



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00383**

(22) Data de depozit: **26.05.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.01.2012** BOPI nr. 1/2012

(41) Data publicării cererii:
30.11.2009 BOPI nr. 11/2009

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIAȚIEI, STR.ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **MĂNĂILĂ ELENA, STR.BABA NOVAC
NR.17, BL.G13, SC.1, ET.1, AP.8,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **STELESCU MARIA-DANIELA,
STR.CÂMPIA LIBERTĂȚII NR.42, BL.B2,
SC.C, ET.3, AP.96, SECOR 3, BUCUREȘTI,
B, RO;**

• **MARTIN DIANA, STR.LIVIU REBREANU
NR.5, BL.52, SC.3, ET.4, AP.106,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRĂCIUN GABRIELA, STR.ȘELIMBĂR
NR.32, MĂGURELE, IF, RO;**
• **IGHIGEANU DANIEL PAUL, BD. DACIA
NR.88, ET.5, AP.21, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MATEI CONSTANTIN, STR.NUȘOARA
NR.5, BL.38, SC.1, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 60262811 (A); JP 60255810 (A)

(54) **PROCEDEU DE RETICULARE A UNUI AMESTEC PE BAZĂ
DE COPOLIMER ETILENĂ-VINIL ACETAT ȘI MONOMERI
POLIFUNCȚIONALI**



Invenția se referă la un procedeu de reticulare prin iradiere a unui amestec polimeric pe bază de copolimer etilenă-vinil acetat și monomeri polifuncționali, conducând la un material cu proprietăți speciale utilizat în industria de prelucrare a maselor plastice pentru obținerea de folii transparente, furtunuri flexibile, tuburi deformabile, articole de uz casnic, tălpi pentru încălțăminte sportivă. Se mai pot utiliza ca adaosuri la alte materiale plastice (pentru îmbunătățirea prelucrabilității și a rezistenței la șoc), precum și ca materiale de acoperire.

Grefarea și reticularea polimerilor cu ajutorul radiațiilor este o tehnică nouă [Woods R., Pikaev A., **Applied Radiation Chemistry Processing**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994; Bradley R., **Radiation Technology Handbook**, Marcel Dekker, Inc. New York, 1984; S.K. Datta, N.K. Pradhan, T.K. Chaki, **Aging and Chemical Resistance of Crosslinked Ethylene Vinyl Acetate Copolymer**, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 7-8/97, pp.554-559] de modificare a polimerilor. Folosirea radiațiilor ca surse de energie este justificată pe de o parte de limitarea resurselor clasice și pe de altă parte de o serie de avantaje specifice. Înlocuirea procedeelor «clasice» de vulcanizare cu iradierile tehnologice aduc următoarele avantaje:

- eliminarea agenților de vulcanizare;
- tipuri noi de cauciuc, care nu se pot reticula chimic sau a căror reticulare este foarte dificilă prin procedeele convenționale de vulcanizare, pot fi prelucrate în produse finite cu aplicații tehnice foarte importante (aviație, armată, medicină);
- procesul este foarte rapid și poate fi controlat cu precizie;
- fasciculul de electroni poate fi foarte ușor direcționat pentru a satisface cerințele de variație geometrică ale produselor ce trebuie vulcanizate;
- datorită puterii mari de penetrare a radiațiilor, are loc o vulcanizare eficientă și uniformă în toată masa articolelor de cauciuc;
- nu se obțin deșeuri.

Studiile recente [Bradley R., **Radiation Technology Handbook**, Marcel Dekker, Inc. New York, 1984; S.K. Datta, N.K. Pradhan, T.K. Chaki, **Aging and Chemical Resistance of Crosslinked Ethylene Vinyl Acetate Copolymer**, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 7-8/97, pp.554-559] au arătat că utilizarea monomerilor polifuncționali pentru reticularea elastomerilor prin iradiere conduce la mărirea eficienței reticulării cu radiații, scăzând astfel timpul și doza necesară iradierii.

- îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice, rezistența la îmbătrânire accelerată și rezistența la agenți chimici;
- minimizarea numărului de reacții de scindare a lanțului macromolecular.

S-au realizat mai multe studii [Dunlop Rubber Co Ltd, **Curing of latex and the production of articles therefrom**, Brit. Patent No. 853926 (1956); Woods R., Pikaev A., **Applied Radiation Chemistry Processing**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994; Bradley R., **Radiation Technology Handbook**, Marcel Dekker, Inc. New York, 1984; S.K. Datta, N.K. Pradhan, T.K. Chaki, **Aging and Chemical Resistance of Crosslinked Ethylene Vinyl Acetate Copolymer**, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 7-8/97, pp.554-559; www.DAMLIC_Rubber.htm; V.Vijayabaskar, Anil K. Bhowmick, **Electron beam modification of nitrile rubber in the presence of polyfunctional monomers**, *J. Appl. Polym. Sci.* 95: 435-447, 2005; Long Cheng, David R. Kerluke, **Radiation for Modification of Polimers**, The 2003 Annual Technical Conference of Society Engineering (ANTEC); S.K. Datta, A.K. Bhowmick, D.K. Tripathy, T.K. Chaki, **Effect of electron beam radiation on structural changes of trimethylol propane, ethylene vinyl acetate, and their blends**, *J. Appl. Polym. Sci.* 60 (1996), pp. 1329] privind grefarea și reticularea polimerilor ca

poli-clorură de vinil PVC, polietilenă de joasă densitate PEJD, copolimer etilen-vinil-acetat EVA, cauciuc natural NR, etilenă-propilenă-terpolimer EPDM etc, cu radiații ionizante (electroni accelerați) în prezență de monomeri polifuncționali cum ar fi triililcianurat, trimetilolpropan trimetacrilat etc. sau vinilici precum acrilonitril, stiren, anhidridă maleică.	1
Product INFO Mitsubishi International Corporation [www.micchem.com . Product INFO Mitsubishi International Corporation] recomandă utilizarea TAIC pentru reticularea poliolefinelor prin iradiere cu raze X, electroni accelerați sau radiații UV. Poliolefinele obținute prezintă o insolubilitate la solvenți îmbunătățită și o creștere a rezistenței la rupere la temperatură înaltă.	3
	5
	7
	9
Reticularea PE a fost investigată inițial de Charlesby [Charlesby A. Proc Roy Soc 1952, 215, 187] și apoi mai mulți cercetători au raportat efectele iradierii asupra structurii și proprietăților fizice ale polimerilor.	11
Procesul de reticulare a polietilenei este un proces industrial important deoarece este o metodă simplă prin care se realizează modificări chimice (reticulare, grefare) care conduc la modificări importante ale proprietăților chimice. Prin reticularea PE se formează o rețea tridimensională între lanțurile polimerului care conduce la creștere masei moleculare. Reticularea PE conduce la îmbunătățirea proprietăților fizice și mecanice cum ar fi: duritatea, flexibilitatea, rezistența la impact și rezistența chimică. Lanțurile principale pot fi degradate sau reticulate prin iradiere cu radiații ionizante, ambele procese având loc concomitent. Îmbunătățirea efectului iradierii asupra PEJD se poate realiza prin introducerea unor monomeri polifuncționali ca agenți de reticulare. Cei mai utilizați în prezent, sunt monomerii multifuncționali acilați și metacilați cum ar fi: triilil cianurat (TAC) și trimetilol propan triacrilat (TMPTA).	13
	15
	17
	19
	21
	23
Jae Lee și colaboratorii [In Jae Lee, Ho Wook Choi, Young Chang Nho, Dong Hack Suh, Gamma Ray Irradiation Effect of Polyethylene on Dimaleimides as a Class of New Multifunctional Monomers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, 2339-2345 (2003) Wiley Periodicals, Inc.] au studiat efectul următorilor monomeri polifuncționali asupra PEJD: m-xililendimaleimidă, p-fenilendimaleimidă, m-fenilenmaleimidă și p-fenil-endinadimidă, toate având grupări maleimide. Prepararea filmelor: epruvetele de PEJD cu și fără monomeri polifuncționali (2 mmoli/100 g de PEJD) au fost realizate utilizând un reometru Haake (Haake Rheocord 9000) la 150°C timp de 5 min. Foile de 0,35 mm grosime (ASTM D 1928) au fost realizate prin presare (Carver 2699 of Fred S. Carver, Inc) la 150°C. Foile au fost imediat răcite în apă. Iradierea epruvetelor s-a realizat pe un UKAEA (United Kingdom Atomic Authority) în atmosferă de azot, prin raze γ standard de la o sursă de Co-60. Intensitatea iradierii a fost de 40 KGy/h (1 Gy = 10 ² rad, 1 Mrad/h = 2,78 Gy/s). Doza absorbită variază de la 40 la 160 KGy.	25
	27
	29
	31
	33
	35
Jianjiang Hu, Gisela Pompe, Ulrich Schulze, Jurgen Pionteck [Jianjiang Hu, Gisela Pompe, Ulrich Schulze, Jurgen Pionteck, Synthesis, Electron Irradiation Modification and Characterization of Polyethylene/Poly (butyl methacrylate co-methyl methacrylate) Interpenetrating Polymer Network, Polymers for Advantaced Technologies, 9, 746-751 (1998)] au raportat prepararea unei structuri poroase prin iradiere cu electroni accelerați a rețelelor de polimer interpenetrați (IPN) pe bază de PE și polimetil metacrilat co-butil metacrilati. Filmele subțiri de IPN au fost sintetizate prin polimerizare <i>in situ</i> . PE a fost utilizată ca primul component IPN și al doilea component a fost obținut prin copolimerizarea MMA și BMA.	37
	39
	41
	43
	45

Studii recente realizate de Han Do Hung [Oda E. *Radiat Phys Chem* 1981, 18: 241 - 52], au arătat că homopolipropilenă (HPP) și un terpolimer ramificat de propilenă cu 2% etilenă și 1% butenă (RTPP) pot fi reticulate la doze mai mici de 20KGy, dacă se utilizează ca agenți de reticulare trimetilpropantriacrilat TMPTA și trialilcianurat TAC. La doze înalte, HPP cu TMPTA se degradează mai mult decât HPP cu TAC sau RTPP cu TMPTA, obținând o semnificativă creștere a indicelui de fluiditate. Căldura de fuziune (topire) a polipropilenelor iradiate indică că gradul de reticulare și degradarea sunt similare și au un efect redus asupra cristalinității PP. Cantitățile mari de TMPTA în HPP riscă să conducă la o degradare mai mare decât reticularea.

L.P. Nethsinghe, M. Gilbert [L.P. Nethsinghe, M. Gilbert, *Polymer* 29 (1988) 1935; L.P. Nethsinghe, M. Gilbert, *Polymer* 30 (1989) 35] au arătat că electronii accelerați induc reticularea PVC prin utilizarea trimetilolpropan trimetacrilat TMPTMA fără o degradare mare a lanțului polimeric. S-au făcut cercetări privind grefarea și reticularea PVC cu ajutorul radiațiilor. Yamakawa și Stannet [L.P. Nethsinghe, M. Gilbert, *Polymer* 30 (1989) 35] au publicat studii privind îmbunătățirea stabilității termice a PVC grefat și reticulat prin iradiere. Ei au observat că grefarea de metil metacrilat și/sau stiren pe PVC îmbunătățesc stabilitatea termică în comparație cu PVC nemodificat. Omichi și colaboratorii [Omichi H., Yoshida K., Suzuki K., Araki K., *Radiat Phys Chem*, 1978; 11: 327-34] au realizat grefarea butadienei (gaz) pe PVC prin iradiere, ceea ce a condus la o creștere cu 8% a proprietăților mecanice. Cu ajutorul unor agenți modificali (stabilizatori, plastifianți, șarje, antioxidanți, coloranți etc), PVC-ul poate fi realizat într-un spectru foarte larg, cu proprietăți și aplicații diferite. Șarjele au un efect benefic asupra reticulării prin iradiere [Huali Y., Hao T, Jianhui P., Xinfang C., *Radiat Phys Chem*, 1993; 42(1-3): 135-7].

Rajesh Chowdhury, M. S. Banerji [Rajesh Chowdhury, M. S. Banerji, *Electron beam irradiation of ethylene - propylene terpolymer: Evaluation of trimethylol propane trimethacrylate as a crosslink promoter*, 2005 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci* 97: 968 - 975, 2] au investigat iradierea cu EA a EPDM. S-a utilizat un EPDM extins cu 50 părți ulei și cu un conținut ridicat de termonomer (ENB). Doza de iradiere a fost de la 0 la 200 KGy. Creșterea gradului de reticulare a fost măsurat printr-o creștere a conținutului în gel și o mai bună rezistență la gonflare. A fost studiat efectul monomerului multifuncțional trimetilol propan trimetacrilat (TMPTMA) ca inițiator de reticulare utilizând spectrometria IR. Studiile IR arată o intensificare a picurilor absorbante la 1725, 1257 și 1023 cm^{-1} ca rezultat al creșterii concentrației de grupări C=O și C-O-C și o reducere a picului absorbant la 1630 cm^{-1} datorată descreșterii concentrației de grupări C=C cu cantitatea de TMPTMA în epruvetele iradiate. Prezența TMPTMA crește gradul de reticulare la o doză de iradiere dată, aceasta fiind manifestată prin îmbunătățirea proprietăților mecanice.

Papiya Sen Majumder, Anii K. Bhowmick [Papiya Sen Majumder, Anil K. Bhowmick, *Structure Property relationship of electron-beam-modified EPDM rubber*, *J. Appl. Polym. Sci.* 77:323-337, 2000] au realizat grefarea inițiată de EA a EPDM cu TMPTA. S-au utilizat concentrații variate de TMPTA la o doză de iradiere constantă de 100 KGy și s-a variat doza de iradiere de la 0 la 500 KGy la o concentrație fixă de 10% TMPTA. Modificările care au avut loc în cauciuc s-au măsurat prin: spectroscopie IR, măsurarea densității de reticulare, proprietăți mecanice, mecanice dinamice și electrice. Studiul IR indică o creștere a picurilor absorbante la 1730, 1260 și 1019 cm^{-1} datorită creșterii concentrației de CO și COC până la anumite nivele ale TMPTA și ale dozei de iradiere. Acestea sunt însoțite de o creștere a densității de reticulare. Rezistența la rupere și valoarea modulului

cresc pe măsură ce crește doza de iradiere și concentrația de monomer, în schimb, alungirea la rupere scade. Analizele termice indică o creștere a temperaturii de tranziție în faza sticloasă T_g odată cu creșterea concentrației de TMPTA. Toate rezultatele pot fi explicate pe baza modificărilor structurale și a creșterii gradului de reticulare.

W. Hofmann [W. Hofmann, *Vernetzungsmittel in Ethylen - Propylenkautschuk, Kautschuk Gummi Kunststoffe*, nr. 4/1987, 40, pp. 308 - 332] a realizat un studiu privind efectul monomerilor polifuncționali în vulcanizarea cu peroxizi și cea cu radiații ionizante a EPDM. El a realizat și o comparare a sistemelor de vulcanizare a EPDM cu sulf față de cele fără sulf. Din rezultatele obținute, s-a observat că cele mai bune caracteristici s-au obținut prin reticularea EPDM-ului cu radiații ionizante în prezența monomerilor polifuncționali.

Mai multe studii [S.K. Datta, T.K. Chaki, A.K. Bhowmick, *Rubber Chem Technology*, 69 (1996), pp.913; S.K. Datta, A.K. Bhowmick, A.B. Majali, *Polymer* 37 (1996), pp. 45] au arătat că grefarea și reticularea EVA (EVA cu un conținut de 12, 28 și 45 % VA) indusă de electronii accelerați prin utilizarea monomerilor polifuncționali: TMPTMA și TAC, a condus la o îmbunătățire a proprietăților mecanice, electrice și a stabilității termice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă în stabilirea rapoartelor optime între materiile prime precum și a dozei de iradiere cu electroni accelerați pentru inducerea simultană a reticulării și grefării care are ca efect îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice ale elastomerului rezultat.

Procedeul de reticulare prin iradiere a unui amestec polimeric pe bază de copolimer etilenă-vinil acetat și monomeri polifuncționali, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că acesta constă din reticularea unui amestec constituit din 100 părți copolimer etilenă-vinil acetat cu un conținut de 18...45% grupări vinil acetat, 1...12 părți monomeri polifuncționali selectați dintre triililcianurat, triililizocianurat, trimetilolpropan trimetacrilat, etilenglicol-dimetacrilat sau diacrilat de zinc și aditivi uzuali, prin iradiere cu electroni accelerați, la o doză de iradiere de 5...20 Mrad.

Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

- obținerea de noi materiale cu grad înalt de puritate (de exemplu articole medicale, articole din cauciuc pentru industria alimentară, jucării pentru copii, etc);
- îmbunătățesc proprietățile fizico-mecanice, rezistența la îmbătrânire accelerată și rezistența la agenți chimici.

Materialele pe bază de EVA, monomeri polifuncționali și ingrediente, care fac obiectul prezentei cereri de brevet, au fost reticulate (vulcanizate) în două moduri: (1) cu peroxid de benzoil și (2) în câmp de electroni accelerați, utilizând instalația de iradiere ALIN -10.

Acceleratorul ALIN-10 este un accelerator linear de electroni cu undă progresivă, realizat în INFLPR-Lab Acceleratori de Electroni. ALIN-10 generează la ieșirea din structura de accelerare impulsuri de electroni de 3.5 μ s, cu frecvența de repetiție de 100 Hz, energie medie de 6,23 MeV și curent în impuls de 75 mA. Debitul de doză în fascicul deflecat la 90°, la frecvența de repetiție a impulsurilor de fascicul de 100 Hz și la 50 cm de fereastra de ieșire a electronilor din deflector este de 4 kGy/min.

I. Cea mai importantă mărime în iradierea cu EA este "doza absorbită". Controlul riguros al acestei mărimi fizice [Technical Reports Series No.277, *Absorbed Dose Determination in Photon and Electron Beams, An International Code of Practice*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1987, p.4] asigură calitatea procesului de vulcanizare și grefare.

II. Pentru controlul dozei de radiații în EA s-a folosit metodologia măsurătorilor de doză absorbită prin dozimetria chimică.

III. În acord cu domeniile de doză și debit doza specifice instalației de iradiere ALIN-10 a fost utilizate două sisteme chimice [M. Fiti, "Dozimetria chimică a radiațiilor ionizante", Editura Academiei, București, 1973; Niels W. Holm and Roger J. Bery, **Manual on radiation dosimetry**, New York, 1970, pag. 293]:

- sistemul chimic "sulfat ceric-sulfat ceros".
- sistemul chimic "sulfat de cupru-sulfat de fier".

În continuare se prezintă 7 exemple nelimitative de realizare a invenției.

Exemplul 1. Tehnologia de iradiere cu electroni accelerați în procesul de reticulare

Acceleratorul ALIN-10 este un accelerator liniar de electroni cu undă progresivă, realizat în Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației, Laboratorul Acceleratori de Electroni. ALIN-10 generează la ieșirea din structura de accelerare impulsuri de electroni de 3,5 μ s, cu frecvența de repetiție de 100 Hz, energie medie de 6,23 MeV și curent în impuls de 75 mA. Debitul de doză în fascicul deflectat la 90°, la frecvența de repetiție a impulsurilor de fascicul de 100 Hz și la 50 cm de fereastra de ieșire a electronilor din deflector este de 4 kGy/min.

Acceleratorul ALIN-10 este adaptat pentru cercetare și dezvoltarea de radiotehnologii în regim static și dinamic (de curând este înzestrat cu bandă transportoare) prin folosirea unui magnet deflector care proiectează fasciculul post-accelerat la 90° fata de structura de accelerare. În camera blindată a acceleratorului se găsesc următoarele componente distincte:

- Dulap de alimentare și interconșionări de forță;
- Generatorul de electroni accelerați compus din:
 - injector de electroni;
 - structura de accelerare cu bobine de focalizare și corecție;
 - generator de microunde (magnetron de 2 MW putere de vârf și 2 kW putere medie) în banda S (3000 MHz), cu circuit de microunde la intrarea în structura de accelerare;
 - circuit de microunde la ieșirea din structura de accelerare;
 - sistem deflexie la 90° (camera vidată de deflexie și electromagnet deflector);
 - Redresorul de IT pentru modulatorul injectorului;
 - Redresorul de IT pentru modulatorul magnetronului;
 - Generatorul de impulsuri de modulare pentru injector (86 kV și 13 A);
 - Generatorul de impulsuri de modulare pentru magnetron (45 kV și 100 A);
 - Două sisteme de vidare;
 - Sistem de răcire și termostatare.

La rândul lor, fiecare din componentele "generatorului de electroni accelerați", sunt extrem de complexe, fiind alcătuite din componente și echipamente cu funcțiuni distincte cum sunt, de exemplu, sistemele de microunde de la intrarea și ieșirea structurii de accelerare. Sistemul de microunde de la intrarea în structura de accelerare este compus din magnetron, tronson de presurizare și măsura putere de microunde, fereastra de vid transparentă la microunde, teu de vidare și transformator de mod de propagare. Sistemul de microunde de la ieșirea structurii de accelerare este alcătuit dintr-un transformator de mod de propagare, teu de vidare, fereastra de vid transparentă la microunde, sarcina de putere de microunde.

Pupitrul de comandă și dulapul cu redresoarele pentru sistemul de focalizare, corecție și deflexie la 90° a electronilor accelerați este format din următoarele compartimente:

- Compartimentul 1 conține modulele pentru:
 - interconșionări accelerator;
 - comanda și măsura redresor înaltă tensiune pentru modulator injector și magnetron;

RO 125019 B1

- comanda și măsura filament injector și magnetron; 1
 - comanda bobine focalizare și corecție; 3
 - comanda termostatare. 3
 - Compartimentul 2 conține aparatele de măsură vacuum și curent fascicul. 5
 - Compartimentul 3 conține modulele de: 5
 - acord magnetron; 7
 - indicator debit doză și doză acumulată; 7
 - cronometru timp iradiere; 9
 - comanda start/stop fascicul; 9
 - impulsuri de comandă pentru modulatorii injectorului și magnetronului. 11
- În tabelul 1 se dau parametri optimi de funcționare ai acceleratorului ALIN-10. 11

Tabelul 1 13

Parametri optimi de funcționare pentru acceleratorul ALIN-10

Parametrul	Electroni accelerați	Radiație de frânare	
Tensiunea în impuls a magnetronului	43 kV	43 kV	15
Curent în impuls magnetron	92,5 A	92,5 A	17
Putere în impuls magnetron	2 MW	2 MW	19
Frecvența de lucru magnetron	2997,5 MHz	2997,5 MHz	
Durata impuls magnetron	4 μ s	4 μ s	21
Tensiune impuls injector	75 kV	75 kV	
Durata impuls injector	4 μ s	4 μ s	23
Tensiune filament injector	10,5 V	10,5 V	
Curent filament injector	11 A	11 A	25
Durata impuls electroni accelerați	3,75 μ s	3,75 μ s	
Frecvența de repetiție electroni accelerați	100 Hz	100 Hz	27
Curent mediu maxim de electroni la 100 Hz pentru maximum de doză în EA și respectiv maximum de doză în radiație de frânare	26 μ A	10 μ A	29
Energie electronilor la putere maximă în EA și respectiv maximum de doză în radiația de frânare	6,23 MeV	8 MeV	31
Debit doză maximă la 100 Hz și la 50 cm de fereastra de ieșire din deflector și respectiv de ținta de frânare	4 kGy/min	4 Gy/min	33
			35
Sisteme dozimetrice utilizate	Super Fricke, Ceric-Ceros, Acid Oxalic, Cu-Fe, Clor-benzen		37

Existența deflectorului magnetic la acceleratorul ALIN-10 permite o măsurare precisă 39
a energiei electronilor folosiți pentru iradiere: se măsoară inducția magnetică între polii
deflectorului funcție de curentul din bobinele electromagnetului și apoi se calculează energia 41
electronilor. Deoarece curentul din bobinele electromagnetului deflector este ținut sub control

RO 125019 B1

și se măsoară permanent, se poate menține astfel sub control energia electronilor accelerați. Totodată, menținând constant curentul prin bobinele electromagnetului, se poate menține constantă energia electronilor.

Operarea acceleratorului ALIN-10 este în cea mai mare proporție manuală. Secvențele generale prin care se operează acceleratorul sunt:

Secvența 1: Se pornește alimentarea cu apă de răcire în circuit deschis sau închis. Se cuplează alimentarea generală a instalației prin care se alimentează (prezență tensiune) toate subansamblele acceleratorului. Toate acceleratoarele, pentru cercetare și în special cele de proces au sistemele de vidare în funcționare continuă. În cazul acceleratoarelor noastre prima operație care se face este pornirea pompelor de vidare. În acest caz particular, când se folosesc pompe de vidare clasice se fac următoarele operații:

- se deschid robinetii de alimentare cu apa de răcire;
- se pornește motorul agregatului de vid preliminar;
- după circa 2-3 minute se deschide manual robinetul spre incinta care se videază;
- în mod automat, se cuplează sistemul de vid înalt.

Perioada de așteptare a obținerii vidului înalt este de circa 45-50 minute. Nivelul de vid înalt se supraveghează direct pe instrumentul de pe sistemul de vidare montat pe carcasa acceleratorului și pe instrumentul din modulul "Sistem control și măsură vid" din pupitrul de comandă al acceleratorului. Această secvență condiționează desfășurarea secvențelor următoare de intrare în funcțiune a subansamblelor acceleratorului.

Secvența 2: Se verifică dacă condițiile de protecție la radiații ionizante sunt asigurate:

- Funcționarea butonului "om hala de iradiere";
- Funcționarea sistemului de condiționare a ușilor spre hala de iradiere;
- Funcționarea semnalizării acustice;
- Funcționarea semnalizărilor luminoase.

Secvența 3: După obținerea vidului înalt se pornește pupitrul de comandă, se activează:

- Alimentare filamente tiratroane;
- Termostatare;
- Comanda și măsură filament injector și magnetron;
- Comanda și măsură redresor înaltă tensiune pentru modulator injector și magnetron;
- Comanda bobine focalizare și corecție;
- Acord magnetron;
- Indicator debit doză și doză acumulată;
- Cronometru timp iradiere;
- Comanda start/stop fascicul;
- Impulsuri de comandă pentru modulatoarele injectorului și magnetronului.

Încălzirea filamentelor tiratroanelor (minimum 5 minute) condiționează secvența următoare.

Secvența 4: Se acționează semnalizarea sonoră; se verifică dacă există persoane în incinta cu protecție biologică a acceleratorului.

Secvența 5: Se închid ușile de acces spre incinta acceleratorului; se pornește semnalizarea luminoasă intermitentă.

Secvența 6: Se ridică treptat manual sau automat tensiunile pe filamentele magnetronului și injectorului; se așteaptă minimum un minut și se verifică valoarea tensiunii filamentelor pe instrumentele de pe pupitrul de comandă.

Secvența 7: Se cuplează tensiunea pe redresorul magnetronului și pe redresorul injectorului. Tensiunile înalte se urcă trepat, manual sau automat, până la valoarea nominală care se citește pe instrumentele de pe pupitrul de comandă.	1 3
Observația 1: Orice deschidere a ușilor de acces spre hala de iradiere sau apăsare pe butonul "OM HALĂ" decuplează automat tensiunile înalte pe injector și magnetron.	5
Observația 2: În această secvență, injectorul de electroni injectează în structura de accelerare pulsuri de electroni de 4 microsecunde, iar magnetronul injectează pulsuri de microunde de 4 microsecunde. Pulsurile injectate de electroni și de microunde nu sunt coincidente în timp și deci nu există fascicul de EA la ieșirea din structura de accelerare.	7 9
Observația 3: Pulsurile de electroni și de microunde se pornesc special decalate în timp (necoincidente) și se așteaptă automat sau manual minimum 2 minute pentru ca cele două modulatori, modulatorul injectorului și modulatorul magnetronului să intre în regim de stabilitate și de reproductibilitate a parametrilor pe puls, condiție esențială ca la secvența următoare de "START FASCICUL" debitul dozei în fascicul de electroni să poarte instantaneu la valoarea preselecțată.	11 13 15
Secvența 8: "START FASCICUL". În această secvență se acționează butonul de "Start coincidentă" de pe modulul de comandă al premodulatorilor injectorului și magnetronului: impulsul magnetronului se suprapune în timp peste impulsul injectorului (cu o mică întârziere corespunzătoare timpului de umplere cu energie a structurii de accelerare) și ca urmare se produce accelerarea electronilor. Debitul dozei și doza acumulată se citește pe modulul "Indicator debit doză și doză acumulată" existent în pupitrul de comandă al acceleratorului. Simultan se monitorizează și timpul de iradiere pe modulul "Indicator timp de iradiere preselecțat sau realizat".	17 19 21 23
Secvența 9: "STOP FASCICUL". În această secvență, se apasă pe butonul "Stop coincidentă".	25
Secvența 10: Pentru iradierea unei alte probe, se decuplează tensiunile înalte de pe modulatorul injectorului și modulatorul magnetronului. Se intră în incinta de iradiere, se poziționează proba, se verifică că nu există persoane în incinta de iradiere și se închid ușile. În mod automat, se pornește semnalizarea luminoasă. Se urcă tensiunile înalte pe modulatorul magnetronului și injectorului. Operarea se continuă cu secvența 8.	27 29
Secvența 11: Oprirea acceleratorului: se decuplează tensiunile înalte, se reduc treptat manual sau automat tensiunile pe filamentele magnetronului și injectorului. Se decuplează tensiunile de pe pupitrul de comandă.	31 33
Secvența 12: La terminarea ședințelor de iradiere se trece la decuplarea secvențială a sistemului de vidare: se oprește sistemul de vid înalt, se lasă să se răcească timp de o oră și apoi se oprește și sistemul de vid preliminar. Se oprește circulația apei de răcire a sistemului de vidare. Se decuplează alimentarea generală a acceleratorului.	35 37
Exemplul 2. Determinarea dozei de radiație cu sistemul chimic "sulfat ceric-sulfat ceros" în procesul de iradiere cu electroni accelerați	39
Conform restricțiilor impuse de sistemul chimic dozimetric "sulfat ceric-sulfat ceros", măsurătorile dozei și debitului dozei s-au efectuat urmărind strict următoarele secvențe:	41
<i>Îndepărtarea impurităților de pe incintele de sticlă în care se introduc soluțiile dozimetrice, și cu care se realizează iradierea soluțiilor dozimetrice.</i>	43
Îndepărtarea impurităților se face în următoarea ordine:	
- spălarea cu amestec oxidant;	45
- spălarea cu multă apă rece curentă;	
- spălarea cu multă apă tri-distilată;	47
- uscarea în etuvă la 100...120°C timp de minimum 2 zile.	

RO 125019 B1

Prepararea soluției dozimetrice.

Deoarece doza absorbită derivă din schimbarea concentrației de sulfat ceric indusă de radiație, se prepară o soluție cu concentrație inițială. Se recomandă o reducere a concentrației de ordinul 10...80% de ioni inițiali de sulfat ceric. Concentrațiile de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ care se aplică pentru diverse domenii de doze absorbite sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Concentrația soluției de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (M)/domenii de doză de utilizare

Domeniul de doze în care se utilizează (Gy)	Concentrația inițială de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ M
$10^2 - 6 \times 10^2$	0,0002 (soluție Tip O)
$6 \times 10^2 - 5 \times 10^3$	0,0015 (soluție Tip A)
$5 \times 10^3 - 4 \times 10^4$	0,01 (soluție Tip B)
$4 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	0,05 (soluție Tip C)

Prepararea soluției dozimetrice s-a făcut în felul următor: pentru o soluție de sulfat ceric de 0,1 M, se dizolvă 40 g sulfat ceric $[(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})]$ într-o soluție de acid sulfuric de 0,4 M; se adaugă H_2O_2 , pentru a reduce 0,05 M ioni cerici la ioni ceroși (adică 2,5 ml de H_2O_2 soluție 30%) și se completează până la 1 litru cu soluție de acid sulfuric 0,4 M. Astfel se obțin 1000 ml de soluție inițială de sulfat ceric - sulfat ceros, utilizată în măsurătorile de doză, denumită soluție stock. Din soluția stock se prepară soluții diluate ca în tabelul 2 cu soluție de acid sulfuric 0,4 M.

În măsurătorile de doză și debit doză efectuate și prezentate, am folosit soluție dozimetrică Tip A (0,0015 M, care se obține astfel: 1 parte soluție stock + 32 părți soluție acid sulfuric 0,4 M) și soluție dozimetrică Tip B (0,01 M care se obține astfel: 1 parte soluție stock + 4 părți soluție acid sulfuric 0,4 M).

Soluțiile dozimetrice de Tip A și Tip B neiradiate sunt soluții martor.

Iradierea soluției dozimetrice

Pentru iradierea soluției dozimetrice, s-au utilizat incinte de sticlă cu diametrul interior de 20 mm, înălțimea 35 mm, grosimea 1 mm. Aceste incinte sunt prevăzute cu dop-rodă din sticlă care se utilizează numai pentru protejarea soluției dozimetrice după iradiere. Pentru iradiere se introduc în fiecare incintă de sticlă 2,5 ml de soluție dozimetrică. Incintele cu soluție dozimetrică sunt acoperite cu capacele din foiță de aluminiu în timpul iradierii, pentru asigurarea condițiilor de uniformizare a dozei de iradiere la poarta de intrare a probei de iradiat.

Măsurarea soluției dozimetrice

După iradiere se trece la analiza spectrofotometrică a soluțiilor iradiate și neiradiate, deoarece doza absorbită se obține prin calcul, din diferența dintre concentrația ionilor cerici înainte și după iradiere.

Soluțiile neiradiate sunt denumite soluții martor.

Soluțiile iradiate sunt denumite soluții probă.

Diluția soluțiilor (a soluțiilor probă și a soluțiilor martor) se face în acord cu legea lui Beer de valabilitate a densității optice (0,04-0,2 mM). Toate diluțiile sunt făcute cu soluția apoasă de acid sulfuric 0,4 M. Măsurătorile se fac în cuve din cuarț. (În dotarea aparatului sunt două cuve de cuarț). Într-o cuvă de cuarț se va pune soluție de acid sulfuric 0,4 M, denumită cuva de referință, iar în cealaltă, soluția de măsurat (fie că este soluția martor, fie

RO 125019 B1

că este soluția probă), denumită cuva de măsură. Măsurătorile se fac la o lungime de undă de 320 nm, lungime de undă caracteristică a acestui sistem dozimetric (este lungimea de undă la care are loc schimbarea densității optice a maximumului de absorbție caracteristic ionilor Ce^{4+}).	1 3
Spectrofotometrul cu care s-au realizat măsurătorile este un CARY BIO conectat la un computer tip Pentium 4, care permite achiziția și stocarea automată a datelor. Spectrofotometrul are facilități de analiză atât a absorbției cât și a transmisiei. Pentru fiecare dintre probele supuse analizei, s-a ridicat întreg spectrul, aparatul fiind foarte sensibil în intervalul de lungimi de undă 0-900 nm.	5 7 9
Lungimea de undă de interes pentru soluția dozimetrică utilizată este 320 nm. Analizele spectrofotometrice au fost de absorbție. Pregătirea spectrofotometrului pentru măsurători s-a efectuat parcurgând cu strictețe următoarele etape:	11
- din lista de programe a aparatului se alege programul SCAN, în care se poate comanda funcționarea aparatului funcție de tipul de măsurători ce urmează a se efectua;	13
- se fixează linia de zero a aparatului (prin comanda BASELINE CORRECTION) având în ambele cuve de cuarț soluție de acid sulfuric 0,4 M; în acest fel se etalonează aparatul pentru ca toate măsurătorile (și pentru soluțiile martor, dar și pentru soluțiile proba să se realizeze în aceleași condiții);	15 17
- se introduc în ambele cuve de cuarț ale spectrofotometrului câte 3 ml soluție acid sulfuric 0,4 M;	19
- comanda START declanșează începutul măsurătorii, respectiv ridicarea liniei de zero, care trebuie să fie întotdeauna suprapusă peste linia de zero pe care aparatul o face și automat;	21 23
- se prepară soluția martor (etalon) din soluția neiradiată; am realizat soluții martor pentru soluția dozimetrică Tip A și soluția dozimetrică Tip B în modul următor: martorul pentru soluția dozimetrică Tip A se prepară din 1 ml soluție dozimetrică Tip A la 24 ml acid sulfuric 0,4 M; martorul pentru soluția dozimetrică Tip B se prepară din 0,1 ml soluție dozimetrică Tip B la 24,9 ml acid sulfuric 0,4 M. În acest fel se obțin pentru ambele tipuri de soluții 25 ml. Se păstrează la întuneric, pentru ca acest sistem dozimetric este sensibil la lumină;	25 27 29
- se introduc în cuva de referință a spectrofotometrului 3 ml acid sulfuric 0,4 M și în cea de măsură 3 ml soluție dozimetrică martor de Tip A preparată în volumul de 25 ml;	31
- se dă comanda START pentru trasarea curbei de răspuns pentru martorul de Tip A și am notat valoarea absorbției pe care aparatul ți-o indică a fi maximă. Se face apoi același lucru pentru soluția martor de tip Tip B;	33 35
- se trasează pe monitorul calculatorului (spectrofotometrului) (automat prin program) pe care s-a fixat linia de nul, curbele de răspuns pentru martorii de Tip A și de Tip B;	37
- se prepară soluțiile probă din soluția iradiată în diluțiile corespunzătoare martorilor preparați anterior: 1 ml soluție dozimetrică proba de Tip A la 24 ml acid sulfuric 0,4 M sau 0,1 ml soluție dozimetrică proba de Tip B la 24,9 ml acid sulfuric 0,4 M.	39
- se trasează pe monitor (prin program) curbele de răspuns ale soluțiilor probă de Tip A sau de Tip B. Pentru această cerință se introduc în cuva de referință a spectrofotometrului 3 ml soluție apoasă de acid sulfuric 0,4 M și în cea de măsură soluție dozimetrică proba de Tip A sau de Tip B în diluțiile corespunzătoare precizate anterior. În cazul în care picurile curbelor de răspuns pentru soluțiile probă nu se disting bine de cele ale soluțiilor martor (neiradiate) se prepară pentru martori și pentru soluțiile probă alte diluții, care să permită citirea distinctă a acestor picuri.	41 43 45 47

RO 125019 B1

- se citesc diferențele dintre picurile curbelor de răspuns pentru soluțiile martor și soluțiile probă și se face calculul conform formulei următoare:

$$D = [(A_M - A_P) \cdot d/G] \cdot 1,67 \cdot 10^3 \text{ Gy}$$

unde:

A_M = absorbția pentru soluția martor (soluția neiradiată de Tip A sau Tip B);

A_P = absorbția pentru soluția probă (soluția iradiată de Tip A sau Tip B);

d = factorul de diluție ($d = 25/1$ pentru soluția de Tip A și $d = 25/0,1$ pentru soluția de Tip B);

G = randament radiochimic pentru ionii ceroși, care variază între 2,34 și 2,04 în funcție de concentrația inițială de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$; ($G = 2,26$ pentru soluția de Tip A și 2,32 pentru soluția de Tip B).

857.54	1195.72	1331.94	1157.48	784.40
948.79	1360.12	1590.27	1433.26	962.89
952.82	1307.11	1496.33	1307.11	895.79

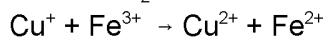
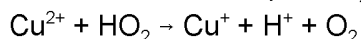
Proba de elastomer de iradiat

Schema 3: Aranjarea fiolelor cu soluție dozimetrică "sulfat de cupru – sulfat de fier" și iradiate la doza de 1000 krad.

Abaterea maximă a dozei măsurate față de media dozei este de: -11,81 % și +10,45 %;

Exemplul 3. Determinarea dozei de radiație cu sistemul chimic "sulfat de cupru-sulfat de fier" în procesul de iradiere cu electroni accelerați

Procesul chimic utilizat de acest sistem dozimetric este cel de oxidare a ionilor de fier în soluții apoase de acid sulfuric în prezența sulfatului de cupru, astfel:



Doza absorbită se obține prin calcul din diferența dintre concentrația ionilor de fier înainte și după iradiere. Precizia acestei metode este mai bună de $\pm 2\%$.

Ca fiind de maximă importanță pentru aplicarea corectă a acestei metode enumerăm factorii care influențează corectitudinea măsurătorilor de doză cu această metodă. Acești factori sunt:

- Puritatea chimică a agenților chimici utilizați:
- acid sulfuric;
- sulfat ceric;
- peroxid de hidrogen.
- Puritatea chimică a apei utilizate:

Apa trebuie să fie triplu distilată. Este foarte important de a preveni introducerea de impurități organice din atmosfera laboratorului sau a incintelor în care se folosesc recipientele cu soluție dozimetrică.

- Curățenia incintei în care se introduce soluția dozimetrică. Se impune ca toate vasele care sunt în contact cu soluția dozimetrică să fie în prealabil spălate și uscate la 100...120°C înainte de a fi utilizate. Se recomandă evitarea folosirii pentru spălare a oricărui alt agent, cu excepția apei tridistilate sau a soluției dozimetrice.

RO 125019 B1

Îndepărtarea impurităților de pe incintele de sticlă în care se introduc soluțiile dozimetrice și cu care se realizează iradierea soluțiilor dozimetrice	1
Îndepărtarea impurităților se face în următoarea ordine:	3
- spălarea cu amestec oxidant;	
- spălarea cu multă apă rece curentă;	5
- spălarea cu multă apă tri-distilată;	
- uscarea în etuvă la 100...120°C, timp de minimum 2 zile.	7
Prepararea soluției dozimetrice	
Se dizolvă 0,392 g sulfat de fier și amoniu $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau 0,278 g sulfat de fier $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ și 2,497 g sulfat de cupru $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ într-o soluție de 0,01 N acid sulfuric (0,27 ml acid sulfuric de concentrație 98% într-un litru de apă tridistilată).	9
	11
Iradierea soluției dozimetrice	
Pentru iradierea soluției dozimetrice, s-au utilizat incinte de sticlă cu diametrul interior de 20 mm, înălțimea 35 mm, grosimea 1 mm. Aceste incinte sunt prevăzute cu dop-rod din sticlă care se utilizează numai pentru protejarea soluției dozimetrice după iradiere. Pentru iradiere se introduce în fiecare incintă de sticlă 2,5 ml de soluție dozimetrică. Incintele cu soluție dozimetrică sunt acoperite cu capacele din foiță de aluminiu în timpul iradierii, pentru asigurarea condițiilor de uniformizare a dozei de iradiere la poarta de intrare a probei de iradiat.	13
	15
	17
	19
Măsurarea soluției dozimetrice	
Măsurătorile de doză absorbită se efectuează cu spectrofotometrul de tip CARY 100 BIO, conectat la un computer tip Pentium 4, care permite achiziția și stocarea automată a datelor. Spectrofotometrul are facilități de analiză în transmisie, absorbție și reflecție în domeniul de lungimi de undă 190-900 nm. Spectrofotometrul este prevăzut cu două cuve de cuarț cu înălțimea de 4,5 cm și secțiunea interioară de 1 cm ² . În cazul măsurătorilor noastre folosim "absorbția" radiației în domeniul de lungimi de undă specificat mai sus.	21
	23
	25
Pregătirea spectrofotometrului pentru măsurători s-a efectuat parcurgând cu strictețe următoarele etape:	27
- din lista de programe a aparatului se alege programul SCAN, în care se poate comanda funcționarea aparatului funcție de tipul de măsurători ce urmează a se efectua;	29
- se fixează linia de zero a aparatului (prin comanda BASELINE CORRECTION) având în ambele cuve de cuarț soluție de acid sulfuric 0,01 N; în acest fel se etalonează aparatul pentru ca toate măsurătorile (și pentru soluțiile martor, dar și pentru soluțiile probă) să se realizeze în aceleași condiții;	31
	33
- comanda START declanșează începutul măsurătorii, respectiv ridicarea liniei de zero, care trebuie să fie întotdeauna suprapusă peste linia de zero pe care aparatul o face și automat;	35
	37
- se determină amplitudinea picului de "absorbție" pentru soluția dozimetrică "iradiată". Se păstrează în aparat cuva 1 cu 3 ml soluție dozimetrică neiradiată și se introduce în cuva 2 a aparatului 3 ml de soluție dozimetrică iradiată. Se dă comanda "START" și se citește pe display amplitudinea picului de absorbție la 302 nm. Se notează această indicație cu AA (diferența de amplitudine dintre soluția neiradiată și cea iradiată);	39
	41
- se calculează doza absorbită.	43
Doza absorbită se calculează cu formula:	
$D \text{ (rad)} = \Delta A \cdot 0,0671 \times 10^7$	45

857.54	1195.72	1331.94	1157.48	784.40
948.79	1360.12	1590.27	1433.26	962.89
952.82	1307.11	1496.33	1307.11	895.79

Proba de elastomer de iradiat

Schema 3: Aranjarea fiolelor cu solutie dozimetrica "sulfat de cupru – sulfat de fier" si iradiate la doza de 1000 krad.

Abaterea maxima a dozei masurate fata de media dozei este de: -11,81 % si +10,45 %;

Schema 4: Aranjarea fiolelor cu solutie dozimetrica "sulfat de cupru – sulfat de fier" si iradiate la doza de 1000 krad.

Abaterea maxima a dozei masurate fata de media dozei este de: -11,81 % si +10,45 %;

826.67	1185.66	1367.50	1152.78	830.70
968.25	1409.10	1658.04	1436.61	1011.87
935.37	1364.14	1578.86	1433.26	1008.51

Proba de elastomer de iradiat

Exemplul 4. Materiale din EVA și monomeri polifuncționali reticulate cu peroxid

Compoziția amestecurilor realizate a fost: 100 părți EVA Elvax 260, 3 phr monomerii polifuncționali (TAC DL 70, TAIC DL 70C, TMPT DL 75, EDMA DL 75, ZDA GR 75) și 8 phr peroxid de benzoil Perkadox 14-40B. Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării în malaxorul Brabender Plasti - Corder PLV 330 Brabender. Parametrii de lucru au fost: temperatura de lucru: $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$, viteza de rotație: 70 rot/min și timpul total de amestecare 5'.

Pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice, din fiecare amestec s-a realizat cate o placă cu dimensiunile 150 x 150 x 2 mm cu ajutorul unei prese hidraulice. Temperatura de lucru la presă a fost de 160°C , iar timpul optim de vulcanizare (T90) a fost determinat cu ajutorul Reometrului Monsanto. Încercările la tracțiune s-au realizat cu un dinamometru Schopper seria 2132 723/62.

Tabelul 3

Caracteristicile amestecurilor pe bază de EVA și monomeri polifuncționali reticulate cu peroxid

Caracteristici /Tip monomer polifuncțional	TAC	TAIC	TMPT	EDMA	ZDA	fără monomer
Caracteristici reologice						
M min (dN/m)	7	2	2	2	3	5
Mmax (dN/m)	42	42	38	36	38	38

RO 125019 B1

Tabelul 3 (continuare)

Caracteristici /Tip monomer polifuncțional	TAC	TAIC	TMPT	EDMA	ZDA	fără monomer
Caracteristici reologice						
Timp optim vulc, (T90) min	14'15"	14'30"	15'30"	17'30"	20'15"	19'25"
I_{vv} (min^{-1})	667	656	64	667	548	571
V2c	0855	852	841	841	844	846
Caracteristici fizico-mecanice						
Duritate, °ShA,	81	82	84	84	81	83
Elasticitate, %,	40	40	42	42	42	44
Modul 100%, N/mm^2	38	36	37	38	36	37
Rezistența la rupere, N/mm^2	64	64	8	68	84	8,5 ?
Alungirea la rupere, %	200	227	328	273	307	327
Alungire remanentă, %	53	75	124	97	117	126
Rezistența la sfâșiere, N/mm	49	305	485	39	47	42

- Din caracteristicile reologice ale amestecurilor obținute (tabelul 3), se observă că:
- Timpul optim de vulcanizare al amestecurilor scade în ordinea:
TAC < TMPT < TAIC < EDMA < fără MP < ZDA
 - Indicele vitezei de vulcanizare descrește în următoarea ordine:
TAC = EDMA < TAIC < TMPT < fără < ZDA
 - Frația de polimer încorporată în rețea V_{2c} crește în ordinea:
TAC > TAIC > fără MP > ZDA > TMPT = EDMA
- Analizând aceste caracteristici reologice se observă că:
- La influența monomerilor polifuncționali asupra timpului optim de vulcanizare (T90), cel mai bun rezultat s-a obținut în cazul utilizării TAC;
 - Utilizarea TAC a condus la cele mai bune valori ale indicelui vitezei de vulcanizare (I_{vv}) și ale fracției de polimer încorporată în rețea (v_{2c});
 - Singurul monomer care nu a fost eficient, fiind ZDA, în acest caz timpul optim de vulcanizare fiind mai mare, iar fracția de polimer încorporată în rețea și indicele vitezei de vulcanizare au fost mai mici decât în cazul neintroducerii acestuia în amestec.
- Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor obținute (tabelul 1.10) depind de tipul de monomer polifuncțional utilizat, astfel:
- Amestecul EVA / ZDA prezintă valori asemănătoare cu cele ale amestecurilor fără monomeri polifuncționali, ceea ce indică încă odată faptul că ZDA nu influențează reticularea și proprietățile EVA.
 - Duritatea, elasticitatea și modulul de elasticitate 100% nu prezintă variații semnificative odată cu introducerea monomerilor polifuncționali în amestec.
 - Rezistența la rupere și alungirea la rupere scad odată cu introducerea monomerilor polifuncționali (cu maximum 24,7% respectiv 38,8%), cele mai mici valori fiind obținute prin utilizarea TAC și TAIC; acest lucru poate indica faptul că un grad de reticulare ridicat ar putea conduce la scăderea acestor caracteristici.
 - Alungirea remanentă scade prin utilizarea monomerilor polifuncționali, cea mai mică valoare fiind observată în cazul utilizării TAC (o valoare a alungirii remanente mică indică o revenire elastică bună, deci un grad de reticulare satisfăcător).

RO 125019 B1

Exemplul 5. *Materiale din EVA, șarjate, care conțin TAC, reticulate cu peroxid de benzoil*

Compoziția amestecurilor pe bază de EVA, reticulate cu peroxid, în prezență de TAC, a fost: 100 părți EVA Elvax 260, 50 phr Ultrasil VN3, 5 phr oxid de zinc, 0,5 phr acid stearic, 3 phr PEG, 1 phr Irganox 1010, 8 phr peroxid de benzoil și 0, 3, 6, 9 phr TAC DL 70. Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării în malaxorul Brabender Plasti - Corder PLV 330 Brabender la 90°C, 60 rot/min, timp total de amestecare 11'. Obținerea plăcilor pentru determinările fizico-mecanice s-a realizat în mod similar cu cele ale amestecurilor prezentate în exemplul 4.

Tabelul 4

Proprietățile fizico-mecanice și reologice ale amestecurilor pe bază de EVA și TAC, reticulate și grefate cu ajutorul peroxizilor

Caracteristici/Cantitate TAC	0 phr TAC	3 phr TAC	6 phr TAC	9 phr TAC
Caracteristici reologice				
Mmin (dN/m)	97	185	185	19
Mmax (dN/m)	54	85	90	92
Timp optim vulc (T90), min	19'	13'30"	10'30"	9'30"
V2c	855	870	872	873
Proprietăți fizico-mecanice				
Duritate, °ShA,	93	94	95	94
Elasticitate, %,	30	34	30	30
Modul 100 %, N/mm ²	65	82	93	101
Rezistența la rupere, N/mm ²	15	155	149	154
Alungirea la rupere, %	360	267	227	220
Alungire remanentă, %	144	91	83	73
Rezistență la sfâșiere, N/mn	64	73	775	80

Din rezultatele reologice obținute cu reometrul Monsanto, (tabelul 4) se observă că pe măsură ce crește cantitatea de monomer polifuncțional TAC, scade timpul optim de reticulare și crește momentul minim și cel maxim de forfecare. Frația de polimer încorporată în rețea V2c crește odată cu creșterea concentrației de TAC și este mai mare decât în cazul amestecurilor fără ingrediente (șarja crește fracția de polimer încorporată în rețea). Din analiza proprietăților fizico-mecanice (tabelul 4), se observă că:

- Duritatea, rezistența la rupere și elasticitatea prezintă variații nesemnificative și neuniforme;

- Modulul 100% și rezistența la sfâșiere cresc odată cu creșterea cantității de TAC (cu 55,4% respectiv 25%);

- Alungirea la rupere și alungirea remanentă scad odată cu creșterea cantității de TAC introdusă (cu 38,9% respectiv 49,3%).

Exemplul 6. *Materiale din EVA caracterizate prin aceea că au în compoziție monomeri polifuncționali și reticularea lor s-a realizat cu electroni accelerați*

Compoziția materialelor din EVA a fost: 100 părți EVA - Elvax 260 și 3 phr monomer polifuncțional (TAC DL 70, TAIC DL 70C, TMPT DL 75, EDMA DL 75, ZDA GR 75).

RO 125019 B1

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț cu încălzire electrică de laborator la 70...80°C, timp total de amestecare 5'. Din amestecurile obținute s-au realizat plăci cu ajutorul unei prese hidraulice la 120°C, timp de modelare 5'. Plăcile au fost reticulate și grefate cu electroni accelerați (EA) utilizând acceleratorul ALIN-10. Dozele de iradiere au fost 0, 5, 10, 15 și respectiv 20 Mrad.

Tabelul 5

Caracteristicile amestecurilor pe bază de EVA reticulate cu ajutorul radiațiilor

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere				
		0 Mrad	5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	81	84	84	87	83
2	Elasticitate, %,	42	42	44	44	42
3	Modul 100%, N/mm ²	28	35	33	33	38
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	47	108	143	92	122
5	Alungirea la rupere, %	527	460	473	407	400
6	Alungire remanentă, %	226	229	243	167	172
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	46	665	63	61	49

Tabelul 6

Caracteristicile amestecurilor pe bază de EVA și TAC reticulate și grefate cu ajutorul radiațiilor

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	84	83	84	83
2	Elasticitate, %,	44	44	46	46
3	Modul 100 %, N/mm ²	32	37	36	36
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	94	115	11	96
5	Alungirea la rupere, %	467	373	307	267
6	Alungire remanentă, %	232	155	94	83
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	60	595	495	475

Tabelul 7

Caracteristicile amestecurilor pe bază de EVA și TAIC reticulate și grefate cu ajutorul radiațiilor

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	86	84	84	86
2	Elasticitate, %,	40	44	46	40
3	Modul 100 %, N/mm ²	37	39	37	46
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	186	116	95	9

RO 125019 B1

Tabelul 7 (continuare)

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
5	Alungirea la rupere, %	480	327	233	193
6	Alungire remanentă, %	240	127	72	37
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	60	55	36	40

Tabelul 8

Caracteristicile amestecurilor pe bază de EVA și TMPT reticulate și grefate cu ajutorul radiațiilor

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	86	86	84	85
2	Elasticitate, %,	42	44	48	42
3	Modul 100 %, N/mm ²	4	37	37	42
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	123	1397	103	86
5	Alungirea la rupere, %	447	427	313	247
6	Alungire remanentă, %	203	189	104	55
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	685	62	48	61

Tabelul 9

Caracteristicile amestecurilor pe bază de EVA și EDMA reticulate și grefate cu ajutorul radiațiilor

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	86	85	84	84
2	Elasticitate, %,	40	38	40	38
3	Modul 100 %, N/mm ²	38	36	44	36
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	136	20	84	107
5	Alungirea la rupere, %	453	473	206	360
6	Alungire remanentă, %	211	226	105	143
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	66	575	55	565

Caracteristicile amestecurilor pe bază de EVA și ZDA reticulate și grefate cu ajutorul radiațiilor

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	84	84	83	83
2	Elasticitate, %,	42	44	46	42
3	Modul 100%, N/mm ²	33	33	33	36
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	132	137	129	129
5	Alungirea la rupere, %	540	513	480	420
6	Alungire remanentă, %	264	253	223	175
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	605	605	505	585

Din analiza proprietăților fizico-mecanice a plăcilor reticulate cu electroni accelerați (tabelele 5-10), se observă că:

- Duritatea crește prin iradiere, astfel încât la o doză de 5 Mrad se obțin valori superioare (cu maximum 5%) plăcilor reticulate cu peroxid (exemplul 4); prin creșterea în continuare a dozei de iradiere se observă variații mici (maximum 2°ShA) și neuniforme.

- Pentru amestecurile care conțin TMPT, TAIC, TAC și ZDA, elasticitatea crește (cu maximum 9%) și are un maxim în jurul dozei de 15 Mrad; pentru amestecul fără monomeri polifuncționali, nu se observă nicio modificare, iar la amestecul cu EDMA, elasticitatea prezintă o scădere neuniformă prin creșterea dozei de iradiere.

- Modulul 100% crește prin creșterea dozei de iradiere (cu maximum 64%), cea mai pronunțată creștere fiind în intervalul 0-5 Mrad. (cu maximum 43%).

- Prin creșterea dozei de iradiere are loc o creștere bruscă a rezistenței la rupere, cu obținerea unui maxim, după care această caracteristică scade (acest efect a fost semnalat și pentru epruvetele fără TAC). Nu s-au obținut decât 2 valori care pot fi considerate maxime: pentru amestecul cu TAIC la o doză de 5 Mrad s-a obținut o creștere de 4 ori a rezistenței la rupere (18,6 N/mm²) și pentru amestecul cu EDMA la o doză de 10 Mrad s-a obținut o creștere de 4,25 ori a rezistenței la rupere (20 N/mm²). Ținând cont de modul cum au variat rezistențele la rupere ale probelor s-ar putea deduce că punctele de maxim ale celorlalte probe ar putea fi situate între 5 și 10 Mrad. La valori ale dozei de iradiere de 15 și 20 Mrad, se obțin valori ale rezistenței la rupere mai mari (sau egale) ca cele ale probelor similare reticulate cu peroxid de benzoil (exemplul 4).

- Alungirea la rupere și alungirea remanentă scad odată cu creșterea dozei de iradiere, efect semnalat și la epruvetele reticulate cu peroxid de benzoil. În cazul amestecurilor cu ZDA și EDMA, s-a observat cea mai mică scădere a acestor caracteristici. Cea mai mare scădere s-a observat pentru amestecurile cu TAIC. Scăderea acestor caracteristici indică creșterea gradului de reticulare.

- Odată cu creșterea dozei de iradiere, rezistența la sfâșiere prezintă un maxim situat în porțiunea 0-10 Mrad, după care scade; acest efect a fost observat și la epruvetele fără TAC; cele mai mari valori au fost obținute la o doză de 5 Mrad pentru amestecurile cu TMPT (68,5 N/mm, creștere 48,1%) și cu EDMA (66 N/mm, creștere 43,5%). Valorile obținute pentru 5 și respectiv 10 Mrad sunt superioare celor obținute pentru amestecurile similare reticulate cu peroxid de benzoil (exemplul 4).

RO 125019 B1

Exemplul 7. Materiale șarjate din EVA caracterizate prin aceea că au în compoziție TAC și reticulate cu electroni accelerați

Compoziția amestecurilor realizate a fost: 100 părți EVA Elvax 260, 0, 3, 6 și respectiv 9 phr TAC DL 70, 50 phr Ultrasil VN3, 5 phr oxid de zinc 0,5 phr acid stearic, 3 phr polietilenglicol, 1 phr Irganox 1010. Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț cu încălzire electrică de laborator. Temperatura de lucru: 60...80°C, timp total de amestecare 10...12'. Plăcile s-au realizat cu o presă electrică de laborator la 120°C, timp de modelare 5'. Încercările la tracțiune s-au realizat cu dinamometru Schopper de 500 kg, seria 2132 /23/ 62.

Reticularea și grefarea amestecurilor s-au realizat utilizând acceleratorul ALIN-10. Dozele de iradiere au fost 5, 10, 15 și 20 Mrad.

Tabelul 11

Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor șarjate pe bază de EVA reticulate prin iradiere cu electroni accelerați

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere				
		martor	5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	94	94	93	94	94
2	Elasticitate, %,	28	32	31	36	34
3	Modul 100%, N/mm ²	52	49	6	64	71
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	83	94	119	101	102
5	Alungirea la rupere, %	590	547	387	273	200
6	Alungire remanentă, %	300	276	146	95	78
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	62	965	83	765	755

Tabelul 12

Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor șarjate pe bază de EVA și 3 phr TAC reticulate prin iradiere cu electroni accelerați

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	96	96	96	96
2	Elasticitate, %,	36	38	34	38
3	Modul 100 %, N/mm ²	93	106	117	133
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	173	158	15	164
5	Alungirea la rupere, %	380	240	180	160
6	Alungire remanentă, %	146	79	48	43
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	110	105	955	825

Tabelul 13

Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor șarjate pe bază de EVA și 6 phr TAC reticulate prin iradiere cu electroni accelerați

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	96	96	96	96
2	Elasticitate, %,	34	34	36	36
3	Modul 100%, N/mm ²	10	124	142	153
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	158	156	149	153
5	Alungirea la rupere, %	340	180	120	100
6	Alungire remanentă, %	121	51	30	20
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	111	100	845	80

Tabelul 14

Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor șarjate pe bază de EVA și 9 phr TAC reticulate prin iradiere cu electroni accelerați

Nr. crt.	Caracteristici	Doza de iradiere			
		5 Mrad	10 Mrad	15 Mrad	20 Mrad
1	Duritate, °ShA,	95	95	96	96
2	Elasticitate, %,	28	32	32	32
3	Modul 100 %, N/mm ²	76	95	125	13
4	Rezistența la rupere, N/mm ²	112	108	125	13
5	Alungirea la rupere, %	360	180	100	100
6	Alungire remanentă, %	153	60	287	17
7	Rezistență la sfâșiere, N/mm	975	94	835	675

Din analiza proprietăților fizico-mecanice prezentate (tabelele 11-14), se observă că:

- Duritatea a avut o variație mică (maximum 3°ShA) și neuniformă la creșterea dozei de iradiere și a concentrației de TAC;

- Elasticitatea a prezentat un maxim care diferă în funcție de concentrația de TAC, valorile la care se află acestea fiind similare cu cele obținute în cazul amestecurilor de EVA + TAC și neșarjate; toate valorile obținute sunt inferioare celor obținute în cazul amestecurilor nesarjate;

- Modulul 100% crește odată cu creșterea dozei de iradiere și cu creșterea concentrației de TAC până la 6 phr, după care la 9 phr scade.

- Rezistența la rupere scade odată cu creșterea dozei de iradiere de la 5 Mrad până la 15 Mrad, după care are tendința de a crește; în acest caz cele mai bune valori s-au obținut pentru 3 phr TAC, urmată de 6 phr, 9 phr și 0 phr TAC; efecte similare s-au observat și în cazul rezistenței la sfâșiere.

- Alungirea la rupere, alungirea remanentă și rezistența la sfâșiere scad pe măsură ce crește doza de iradiere și crește concentrația de TAC. Valorile rezistenței la sfâșiere obținute sunt superioare amestecurilor similare reticulate cu peroxid de benzoil (exemplul 5).

Procedeu de reticulare prin iradiere a unui amestec polimeric pe bază de copolimer etilenă-vinil acetat și monomeri polifuncționali, **caracterizat prin aceea că** acesta constă din reticularea unui amestec constituit din 100 părți copolimer etilenă-vinil acetat cu un conținut de 18...45% grupări vinil acetat, 1...12 părți monomeri polifuncționali selectați dintre trialilcianurat, trialilizocianurat, trimetilolpropan trimetacrilat, etilenglicol-dimetacrilat sau diacrilat de zinc și aditivi uzuali, prin iradiere cu electroni accelerați, la o doză de iradiere de 5...20 Mrad.

