

## COMPOZIT POLIMERIC VULCANIZAT DINAMIC PE BAZĂ DE PP ȘI EPDM PENTRU INDUSTRIA DE ÎNCĂLȚĂMINTE

Mihaela NIȚUICĂ<sup>1,2\*</sup>, Aurelia MEGHEA<sup>2</sup>, Laurenția ALEXANDRESCU<sup>1</sup>, Roxana TRUȘCĂ<sup>3</sup>, Ovidiu OPREA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, Bucharest, icpi@icpi.ro, mihaela.nituica@icpi.ro

<sup>2</sup>University POLITEHNICA of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, 1 Ghe. Polizu St., sector 1, 011061, Bucharest, Romania

<sup>3</sup>METAV-CD, 31 C.A. Rosetti St., sector 2, Bucharest, Romania

### DYNAMICALLY CURED POLYMER COMPOSITE BASED ON PP AND EPDM FOR THE FOOTWEAR INDUSTRY

**ABSTRACT.** The aim of this paper is to obtain a dynamically cured polymeric composite based on polypropylene and ethylene-propylene-diene-terpolymer rubber, compatibilized with polypropylene-graft-maleic anhydride and added crosslinking agents (dicumyl peroxide). Performance of polymeric structures depend on the concentration and morphology of the elastomer and plastomer used, processing parameters, type and concentration of auxiliary materials used in compounding and of course, on the equipment and working parameters. The polymeric composite was made using the extrusion-granulation technology, so that it could be processed by molding and electrical pressing, at the optimum processing parameters. The resulting polymeric composite was tested in terms of its physical-mechanical properties (normal state and accelerated ageing at the temperature of 70°C, for 168 h) and structural properties, employing appropriate techniques.

**KEY WORDS:** polymeric composite, EPDM rubber, polypropylene, compatibilizer.

### COMPOZIT POLIMERIC VULCANIZAT DINAMIC PE BAZĂ DE PP ȘI EPDM PENTRU INDUSTRIA DE ÎNCĂLȚĂMINTE

**REZUMAT.** Scopul acestei lucrări este obținerea unui compozit polimeric vulcanizat dinamic pe bază de polipropilenă și cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer, compatibilizat cu polipropilenă greafată cu anhidridă maleică și adaosuri de agenți de reticulare (peroxid de dicumil). Performanțele structurilor polimerice depind de: concentrația și morfologia elastomerului și plastomerului utilizați, parametrii de prelucrare, tipul și concentrația materialelor auxiliare utilizate la compundare și bineînțeles de echipamentul și parametrii de lucru utilizați. Compozitul polimeric s-a realizat prin tehnologia de extrudare-granulare, astfel încât să poată fi pelucrat prin metode de formare în matriță cât și în presa electrică, la parametrii optimi de procesare. Compozitul polimeric obținut a fost testat din punct de vedere al durității (stare normală și îmbătrânire accelerată la temperatura de 70°C, timp de 168 h) și al proprietăților structurale prin tehnici adecvate.

**CUVINTE CHEIE:** compozit polimeric, cauciuc EPDM, polipropilenă, compatibilizator.

### COMPOSITE POLYMÉRIQUE VULCANISÉ DYNAMIQUEMENT À BASE DE PP ET EPDM POUR L'INDUSTRIE DE CHAUSSURES

**RÉSUMÉ.** Le but de cette étude est d'obtenir un composite polymérique vulcanisé dynamiquement à base de polypropylène et d'éthylène-propylène-diène-terpolymère rendu compatible avec polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique et d'agents de réticulation (peroxyde de dicumyle). Les performances des structures polymères dépendent sur la concentration et la morphologie d'élastomère et plastomère utilisés, les paramètres de traitement, le type et la concentration de matières auxiliaires utilisés dans le compoundage et, bien sûr, l'équipement et les paramètres de travail utilisés. Le composite polymérique a été réalisé par la technique d'extrusion-granulation, de sorte qu'il peut être traité par moulage et, aux paramètres de traitement optimaux. Le composite polymérique obtenu a été testé en ce qui concerne les propriétés physiques et mécaniques (état normal et vieillissement accéléré à 70°C pendant 168 heures) et les propriétés structurelles en utilisant des techniques appropriées.

**MOTS-CLÉS:** composite polymérique, caoutchouc EPDM, polypropylène, agent de compatibilité.

## INTRODUCTION

Fisher first introduced dynamic curing of rubber dispersed in the thermoplastic material (TPV) [1]. Some time after that Coran and his collaborators have developed the dynamic curing technique [2] and Ismaeil Ghasemi showed that this process optimizes properties such as high temperature resistance, oil resistance, tensile strength etc. [3].

## INTRODUCERE

Fisher a introdus pentru prima dată vulcanizarea dinamică a cauciucului dispersat în materialul termoplastic (TPV) [1]. După ceva timp Coran și colaboratorii săi au dezvoltat această tehnică de vulcanizare dinamică [2], iar Ismaeil Ghasemi a arătat ca acest procedeu optimizează proprietăți precum rezistența la temperaturi ridicate, rezistența la uleiuri, rezistența la rupere etc. [3].

\* Correspondence to: Mihaela NIȚUICĂ, INCDTP - Division Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., Sector 3, 031215-Bucharest, Romania, email: mihaela.nituica@icpi.ro, mihaelavilsan@yahoo.com

It was found that dynamic curing and compatibilization lead to an easier dispersion of ethylene-propylene-diene-terpolymer (EPDM) particles in the mixture, enabling the development of new and innovative materials, as well as techniques for waste disposal [4]. The reintroduction of waste into the production process without adversely affecting the quality of composites leads to a reduction in the cost of products in the footwear industry and consumer goods in general [5]. The composite material based on polypropylene (PP), EPDM rubber, polypropylene-graft maleic anhydride (PP-g-MA) compatibilizer and crosslinkers is intended to generate products for the footwear industry such as soles, heels, heeltaps etc. and various consumer goods [6, 7].

Obtaining and testing dynamically cured polymer composites [6-8] based on PP [9-13], EPDM rubber [1, 6, 14], PP-g-MA compatibilizer [15-18], and crosslinking agent provides qualitative performance, green processing technology, meeting the current quality and aesthetics requirements for the footwear industry [19-21].

Dynamically cured polymer composites based on plastomer/elastomer (PP/EPDM) were tested and characterized in terms of physical-mechanical properties (according to standards in force) and structural properties employing appropriate techniques.

## EXPERIMENTAL

### Materials

The following materials were used:

1. Polypropylene (PP) - Tipplen K 948 (polypropylene impact copolymer, melt mass-flow rate (MFR) (230°C/2.16 kg) – 45 g/10 min; processing (melt) temperature – 190° to 240°C), by Tiszai Vegyi Kombinat RT (TVK), Hungary.

2. Ethylene-propylene-diene-terpolymer rubber (EPDM) - NORDEL IP 4760 (specific gravity – 0.872, Mooney viscosity – 60 MU, ethylene content – 67.5 wt%, ethylidene norbornene (EBN) contents – 5.0 wt%, molecular weight distribution – medium, propylene content – 27.5 wt%), by DuPont Dow elastomer, LLC, USA.

S-a constatat că prin vulcanizare dinamică și compatibilizare, particulele de cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer (EPDM) se dispersează mult mai ușor în amestec, făcând posibilă dezvoltarea unor materiale noi și inovative, dar și tehnici capabile să elimine deșeurile [4]. Posibilitatea reintroducerii în procesul de producție a deșeurilor, fără să influențeze negativ calitatea compozitelor, conduce la o reducere a prețului de cost a produselor din industria de încălțăminte și a bunurilor de larg consum [5]. Materialul compozit, pe bază de polipropilenă (PP), cauciuc - EPDM, compatibilizator polipropilenă grefată cu anhidridă maleică (PP-g-MA) și agenți de reticulare, este destinat realizării de produse pentru industria de încălțăminte, cum ar fi: tălpi, tocuri, flecuri etc. și de bunuri de larg consum [6, 7].

Realizarea și experimentarea compozitelor polimerice vulcanizate dinamic [6-8] pe bază de PP [9-13], cauciuc – EPDM [1, 6, 14], compatibilizator – PP-g-MA [15-18] și agent de reticulare asigură performanța calitativă, ecologizarea tehnologiei de obținere a acestora, care să satisfacă cerințele actuale de calitate și estetică, destinate industriei de încălțăminte [19-21].

Compozitele polimerice vulcanizate dinamic pe bază de plastomer/elastomer (PP/EPDM) au fost testate și caracterizate din punct de vedere fizico-mecanic (conform standardelor în vigoare) și structural prin tehnici adecvate.

## PARTE EXPERIMENTALĂ

### Materiale

S-au utilizat următoarele materiale:

1. Polipropilenă (PP) - Tipplen K 948 (polipropilenă de tip copolimer cu rezistență mare la impact, viteza de curgere în topitură (MFR) (230°C/2,16 kg) – 45 g/10 min; temperatura de prelucrare (în topitură) – de la 190° la 240°C), Tiszai Vegyi Kombinat RT (TVK), Ungaria.

2. Cauciuc etilen-propilen-dien-terpolimer (EPDM) - NORDEL IP 4760 (gravitate specifică – 0,872, vâscozitate Mooney – 60 MU, conținut de etilenă – 67,5 wt%, conținut de etiliden norbornenă (EBN) – 5,0 wt%, distribuția masei moleculare – medie, conținut de propilenă – 27,5 wt%), DuPont Dow Elastomer, LLC, SUA.

3. Polypropylene-graft-maleic anhydride (PP-g-AM) – (average  $M_w \sim 9.100$  by GPC, average  $M_n \sim 3,900$  by GPC, maleic anhydride 8-10 Wt), by Sigma Aldrich.

4. Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzen (PD) - Perkadox 14-40B (powder 40% with calcium carbonate and silica,  $1.65 \text{ g/cm}^3$  density, 3.8% active oxygen content, pH 7), by Bayer, Germany.

### Preparation of Composites

Polymer composites based on PP and EPDM rubber, compatibilized with PP-g-MA were made using a counter-rotating twin screw extruder granulator, TSE 35 - China, Table 1, resulting in a final product in the form of granules of 3x3 mm size. Polypropylene is introduced at  $150^\circ\text{C}$  and 150-200 rotations/min and mixed until it becomes easy to process, then temperature is increased to  $175^\circ\text{C}$ , EPDM and PP-g-MA are added and mixed at 250-280 rotations/min, with the following temperatures in the 9 areas: 155-160-170-175-175-175-160-150- $170^\circ\text{C}$  and parameters kept constant until the mixture is homogenous. The mixture is granulated through a die, as a string, cooled in a water bath fitted with a pull tape that directs the material entering the drying chamber with hot air and packed to be transported. Then the obtained granules are prepared by means of blending technique, on a Plastic-Corder Brabender Mixer- 350 E Germany, with crosslinking agent (PD - Perkadox, 3-5 min mixing time) at mixing speed of 280 rpm, the temperatures in the three zones are 165/175/175 $^\circ\text{C}$ , air cooled, Table 2. After this process the obtained polymer composites are introduced in molds, according to samples used for physical-mechanical characterization, for finished products, using an electrically heated press, TP 600 - Netherlands, by compression method, at the temperature of  $165^\circ\text{C}$  and pressure of 150KN, pre-heating time 2 minutes, 10 minutes pressing and 10 minutes cooling with water.

3. Polipropilenă grefată cu anhidridă maleică (PP-g-AM) – (masă moleculară medie  $\sim 9.100$  determinată prin GPC, masa moleculară numerică medie  $\sim 3.900$  determinată prin GPC, anhidridă maleică 8-10 Wt), Sigma Aldrich.

4. Di(terț-butilperoxi-izopropil)benzen (PD) - Perkadox 14-40B (pulbere 40% cu carbonat de calciu și silice, densitate  $1,65 \text{ g/cm}^3$ , conținut de oxigen activ 3,8%, pH 7), Bayer, Germania.

### Prepararea compozitelor

Compozitele polimerice pe bază de PP și cauciuc EPDM, compatibilizate cu PP-g-MA s-au efectuat pe un extruder-granulator cu dublu șneac și corotație, TSE 35 - China, Tabelul 1, produsul final fiind sub formă de granule de dimensiunea 3x3 mm. Polipropilena este introdusă la  $150^\circ\text{C}$  și 150-200 rotații/min și este amestecată până devine ușor de procesat, apoi se crește temperatura la  $175^\circ\text{C}$ , se adaugă EPDM și PP-g-MA și se amestecă la 250-280 rotații/min, profilul de temperatură pe cele 9 zone fiind următorul: 155-160-170-175-175-175-160-150- $170^\circ\text{C}$ , iar parametrii sunt menținuți constanți până când amestecul devine omogen. Amestecul este granulat printr-o matriță, în fir subțire, răcit într-o baie de apă prevăzută cu o bandă de tragere ce direcționează materialul care intră în camera de uscare cu aer cald și este apoi ambalat pentru a fi transportat. Apoi granulele obținute sunt preparate prin tehnica de amestecare, pe un mixer de tip Plastic-Corder Brabender - 350 E Germania, cu agent de reticulare (PD, timp de amestecare 3-5 min.) la viteza de amestecare de 280 rpm, temperaturile în cele trei zone: 165/175/175 $^\circ\text{C}$ , răcire cu aer, Tabelul 2. După acest proces, compozitele polimerice obținute sunt introduse în forme, în funcție de probele utilizate pentru caracterizarea fizico-mecanică, pentru produsele finite, folosind o presă încălzită electric, TP 600 - Olanda, prin metoda de compresie, la temperatura de  $165^\circ\text{C}$  și presiunea de 150 KN, timp de pre-încălzire 2 minute, 10 minute presare și 10 minute răcire cu apă.

Table 1: Formulations of polymeric composites based on EPDM and PP

Tabelul 1: Recepturi compozite polimerice pe bază de EPDM și PP

Symbol <i>Simbol</i>	MU	M <sub>0</sub>	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	M <sub>11</sub>	M <sub>21</sub>	M <sub>31</sub>
PP	%	100	90	70	50	90	70	50
EPDM	%	-	10	30	50	10	30	50
PP-g-AM	%	-	-	-	-	5	5	5

Table 2: Formulations of dynamically cured thermoplastic elastomers based on EPDM and PP crosslinked with PD

Tabelul 2: Recepturi elastomeri termoplastici vulcanizați dinamic pe bază de EPDM și PP reticulate cu PD

Symbol <i>Simbol</i>	MU	M <sub>0</sub>	M <sub>15</sub>	M <sub>25</sub>	M <sub>35</sub>	M <sub>115</sub>	M <sub>215</sub>	M <sub>315</sub>
PP	%	100	90	70	50	90	70	50
EPDM	%	-	10	30	50	10	30	50
PP-g-AM	%	-	-	-	-	5	5	5
PD	%	-	3	3	3	3	3	3

The technological process for polymeric composites based on EPDM rubber and PP, compatibilized with PP-g-MA and crosslinking agents is presented in Figure 1.

Procesul tehnologic pentru realizarea compozitelor polimerice pe bază de cauciuc EPDM și PP, compatibilizate cu PP-g-MA și agenți de reticulare este redat în Figura 1.

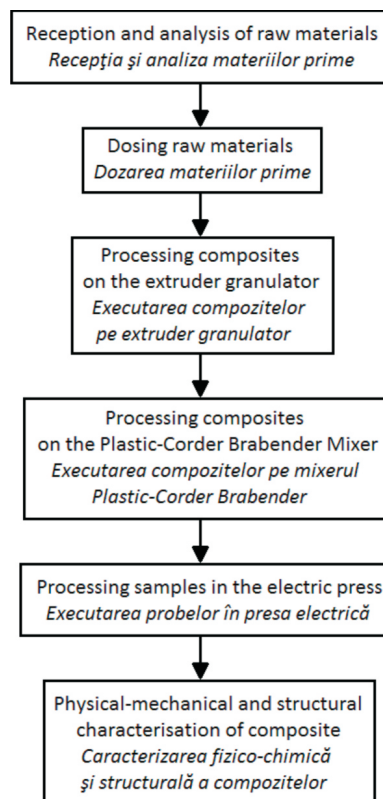


Figure 1. Steps of the technologic process for developing polymer composites based on EPDM rubber and PP  
Figura 1. Etapele procesului tehnologic de dezvoltare a compozitelor polimerice pe bază de cauciuc EPDM și PP

## Characterization of Composites

The obtained polymer composites have been tested in compliance with the physical-mechanical standards in effect: hardness °Sh D - SR ISO 7619-1:2011 – normal state and accelerated ageing SR ISO 188-2010.

Structural investigations were carried out by means of appropriate techniques. The morphology of polymer composites was analyzed by scanning electron microscopy – SEM and DSC.

SEM analysis was performed using the QUANTA INSPECT F scanning electron microscope – Netherlands, equipped with a field emission gun - FEG with 1.2 nm resolution and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) with MnK resolution of 133 eV.

Thermal behaviour of the sample was monitored by TG-DSC with a Netzsch 449C STA Jupiter. Samples were placed in aluminium closed crucible and heated with  $10 \text{ K min}^{-1}$  from room temperature to  $200^\circ\text{C}$ , under the flow of  $20 \text{ mL min}^{-1}$  dried air.

## Caracterizarea compozitelor

Compozitele polimerice obținute au fost testate în conformitate cu standardele fizico-mecanice în vigoare: duritate °Sh D - SR ISO 7619-1:2011 – stare normală și îmbătrânire accelerată SR ISO 188-2010.

Investigațiile din punct de vedere structural s-au efectuat prin tehnici adecvate. Compozitele polimerice s-au analizat din punct de vedere morfologic prin microscopie electronică de baleiaj – SEM și DSC.

SEM s-a efectuat cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj QUANTA INSPECT F – Olanda, prevăzut cu tun de electroni cu emisie în câmp - FEG (field emission gun) cu rezoluție de 1,2 nm și spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDS) cu rezoluția la MnK de 133 eV.

Comportamentul termic al probei a fost urmărit prin TG-DSC cu un aparat Netzsch 449C STA Jupiter. Probele s-au așezat într-un creuzet închis din aluminiu și s-au încălzit cu  $10 \text{ K min}^{-1}$  de la temperatura camerei la  $200^\circ\text{C}$ , la debit de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  aer uscat.

## RESULTS AND DISCUSSIONS

### Hardness Measurement

The resulting polymer composites with the composition presented in Tables 1 and 2 were tested and characterized according to physical-mechanical standards in force, Figures 2-5.

## REZULTATE ȘI DISCUȚII

### Determinarea durității

Compozitele polimerice obținute, cu compoziția prezentată în Tabelele 1 și 2, au fost testate și caracterizate în conformitate cu standardele fizico-mecanice în vigoare, Figurile 2-5.

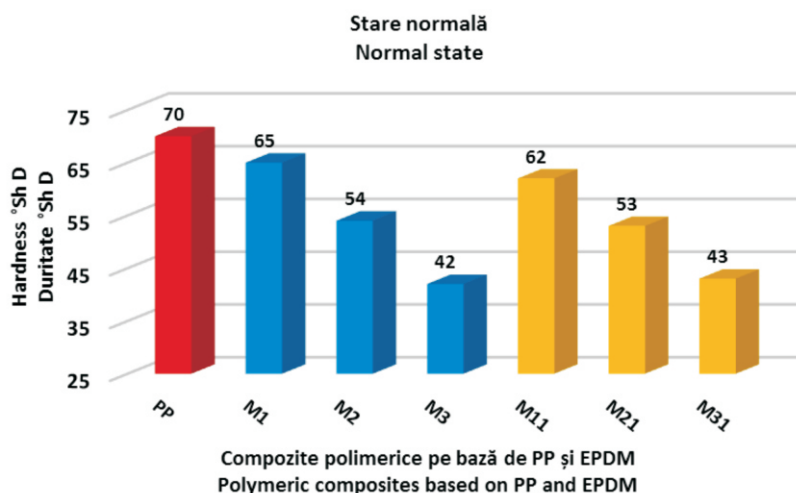


Figure 2. Hardness of polymer composites based on PP/EPDM, normal state  
 Figura 2. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM, stare normală

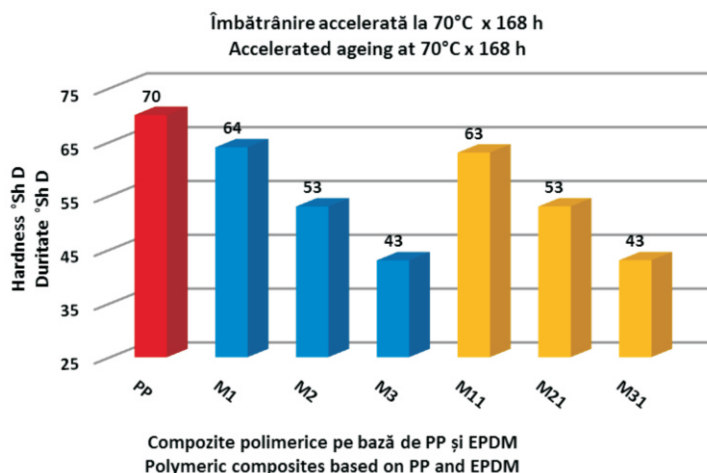


Figure 3. Hardness of polymer composites based on PP/EPDM, accelerated ageing  
Figura 3. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM, îmbătrânire accelerată

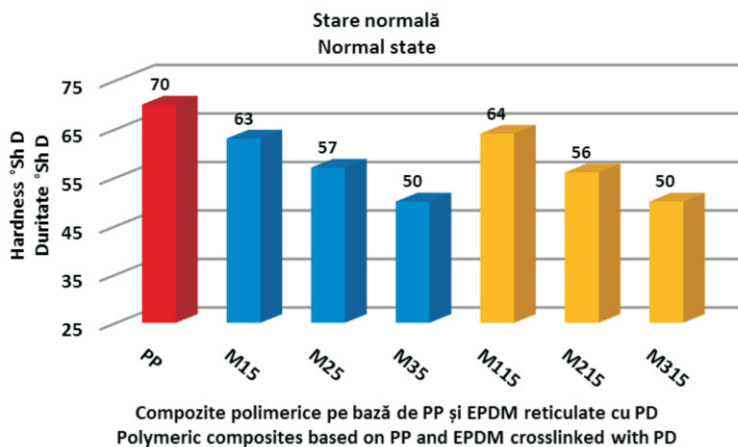


Figure 4. Hardness of dynamically crosslinked polymer composites based on PP/EPDM, normal state  
Figura 4. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM reticulate dinamic, stare normală

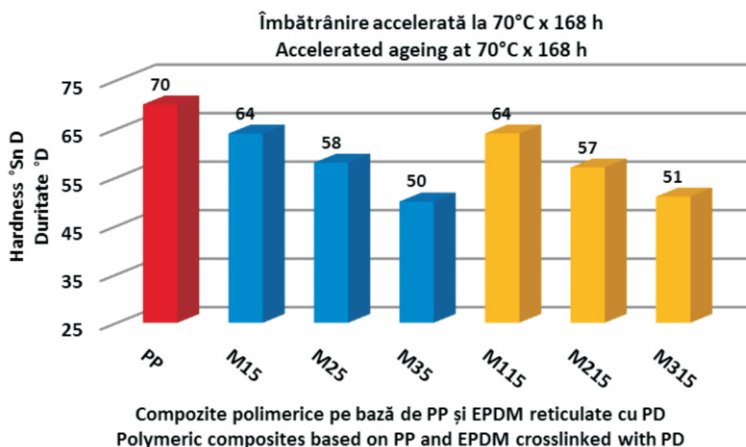


Figure 5. Hardness of dynamically crosslinked polymer composites based on PP/EPDM, accelerated ageing  
Figura 5. Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM reticulate dinamic, îmbătrânire accelerată

The hardness of polymer composites based on PP/EPDM, PP/EPDM/PP-g-MA, PP/EPDM/PD, PP/EPDM/PP-g-MA/PD decreases compared to the PP control sample. The hardness decreases with the amount of EPDM rubber added to the mixture. It increases by 3-8°Sh D in dynamically crosslinked polymer composites with high elastomer content as a result of EPDM crosslinking. The introduction of PP-g-MA resulted in insignificant changes. After subjecting samples to accelerated aging at 70°C for 168 hours, there are insignificant changes in the hardness of samples with  $\pm 1^\circ\text{Sh D}$ .

### Scanning Electron Microscopy

SEM images were recorded in the fracture region of the samples, after the samples were previously tested from the physical-mechanical point of view. Figures 6 to 9 show SEM images of the samples ( $M_3$ ,  $M_{31}$ ,  $M_{35}$ ,  $M_{315}$ ). Samples subjected to scanning electron microscopy analysis were coated with a gold film and were recorded in the fracture region to highlight the dispersion degree of EPDM rubber and the homogeneity of the composite after dynamic curing and pressing.

Duritatea compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM, PP/EPDM/PP-g-MA, PP/EPDM/PD, PP/EPDM/PP-g-MA/PD, scade față de proba martor PP. Duritatea scade odată cu cantitatea de cauciuc EPDM adăugată în amestec. Ea crește cu 3-8°Sh D la compozitele polimerice reticulate dinamic care au un conținut ridicat de elastomer în compoziție ca urmare a reticulării EPDM-ului. Introducerea de PP-g-MA a condus la modificări ne semnificative. După supunerea la îmbătrânire accelerată la 70°C, timp de 168 h, se observă modificări ne semnificative ale durității probelor cu  $\pm 1^\circ\text{Sh D}$ .

### Microscopia electronică de baleiaj

Imaginile SEM au fost înregistrate în regiunea fracturii de pe probe, după ce probele au fost testate în prealabil din punct de vedere fizico-mecanic. În Figurile 6-9 sunt prezentate imaginile SEM ale probelor ( $M_3$ ,  $M_{31}$ ,  $M_{35}$ ,  $M_{315}$ ). Probele supuse analizei de microscopie electronică de baleiaj au fost acoperite cu peliculă de aur și s-au realizat în fractură pentru a se evidenția în profunzime gradul de dispersie a cauciucului EPDM, dar și omogenitatea compozitului după vulcanizare dinamică și presare.

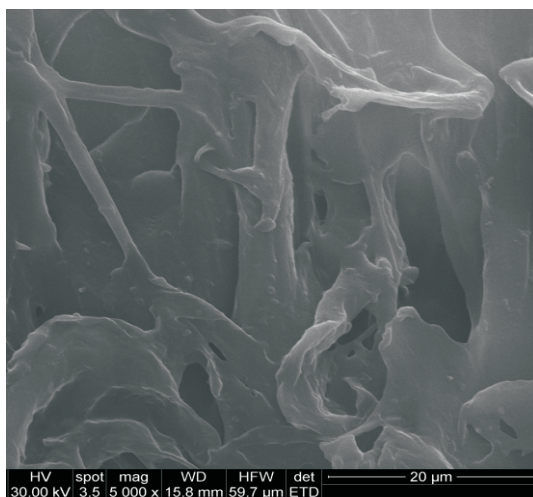


Figure 6. SEM image of the  $M_3$  sample – PP/EPDM (x5000)

Figura 6. Imaginea SEM a probei  $M_3$  – PP/EPDM (x5000)

The fracture surface of  $M_3$  sample (PP/EPDM) has a heterogeneous appearance, with segregated areas, highly rippled, mixed with less segregated areas and more evenly distributed.

Suprafața fracturii obținute din proba  $M_3$  (PP/EPDM) are aspect heterogen, cu zone segregate, puternic vălurite, combinate cu zone mai puțin segregate și mai uniform distribuite.

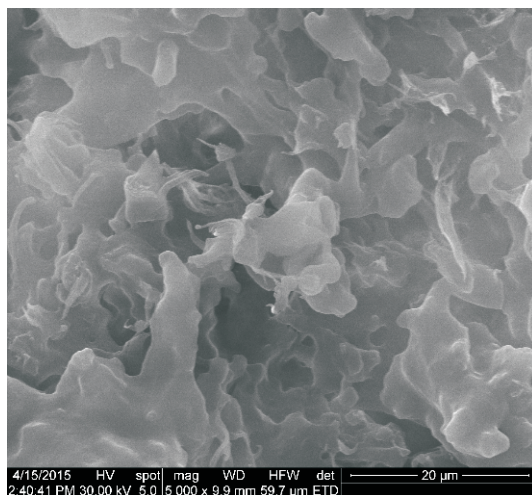


Figure 7. SEM image of the M<sub>31</sub> sample – PP/EPDM/PP-g-MA (x5000)  
Figura 7. Imaginea SEM a probei M<sub>31</sub> – PP/EPDM/PP-g-MA (x5000)

The image of M<sub>31</sub> sample fracture shows the presence of PP-g-MA by delimiting the two components, PP/EPDM, and the bonds between them. Their mixture is uniform in the entire analyzed region.

Imaginea fracturii probei M<sub>31</sub> demonstrează prezența PP-g-MA prin delimitarea celor două componente PP/EPDM și legăturile dintre ele. Amestecarea acestora este uniformă pe toată zona analizată.

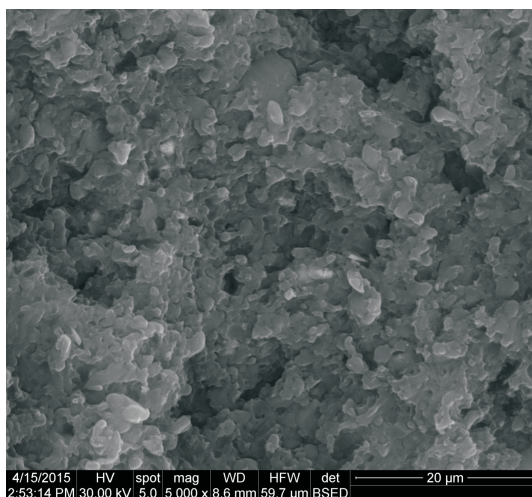


Figure 8. SEM image of the M<sub>35</sub> sample – PP/EPDM/PD (x5000)  
Figura 8. Imaginea SEM a probei M<sub>35</sub> – PP/EPDM/PD (x5000)

The presence of the crosslinker, PD, leads to images highlighting a biphasic morphology, consisting of spherical particles, distributed in a matrix with lamellar morphology. This confirms the curing process of EPDM dispersed in PP.

Prezența agentului de vulcanizare, PD, conduce la imagini ce scot în evidență o morfologie de tip bifazic, constituită din particule cu formă sferică, distribuite într-o matrice cu morfologie lamelară. Acest lucru demonstrează procesul de vulcanizare a EPDM-ului dispersat în PP.



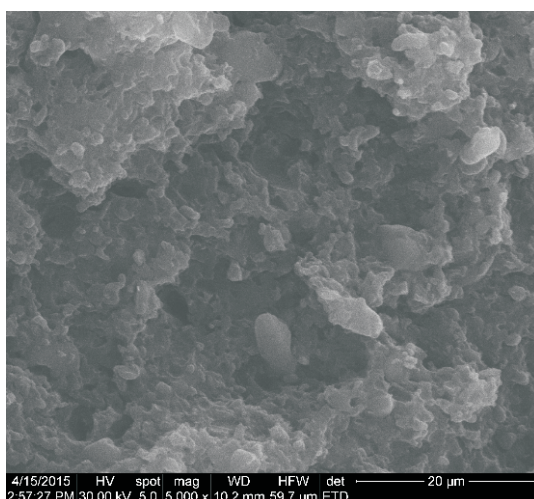


Figure 9. SEM image of the  $M_{315}$  sample – PP/EPDM/PP-g-MA/PD (x5000)

Figura 9. Imaginea SEM a probei  $M_{315}$  – PP/EPDM/PP-g-MA/PD (x5000)

Compared to the  $M_{35}$  sample, the presence of compatibilizer (PP-g-MA) is noticed in the  $M_{315}$  sample, and the two phases are linked and evenly distributed.

În comparație cu proba  $M_{35}$ , în proba  $M_{315}$  se observă prezența compatibilizatorului (PP-g-MA), cele două faze fiind mai legate și uniform distribuite.

#### Thermal Analysis - DSC

Differential scanning calorimetry measurements were performed in a temperature range of 120°C-190°C. The area was measured between 130°C and 180°C for the analyzed samples, Figures 10-12.

#### Analiza termică - DSC

Măsurătorile analizei calorimetrice diferențiale au fost efectuate într-un interval de temperaturi de la 120°C-190°C. Aria a fost măsurată între 130°C-180°C pentru probele efectuate, Figurile 10-12.

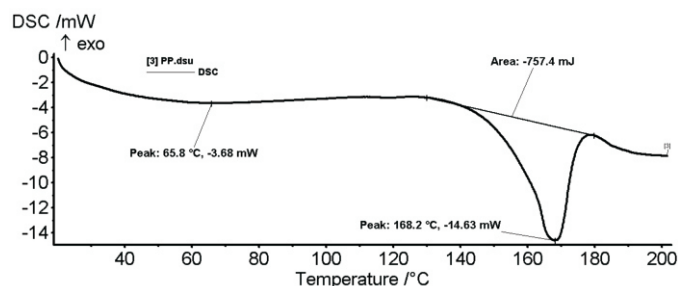


Figure 10. DSC analysis of the PP sample

Figura 10. Analiza DSC a probei de PP

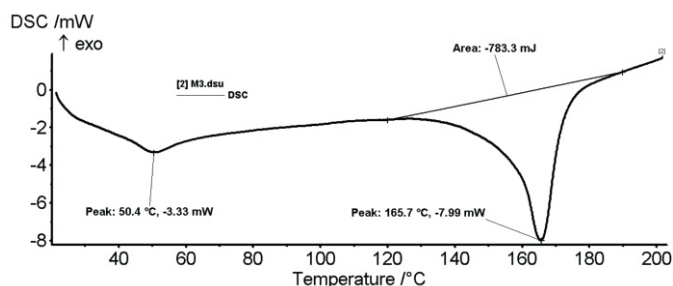


Figure 11. DSC analysis of the  $M_3$  sample

Figura 11. Analiza DSC a probei  $M_3$

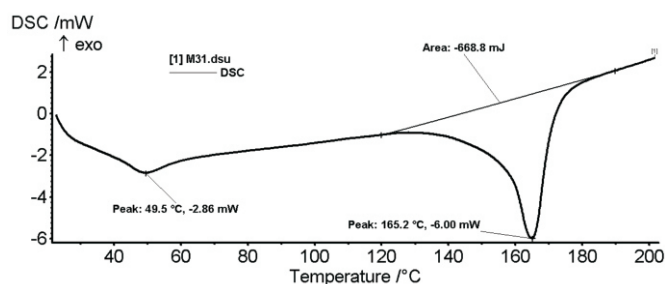


Figure 12. DSC analysis of the  $M_{31}$  sample

Figura 12. Analiza DSC a probei  $M_{31}$

Generally, values of glass transition temperature reflect minor changes of sample thermograms compared to the PP control sample thermogram, the basic material in which the other components are distributed. Thermograms of  $M_3$  and  $M_{31}$  samples show the presence of EPDM and PP-g-MA through a decrease by about  $15^\circ\text{C}$ , change which shows that the two components modify the viscosity of the composition.

## CONCLUSIONS

The paper presents the production technology of dynamically cured polymer composites based on EPDM rubber and polypropylene, compatibilized with PP-g-MA and PD crosslinkers using specific processing techniques, and subjected to physical-mechanical tests according to the standards in force and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis (DSC).

Scanning electron microscopy shows that the  $M_{315}$  sample is characterized by a homogeneous dispersion of cured EPDM rubber given by the presence of compatibilizer, which demonstrates processing of dynamically cured polymer composites based on EPDM rubber and PP at optimal technological parameters.

DSC data analysis shows the same allure of samples containing EPDM, PP-g-MA and that temperatures are slightly decreasing compared with the PP sample.  $M_3$  and  $M_{31}$  thermograms demonstrate the presence of EPDM and PP-g-MA through a decrease by about  $15^\circ\text{C}$ , change which shows that the two components modify the viscosity of the composition.

Experimental data of polymer composites based on PP/EPDM/PP-g-MA/PD demonstrate the possibility of application in the footwear industry and for consumer goods.

### Acknowledgements

This research was financed through PN 09-10 02 27/2014 project: "New polymeric alloys

În general, valorile temperaturii de topire din termograme reflectă modificări minore ale probelor față de termograma PP, acesta fiind materialul de bază în care se distribuie celelalte componente. Termogramele probelor  $M_3$  și  $M_{31}$  demonstrează prezența EPDM-ului și respectiv PP-g-MA prin micșorarea cu circa  $15^\circ\text{C}$ , modificare ce arată că cele două componente modifică vâscozitatea compoziției.

## CONCLUZII

Lucrarea prezintă tehnologia de realizare a unor compozite polimerice vulcanizate dinamic pe bază de polipropilenă și cauciuc EPDM, compatibilizat cu PP-g-MA și agenți de reticulare – PD, folosind tehnici de prelucrare specifice, testate fizico-mecanic conform standardelor în vigoare și caracterizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) și analiză termică diferențială (DSC).

Din microscopia electronică de baleiaj se observă că proba  $M_{315}$  este caracterizată de o dispersie omogenă a cauciucului EPDM vulcanizat dată de prezența compatibilizatorului, fapt ce demonstrează o prelucrare la parametri tehnologici optimi ai compozitelor polimerice vulcanizate dinamic pe bază de cauciuc EPDM și PP.

Din datele analizei DSC observăm aceeași alură a probelor ce conțin EPDM, PP-g-MA și că temperaturile sunt ușor descrescătoare comparativ cu proba de PP. Termogramele probelor  $M_3$  și  $M_{31}$  demonstrează prezența EPDM-ului și respectiv PP-g-MA prin micșorarea cu circa  $15^\circ\text{C}$ , modificare ce arată că cele două componente modifică vâscozitatea compoziției.

Datele experimentale ale compozitelor polimerice pe bază de PP/EPDM/PP-g-MA/PD demonstrează posibilitatea de aplicare în industria de încălțăminte și a bunurilor de larg consum.

### Mulțumiri

Această lucrare a fost finanțată prin intermediul proiectului PN 09-10 02 27/2014: "Noi aliaje polimerice

compounded with nanoparticles for footwear industry” supported by Romanian Ministry of Education.

compounded cu nanoparticule destinate industriei de încălțăminte”, sprijinit de Ministerul Educației Naționale.

## REFERENCES

1. Fisher, W.K., Thermoplastic blends of partiallycured monoolefinic copolymer rubber and polyolefin plastic, **1975**, US Patent 3, 862, 106.
2. Coran, A.Y., Patel, R.P., *Rubber Chem Technol*, **1980**, 53, 141-148.
3. Ezzati, P., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Rheological Behaviour of PP/EPDM Blend: The Effect of Compatibilization, *Iran Polym J*, **2008**, 17, 9, 670-679.
4. Rajkumar, K., Dwivedi, C., Thavamani, P., Jeyanthi, P., Pazhanisamy P., Effect Of Nanosilica On Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber Nanocomposites, *International Journal of Innovative Research & Development*, **2013**, 2, 5, 831-841.
5. Pfaendner, R., Nanocomposites: Industrial opportunity or challenge?, *Polym Degrad Stabil*, **2010**, 95, 3, 369-373.
6. Stelescu, M.D., Thermoplastic elastomers based on ethylene-propylene rubber (EPDM), which can be used in the footwear industry, Performantica Press, Iasi, ISBN: 978-973-730-809-2, **2011**.
7. Volintiru, T., Ivan, Gh., Technological bases of processing elastomers, Tehnica Press, Bucharest, **1974**.
8. Naskar, K., Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers, Ph. D. Thesis, University of Kunstst., **2004**.
9. Utracki, L.A., Commercial Polymer Blends, Chapman & Hall, London, **1998**.
10. Utracki, L.A., Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic Press, **2002**.
11. De, S.J., Bhowmick, A.K., Thermoplastic Elastomers from Rubber – Plastic Blends, Ellis Horwood Ltd., London, **1990**.
12. Shedd, C.D., Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2<sup>nd</sup> edition, Van Nostradam Reinhold, **1988**.
13. Synnott, D.J., Sheridan, D.F., Kontos, E.G., EPDM – Polypropylene blends, Ellis Horwood, New York, **1990**.
14. Karpeles, R., Grossi, A.V., EPDM Rubber Technology, in handbook of elastomers, 2<sup>nd</sup> edition, A.R. Bhow, H.L. Stephens, Marcel Dekker, **2001**.
15. Holden, G., Legee, N.R., Quirk, R., Schroeder, H.E., Thermoplastic Elastomers, 2<sup>nd</sup> edition, Hanser, Munich, **1996**.
16. Datta, S., Loshe, D.J., Polymeric Compatibilizers: Uses and Benefits in Polymer Blends, Hanser, Munich, **1996**.
17. Nituica (Vilsan), M., Meghea, A., Sonmez, M., Georgescu, M., Alexandrescu, L., Gurau, D., Stelescu, M.D., Vasilescu, I.O., Polymeric nanostructures based on polyolefins and rubber for the footwear industry, Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICAMS, **2014**, CERTEX, Bucharest, ISSN: 2068-0783, 103-108.
18. Sonmez, M., Nituică (Vilsan), M., Alexandrescu, L., Georgescu, M., Gurău, D., Vasilescu, I.O., Fici, D., Fici, A., Influence of coupling agents on the polymeric material/disperse material interface, Proceedings of the 5<sup>th</sup> ICAMS, **2014**, CERTEX, Bucharest, ISSN: 2068-0783, 2014, 121-126.
19. Ko, S.R., Nam, B.K., Choi, C.H., Method for preparing rubber/nanoclay masterbatches, and method for preparing high strength, high impact-resistant polypropylene/nanoclay/rubber composites using same, US 2011/0245387 A1, Oct. 6, **2011**.
20. Babu, R.R., Singha, N.K., Naskar, K., Studies on the influence of structurally different peroxides in polypropylene/ethylene alpha olefin thermoplastic vulcanizates (TPVs), *eXPRESS Polymer Letters*, **2008**, 2, 3, 226–236.

21. Alexandrescu, L., Sonmez, M., Juganaru, M., Juganaru, B., Polymer structures based on chloroprene rubber and butadiene-co-acrylonitrile for vulcanizates soles intended for usage in high-risk heat environments, patent no. RO 129558 A2, **2014**.
- 

Article received/Data primirii articolului: 02.06.2015

Accepted/Acceptat la data: 10.06.2015