestecului</i>						
		N0	BS0	NBS1	NBS2	NBS3	NBS4	NBS5
Montmorillonite <i>Montmorilonit</i>	g	0	0	20	20	20	20	20
Carbon black <i>Negru de fum</i>	g	50	50	50	50	50	50	50
Paraffin oil - mineral <i>Ulei parafinic - mineral</i>	g	5+5	5+5	10+10	10+10	10+10	10+10	10+10
IPPD antioxidant <i>Antioxidant IPPD</i>	g	15	15	15	15	15	15	15
Sulfur <i>Sulf</i>	g	10	10	10	10	10	10	10
Th accelerator <i>Accelerator Th</i>	g	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
D accelerator <i>Accelerator D</i>	g	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Total <i>Total</i>	g	753.25	753.25	783.25	783.25	783.25	783.25	783.25

The roller mill work method for the manufacture of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with montmorillonite mineral clay functionalized with octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane in the presence of graphite nanoparticles is the following:

- Nitrile rubber is introduced on the thin roll (1-2 mm) and mixed until it becomes easy to process (rubber plasticizing); it is removed as a sheet and styrene-butadiene rubber is then plasticized under the same conditions, then the nitrile rubber sheet is added and mixed further until homogenisation;
- Zinc oxide and stearin are added;
- Montmorillonite mineral clay functionalized with octadecylamine and aminopropyltriethoxysilane reactive groups, graphite nanoparticles, technical grade CaCO_3 , furnace carbon black, paraffin oil (as plasticizer) are added and mixing is continued until the polymer composite becomes perfectly homogeneous at 40°C;
- IPPD antioxidant is added and the mixture is cut until homogenisation;

Modul de lucru pe valț pentru realizarea structurilor bipolimerice pe bază de cauciucuri butadien-co-acrilonitrilic și butadien-stirenic ranforstate cu argilă minerală de tip montmorilonit funcționalizat cu octadecilamină, respectiv aminopropiltriethoxsilan, în prezența nanoparticulelor de grafit este următorul:

- Se introduce cauciucul nitrilic pe valțul strâns (1-2 mm) și se amestecă până devine ușor de prelucrat (plastificare cauciuc); se scoate în foaie și se plastifiază în aceleși condiții și cauciucul butadien-stirenic, peste care se adaugă foaia de cauciuc nitrilic și se amestecă în continuare pe valț până la omogenizare;
- Se adaugă oxidul de zinc și stearina;
- Se adaugă argila minerală de tip montmorilonit funcționalizat cu grupuri reactive de tip octadecilamina, respectiv aminopropiltriethoxsilan, nanoparticulele de grafit, CaCO_3 tehnic, negru de fum de furnal, uleiul parafinic (cu rol de plastifiant) și se continua amestecarea pâna când compozitul polimeric devine perfect omogen la temperatură de 40°C;
- Se adaugă antioxidantul IPPD și se taie amestecul până la omogenizare;

- Sulfur and curing agents are added and the mixture is refined;
- The order of introducing materials and the processing times are presented in Table 2.

- Se adaugă sulful și agentii de vulcanizare și se rafinează;
- Ordinea de introducere a materialelor și timpii de prelucrare pe valț se prezintă în Tabelul 2.

Table 2: Order of introducing materials and roller processing times
Tabelul 2: Ordinea de introducere a materialelor și timpii de prelucrare pe valț

No. Nr. crt.	Order of introduction Ordinea de introducere	Material processing times (minutes) Timpii de prelucrare a materialelor (minute)
1.	Butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber <i>Cauciuc butadien-co-acrilonitril și butadien-stirenic</i>	8
2.	ZnO + stearin <i>ZnO + stearină</i>	7-8
3.	Montmorillonite mineral clay, CaCO ₃ + carbon black + paraffin oil <i>Argilă minerală de tip montmorilonit, CaCO₃ + negru de fum + uleiul parafinic</i>	25-30
4.	IPPD antioxidant <i>Antioxidant IPPD</i>	5
5.	Sulfur + Curing accelerators <i>Sulf + Acceleratorii de vulcanizare</i>	3
6.	Refinement <i>Rafinare</i>	3
7.	Total <i>Total</i>	51-57

The mixture was removed from the roller mill in the form of a sheet with a thickness of 2 mm and allowed to rest for 24 hours to condition it prior to testing. It is important to note that in order to obtain a polymeric composite with optimal properties, first active fillers are added, and inactive or semi-active fillers are added later to the mixture, along with liquid plasticizers, to obtain a better dispersion. Bipolymeric structures obtained were tested in terms of their physical-mechanical parameters (normal and accelerated aging) according to current standards, presented in Table 3.

Amestecul a fost scos de pe valț sub formă de foaie cu grosimea de 2 mm și lăsat în repaus 24 de ore pentru condiționare, înainte de testare. Este important de menționat faptul că, pentru obținerea de proprietăți optime ale compozitului polimeric, să se adauge mai întâi șarjele active, iar șarjele inactive sau semiactive să fie introduse ulterior în amestec împreună cu plastifiantii lichizi pentru a se obține o dispersare mai bună. Structurile bipolimerice obținute au fost testate din punctul de vedere al parametrilor fizico-mecanici (stare normală și îmbătrânire accelerată) conform standardelor în vigoare, prezentate în Tabelul 3.

Table 3: Physical-mechanical properties of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with MMT, in normal condition and after ageing

Tabelul 3: Caracteristicile fizico-mecanice ale structurilor bipolimerice pe bază de butadien-co-acrilonitruil și butadien-stirenic armate cu nanoparticule de MMT, în stare normală și după îmbătrânire stare normală

Mixtures <i>Denumire amestecuri</i>	NO	BS0	NBS1	NBS2	NBS3	NBS4	NBS5
Physical-mechanical properties – normal condition <i>Caracteristici fizico-mecanice – stare normală</i>							
Hardness, °Sh A <i>Duritate, °Sh A</i> SR ISO 7619-1:2011	66	61	67	66	66	66	64
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i> ISO 4662:2003	5	50	8	12	15	20	30
Modulus, N/mm ² 100% <i>Modul, N/mm² 100%</i> SR ISO 37:2012	1.6	1.4	1.7	1.7	1.4	1.6	1.8
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistență la rupere, N/mm²</i> SR ISO 37:2012	9.1	2.0	6.1	7.8	5.4	3.8	4.2
Elongation at break, % <i>Alungire la rupere, %</i> SR ISO 37:2012	400	200	340	387	340	273	300
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i> SR ISO 37:2012	17	14	20	20	20	19	20
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i> SR EN 12771: 2003	20	15	23	22	26.5	17.5	22
Density, g/cm ³ <i>Densitate, g/cm³</i> SR ISO 2781:2010	1.22	1.16	1.21	1.2	1.19	1.18	1.17
Wear, mm ³ <i>Uzură, mm³</i> SR ISO 4649: 2010	161	203	204	255	284	289	298
Physical-mechanical properties – accelerated ageing 70° x 168h <i>Caracteristici fizico-mecanice – îmbătrânire accelerată 70° x 168h</i>							
Hardness, °Sh A <i>Duritate, °Sh A</i> SR ISO 7619-1:2011	66	61	68	67	67	67	65
Elasticity, % <i>Elasticitate, %</i> ISO 4662:2003	8	54	8	12	15	18	32
Modulus, N/mm ² 100% <i>Modul, N/mm² 100%</i> SR ISO 37:2012	1.5	1.4	1.7	1.7	1.7	1.5	1.3
Tensile strength, N/mm ² <i>Rezistență la rupere, N/mm²</i> SR ISO 37:2012	8.1	2.2	9.2	5.4	5.9	6.0	5.0
Elongation at break, % <i>Alungire la rupere, %</i> SR ISO 37:2012	380	220	373	340	300	340	300
Residual elongation, % <i>Alungire remanentă, %</i> SR ISO 37:2012	16	15	19	17	19	20	18
Tear strength, N/mm <i>Rezistență la sfâșiere, N/mm</i> SR EN 12771: 2003	22	9	29	20.5	18.5	22	17.5

RESULTS AND DISCUSSIONS

The values of physical and mechanical characteristics, in normal condition and after aging, presented in Table 3, for samples of mixtures based on nitrile and styrene-butadiene rubber and reinforced with montmorillonite mineral clay compared with reference mixtures N0 and BSO lead to the following conclusions:

- Hardness values vary in small proportions in relation to reference values (from 66 - NBR and 61 - SBR at 67° Sh A) depending on the content of reinforcing agent used in polymeric structures, which demonstrates that hardness increases proportionally with the amount of montmorillonite nanoparticles. After accelerated aging at 70°C for 168 h, insignificant hardness increases by 1-2° Sh A are noticed in all composites tested. In the case of bipolymeric structures it is found that hardness decreases proportionally with the amount of SBR rubber. NBS1 sample has a higher hardness than N0 control, due to the amount of MMT in the mixture, which is shown in Figure 1.

REZULTATE ŞI DISCUȚII

Valorile caracteristicilor fizico-mecanice, stare normală și după îmbătrânire, prezentate în Tabelul 3, pentru probele realizate din amestecuri pe bază de cauciuc nitrilic și butadien-stirenic ranforsate cu argilă minerală de tip montmorilonit, comparativ cu amestecurile de referință N0 și BSO, conduc la următoarele concluzii:

- Valorile durătății variază în proporții mici raportate la valorile de referință (de la 66 - cauciuc NBR și 61 - cauciuc SBR la 67° Sh A) în funcție de conținutul de agent de ranforsare utilizat la realizarea structurilor polimerice, fapt ce demonstrează că duritatea crește proporțional cu cantitatea de nanoparticule de montmorilonit. După îmbătrânire accelerată la 70°C, timp de 168 h, se observă creșteri nesemnificative a durătății amestecurilor cu 1-2° Sh A la toate compozitele testate. Se constată în cazul structurilor bipolimerice că duritatea scade proporțional cu cantitatea de cauciuc SBR. Proba NBS1 prezintă duritate mai mare decât martorul N0 datorită cantității de MMT din amestec, fapt prezentat în Figura 1.

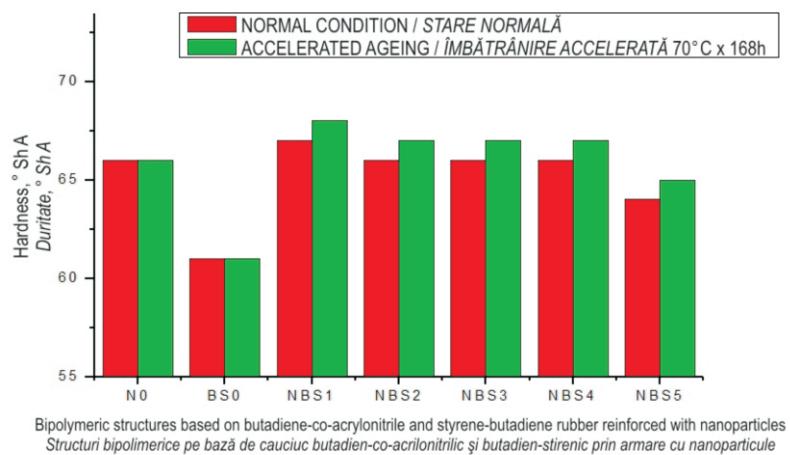


Figure 1. Hardness variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing 70°C x 168h

Figura 1. Variația durătății structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală și după îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

- Tensile strength value for N0 control sample based on NBR is 9.1 N/mm², and that of BSO control sample based on SBR, 2.0 N/mm². Mixing the two types of elastomers and MMT slightly decreases tensile strength compared to N0, but it is higher than that of

- Valoarea rezistenței la rupere a martorului pe bază de cauciuc NBR-N0 este de 9,1 N/mm², iar a martorului pe bază de cauciuc SBR-BSO, de 2,0 N/mm². Amestecarea celor două tipuri de elastomeri și a MMT scad slab valoarea rezistenței la rupere față de N0, dar

BS0 control based on styrene-butadiene rubber ($3.8-7.8 \text{ N/mm}^2$), proportionally to the percentage of two elastomers in the tested bipolymeric structures. The highest value is shown by NBS2 structure, containing the two polymers in proportion of 50%. Also, adding the functionalized reinforcing agent (MMT) leads to a decrease in mixture elasticity due to increased viscosity and to the limitation of movement of rubber macromolecules, as well as to an increase in tensile strength, from values of 2 N/mm^2 obtained for the reference mixture (BS0) to approximately $4-7 \text{ N/mm}^2$ in the case of composites containing 4% montmorillonite, indicating strong interactions between the functional groups of the polymer matrix and those on the surface of the nano-sized reinforcing agent. This is evidenced by the values of elongation at break, from 273% to 387%. After accelerated aging at 70°C for 168 h, elasticity of composites with higher concentration of NBR (N0, NBS1, NBS2 and NBS3) decreases, while for structures with higher concentration of SBR (NBS4 and NBS5) it increases, fact demonstrated by values of elongation at break and elasticity (Figure 2).

- Tear resistance (Figure 3) of composites increases proportionally with the increase in reinforcing agent content and with the increase of montmorillonite amount, from values of 20 N/mm in the case of N0 reference mixture based on NBR and 15 N/mm for SBO reference mixture based on SBR, to values ranging from 17.5 to 26.5 N/mm in the case of bipolymeric structures reinforced with MMT. This demonstrates that the nano-sized treated disperse particles absorb some of the energy and as particle size decreases, so does the possibility of void formation. It was established experimentally that a disperse filler has a reinforcing effect only if the size of its particles is very small and if they are treated. Another factor influencing optimization of composite mixture properties is the presence of residual stresses (thermal expansion coefficients of polymers and mineral fillers differ, which may facilitate crack propagation and ultimately reduce material resistance). When using functionalized nanoparticles, due to interactions that develop between the former and links existing on the elastomer surface, stress is absorbed by the polymer matrix. An unusual phenomenon that occurs after

este mai ridicată decât a mărtorului pe bază de cauciuc butadien-stirenic BS0 ($3,8-7,8 \text{ N/mm}^2$), proporțional cu procentele celor doi elastomeri din structurile bipolimerice experimentate. Valoarea cea mai mare este prezentată de structura NBS2 cu amestecul celor doi polimeri în proporție de 50%. Totodată, introducerea agentului de ranforsare (MMT) funcționalizat conduce la micșorarea elasticității amestecului datorită creșterii vâscozității și a limitării libertății de mișcare a macromoleculelor de cauciuc, respectiv la creșterea rezistenței la rupere, de la valori de 2 N/mm^2 , obținute în cazul amestecului de referință (BS0) la cca. $4-7 \text{ N/mm}^2$ în cazul compozitelor cu 4% montmorilonit, ceea ce indică interacțiuni puternice între grupările funcționale ale matricei polimerice și cele de pe suprafața agentului de ranforsare de dimensiuni nanometrice. Acest lucru este demonstrat și de valorile alungirii la rupere, de la 273% la 387%. După îmbătrânire accelerată la 70°C , timp de 168 h, se observă scăderea elasticității compozitelor cu concentrație mai mare de NBR (N0, NBS1, NBS2 și NBS3) și creșterea în cazul structurilor cu concentrație mai mare de SBR (NBS4 și NBS5), fapt demonstrat de valorile alungirii la rupere și elasticitate (Figura 2).

- Rezistența la sfâsiere (Figura 3) a compozitelor crește proporțional cu creșterea continutului de agent de ranforsare, respectiv cu creșterea cantitatii de montmorilonit, de la valori de 20 N/mm , în cazul amestecului de referinta pe baza de cauciuc NBR-N0, și de 15 N/mm la amestecul de referinta pe baza de SBR-SBO la valori cuprinse în intervalul $17,5-26,5 \text{ N/mm}$ în cazul structurilor bipolimerice ranforsate cu MMT. Acest lucru demonstreaza ca particulele disperse tratate de dimensiuni nanometrice absorb o parte din energie și, pe masura scaderii dimensiunii particulelor, scade și posibilitatea apariției gologorilor formate. Experimental a fost stabilit că un material de umplutura dispersă are efect de ranforsare numai dacă dimensiunile particulelor sale sunt foarte mici și sunt tratate. Un alt factor ce intervine în optimizarea proprietăților amestecurilor compozite este prezența tensiunilor reziduale (coeficientii de expansiune termică ai polimerilor și umpluturilor minerale diferă, iar acest lucru poate facilita propagarea fisurii și, în ultima instanță, se reduce rezistența materialului). În cazul utilizării nanoparticulelor funcționalizate, datorită interacțiilor ce se dezvoltă între acestea și legăturile prezente pe suprafața elastomerului, tensiunile sunt preluate de matricea polimerică. Un

accelerated aging is that, instead of tear strength decreasing by a few percentages, a small increase is noticed in mixtures with higher percentage of NBR and MMT, which demonstrates the strong stability given by the interaction of functional groups from the nanostructure of the reinforcing agent with elastomers, under the influence of temperature.

fenomen aparte, ce se manifestă după îmbătrânire accelerată este că, în loc să scăde rezistența la sfâșiere cu câteva procente, se observă o mică creștere în amestecurile cu procent mai mare de cauciuc NBR și MMT, fapt ce demonstrează o puternică stabilitate data de interacțiunea, sub influența temperaturii, a grupurilor funktionale din nanostructura agentului de ranforsare cu elastomerii.

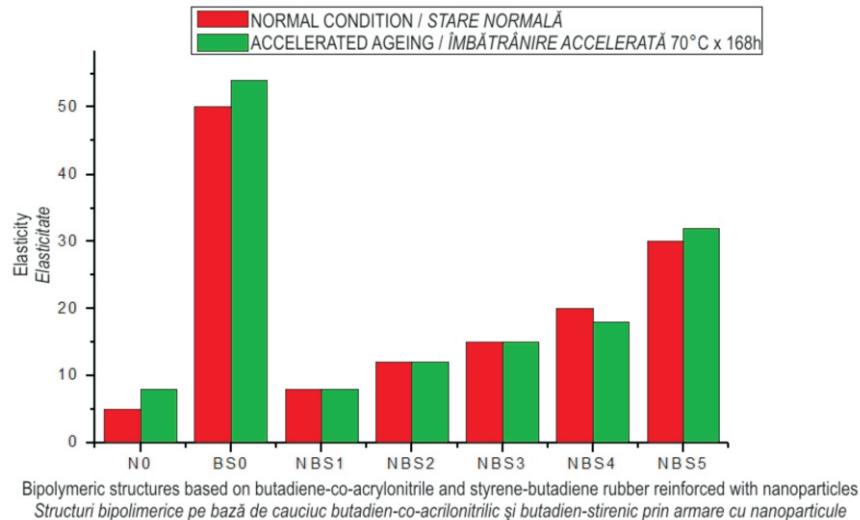


Figure 2. Elasticity variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing 70°C x 168h

Figura 2. Variația elasticității structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală și după îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

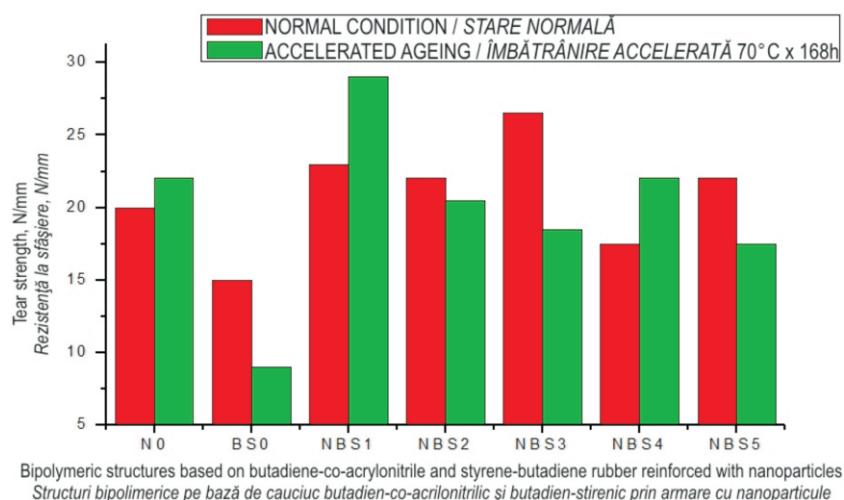


Figure 3. Tear strength variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing 70°C x 168h

Figura 3. Variația rezistenței la sfâșiere a structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală și după îmbătrânire accelerată 70°C x 168h

- Density - an increase in density is noticed as the amount of reinforcing agent increases, and a decrease occurs in relation to NBR percentage decrease.
- Abrasion strength falls within the standard values, having lower values than those required, $204-298 \text{ mm}^3$ compared to the standard value of 300 mm^3 and increases proportionally with the amount of styrene-butadiene rubber.
- Flexural strength - at room temperature, the crack does not appear after the maximum number of flexions required by standards, 150000 cycles, using De Mattia device.

• Densitatea – se observă o creștere a densității pe măsura creșterii cantității de agent de ranforsare și o scădere raportată la micșorarea procentului de cauciuc NBR.

• Rezistența la abraziune - se încadrează în valorile standardizate, valorile fiind mai mici decât cele impuse, $204-298 \text{ mm}^3$, față de valoarea standard, 300 mm^3 , și crește proporțional cu cantitatea de cauciuc butadien-stirenic.

• Rezistența la flexiuni repetate, la temperatura camerei, aparitia fisurii, nu apare după numarul maxim de flexiuni impus de standarde, 150000 cicli, cu aparatul De Mattia.

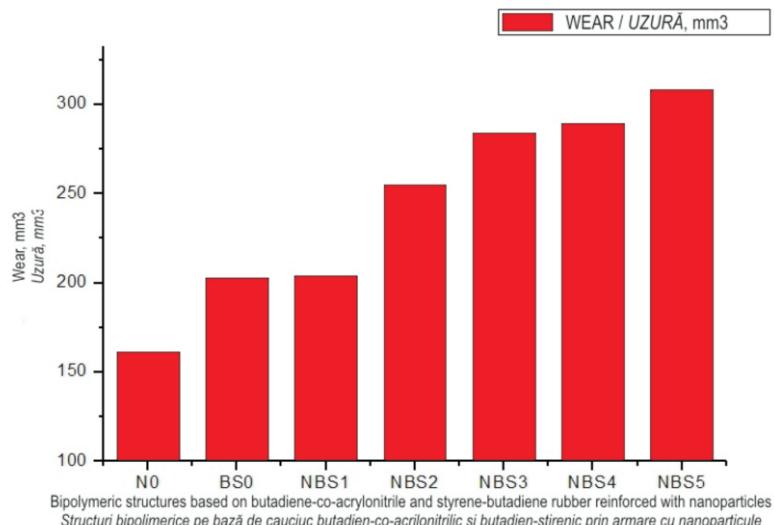


Figure 4. Abrasion strength variation of bipolymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with nanoparticles, in normal condition and after accelerated ageing $70^\circ\text{C} \times 168\text{h}$
Figura 4. Variația rezistenței la abraziune a structurilor bipolimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitril și butadien-stirenic prin armare cu nanoparticule, în stare normală și după îmbătrânire accelerată $70^\circ\text{C} \times 168\text{h}$

The variation behavior of bipolymeric structures was tested upon immersion in an environment specific to the products, such as ASTM 2 - Oils, test environment for resistance to petroleum oils and solvents. The results are shown in Table 4.

S-a testat comportarea variațiilor structurilor bipolimerice la imersie în mediu specific domeniilor de utilizare a produselor, cum ar fi: ulei ASTM 2 - mediu de testare pentru rezistențe la uleiuri petroliere și solvenți. Rezultatele se prezintă în Tabelul 4.

Table 4: Immersion resistance, %
Tabelul 4: Rezistență la imersie, %

Characteristics, MU <i>Caracteristici, UM</i>	Polymeric mixtures <i>Denumire amestecuri polimerice</i>						
	N0	BS0	NBS1	NBS2	NBS3	NBS4	NBS5
Immersion resistance, % <i>Rezistență la imersie, %</i>							
In ASTM oil - after 22 h <i>În ulei ASTM - după 22 h</i>							
Mass variation, % <i>Variată masei, %</i>	a – 0.13 b – 0.45 c – 0.25 average/ media: 0.27	a – 1.26 b – 1.21 c – 1 average/ media: 1.16	a – 0.32 b – 0.37 c – 0.32 average/ media: 0.33	a – 0.4 b – 0.36 c – 0.27 average/ media: 0.34	a – 0.99 b – 0.92 c – 1.16 average/ media: 1.02	a – 1.15 b – 1.37 c – 1.24 average/ media: 1.25	a – 2.15 b – 1.78 c – 1.29 average/ media: 1.74
Volume variation, % <i>Variată volumului, %</i>	a – 2.39 b – 1.74 c – 1.36 average/ media: 1.83	a – 5.31 b – 5.84 c – 2.31 average/ media: 4.48	a – 2.7 b – 1.92 c – 1.68 average/ media: 2	a – -1.21 b – -0.49 c – -0.55 average/ media: 0.75	a – -4.75 b – -1.97 c – -3.90 average/ media: -2.37	a – -22.9 b – -25.3 c – -21.3 average/ media: -23.2	a – -5.99 b – -8.42 c – -1.14 average/ media: -5.21
In ASTM oil - after 168 h <i>În ulei ASTM - după 168 h</i>							
Mass variation, % <i>Variată masei, %</i>	a – 0.32 b – 0.25 c – 0.22 average/ media: 0.26	a – 3.23 b – 2.95 c – 3.15 average/ media: 3.11	a – 0.37 b – 0.17 c – 0.37 average/ media: 0.30	a – 0.66 b – 1.18 c – 0.69 average/ media: 0.84	a – 0.99 b – 0.92 c – 1.16 average/ media: 1.02	a – 1.14 b – 1.36 c – 1.23 average/ media: 1.24	a – 2.05 b – 1.68 c – 1.19 average/ media: 1.64
Volume variation, % <i>Variată volumului, %</i>	a – -143 b – -1.91 c – -0.74 average/ media: 1.36	a – 0.96 b – 1.68 c – 0.31 average/ media: 0.98	a – -1.88 b – -1.88 c – -1.97 average/ media: 1.91	a – -2.35 b – -1.27 c – -2.81 average/ media: -2.14	a – -4.75 b – -1.97 c – -3.90 average/ media: -2.37	a – -2.19 b – -2.53 c – -1.93 average/ media: -2.22	a – -5.89 b – -8.12 c – -1.04 average/ media: -5.01

The analysis of test results allows us to state that the polymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with montmorillonite are resistant to ASTM oil immersion, as standard values are ± 15 variation of mass or volume. It is found that the variation of mass and volume increases with the amount of styrene-butadiene rubber used.

CONCLUSIONS

Two types of elastomers were selected for the experiments: nitrile and styrene-butadiene rubber. Nitrile rubber (NBR), copolymer of acrylonitrile with

Din analiza valorilor rezultate în urma testărilor, se poate afirma că structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitil și butadien-stirenic armate cu montmorilonit rezistă la imersie în ulei ASTM, valorile impuse de standard fiind ± 15 variație de masă sau volum. Se constată că variația masei și volumului crește proporțional cu cantitatea de cauciuc butadien-stirenic.

CONCLUZII

S-au selectat pentru experimentări două tipuri de elastomeri: nitrilic și butadien-stirenic. Cauciul nitrilic (NBR), copolimer al acrilonitrilului cu butadienă

butadiene, is one of the elastomers used in the manufacture of products with special properties in terms of resistance to oils, thermostability, abrasion resistance and low gas permeability. Styrene-butadiene rubber (SBR) is a copolymer whose structural units consist of butadiene and styrene monomers, having an approximately 50% lower price compared to NBR and natural rubbers. Given the good compatibility of NBR rubber with other elastomers and the use of montmorillonite in the mixture, bipolymeric NBR/SBR structures were obtained, merging properties of the two types of elastomers.

The functional groups on the surface of montmorillonite mineral clay interact with the functional groups of the two types of rubber, leading to the development of a third intermediate layer called interface. The interface can also serve as a nucleation center, as preferential site for adsorption and space for chemical reactions. The use of such systems is required by thermal resistance, mechanical strength, resistance to aggressive agents, light weight, flexibility characteristics, etc.

Variations of bipolymeric structures were tested upon immersion in an environment specific to the products, such as ASTM 2 - Oils, test environment for resistance to petroleum oils and solvents.

The analysis of test results allows us to state that the polymeric structures based on butadiene-co-acrylonitrile and styrene-butadiene rubber reinforced with montmorillonite are resistant to ASTM oil immersion, as standard values are ± 15 variation of mass or volume. It is found that the variation of mass and volume increases with the amount of styrene-butadiene rubber used.

Taking into account both the physical-mechanical and the immersion characteristics, we can say that the bipolymeric structures reinforced with mineral clay functionalized with nano-scale particles, show optimal characteristics for use in protective vulcanized footwear for oil industry and high temperature working environments.

face parte dintre elastomerii care se utilizează la fabricarea unor produse cu însușiri deosebite privind rezistență la uleiuri, termostabilitate, abraziune și permeabilitate pentru gaze redusă. Cauciucul butadien-stirenic (SBR) este un copolimer ale căruia unități structurale sunt reprezentate de monomerii butadienă și stiren, având un preț de cost cu aproximativ 50% mai mic, comparativ cu cauciucurile NBR și natural. Având în vedere compatibilitatea bună cu alți elastomeri a cauciucului NBR și utilizarea montmorilonitului în amestec, s-au obținut structuri bipolimerice, NBR/SRB, caracterizate de proprietăți combinate ale celor două tipuri de elastomeri.

Grupările funcționale de pe suprafața argilei minerale de tip montmorilonit interacționează cu grupările funcționale ale celor două tipuri de cauciuc, ceea ce conduce la dezvoltarea unui al treilea strat intermediar, numit interfață. Interfața poate servi, de asemenea, ca centru de nucleare, ca loc preferențial de adsorbție și ca spațiu pentru reacții chimice. Utilizarea unor astfel de sisteme este impusă de caracteristicile de rezistență termică, rezistență mecanică, rezistență la agenți agresivi, greutate redusă, flexibilitate etc.

S-au testat variațiile structurilor bipolimerice la imersie în mediu specific domeniilor de utilizare a produselor, cum ar fi: ulei ASTM 2 - mediu de testare pentru rezistență la uleiuri petroliere și solvenți.

Din analiza valorilor rezultate în urma testărilor, se poate afirma că structurile polimerice pe bază de cauciuc butadien-co-acrilonitil și butadien-stirenic armate cu montmorilonit rezistă la imersie în ulei ASTM, valorile impuse de standard fiind ± 15 variație de masă sau volum. Se constată că variația masei și volumului crește proporțional cu cantitatea de cauciuc butadien-stirenic.

Având în vedere atât caracteristicile fizico-mecanice, cât și cele de la imersii, se poate spune că structurile bipolimerice armate cu argilă minerală funcționalizată cu particula de ordin nano prezintă caracteristici optime utilizării în domeniul încălțăminteii vulcanizate pentru protecție în medii de lucru din domeniul petrolier și cu temperaturi ridicate.

REFERENCES

1. Ivan, Gh., Volintiru, T., Technological bases for elastomer processing (in Romanian), Technical Press, Bucharest, **1974**.
2. Rajkumar, K., Kumari, N., Ranjith, P., Chakraborty, S.K., High Temperature Resistance Properties of NBR Based Polymer Nanocomposites, *Int J ChemTech Res*, **2011**, 3, 3, 1343-1348.
3. Anandhan, S., Bandyopadhyay, S., Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications, Nanocomposites and Polymers with Analytical Method, **2011**, ISBN: 978-953-307-352-1.
4. Thavamani, P., Pazhanisamy, P., Jeyanthi, P., High Temperature Resistance Properties of NBR Based Polymer Nanocomposites, *Int J ChemTech Res*, **2011**, 3, 3, 1343-1348.
5. Dreyfuss, P. et al., *Rubber Chem Techn*, **1980**, 53, 728.
6. Kato, C. et al., *Clay and Clay Minerals*, **1981**, 29, 294.
7. Reyne, M., Tehnologie des composites, Hermes, Paris, **1990**.
8. Chretien, G., Materiaux composites a matrice organique, Technique et Documentation, Paris, **1989**.
9. Akelah, A. et al., *Clay Minerals*, **1994**, 29, 169.
10. Koo, J.H., Stretz, H., Bray, A., Wootan, W., Mulich, S., Powell, B., Weispfenning, J., Grupa, T., Phenolic-Clay Nanocomposites for Rocket Propulsion System, Proc. SAMPE 2002ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2002**.
11. Koo, J.H., Stretz, H., Bray, A., Weispfenning, J., Luo, Z.P., Wootan, W., Nanocomposites Rocket Ablative Materials: Processing, Characterization, and Performance, Proc. SAMPE 2003 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2003**, 1156-1170.
12. Koo, J.H., Chow, W.K., Stretz, H., Cheng, A. C-K., Bray, A., Weispfenning, J., Flammability Properties of Polymer Nanostructured Materials, Proc. SAMPE 2003 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2003**, 954-964.
13. Koo, J.H., Stretz, H., Weispfenning, J., Luo, Z.P., Wootan, W., Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Subscale Ablation Test, Proc. SAMPE 2004 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2004**.
14. Koo, J.H., Pittman, C.U., Jr., Liang, K., Cho, H., Pilato, L.A., Luo, Z.P., Pruett, G., Winzek, P., Nanomodified Carbon/Carbon Composites for Intermediate Temperature: Processing and Characterization, Proc. SAMPE 2003ISTC, SAMPE, Covina, CA, **2003**.
15. Koo, J.H., Pilato, L.A., Winzek, P., Shivakumar, S., Pittman, C.U., Jr., Luo, Z.P., Thermo-Oxidative Studies of Nanomodified Carbon/Carbon Composites, Proc. SAMPE 2004 ISSE, SAMPE, Covina, CA, **2004**.
16. Gerard, J.-F. (ed.), *Fillers and Filled Polymers*, Wiley-VCH Verlay GmbH, Weinheim, Germany, **2001**.
17. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, London, England, **2004**.
18. Fecht, H.-J., Werner, M. (eds.), *The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2004**.
19. Karn, B., Masciniangioli, T., Zhang, W., Colvin, V., Alivisatos, P. (eds.), *Nanotechnology and the Environment—Applications and Implications*, ACS Symposium Series 890, American Chemical Society, Washington DC, **2005**.

Article received/Data primirii articolului: 27.02.2014

Accepted/Acceptat la data: 06.03.2014