



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00403**

(22) Data de depozit: **30.05.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2012** BOPI nr. **4/2012**

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

(73) Titular:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE -
SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETARE PIELĂRIE-ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR. 93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JP 8277337 (A); KR 20080048354 (A)

(54) **PROCEDEU DE RETICULARE A UNUI AMESTEC PE BAZĂ
DE ELASTOMER TERPOLIMERIC ETILENĂ-
PROPILENĂ-DIENĂ ȘI MONOMERI POLIFUNCȚIONALI**



RO 125021 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de reticulare prin iradiere a unui compozit polimeric
pe bază de elastomer terpolimeric etilenă-propilenă-dienă și monomeri polifuncționali,
3 conducând la obținerea unor materiale noi, cu proprietăți îmbunătățite, utilizate în industria
de prelucrare a materialelor plastice.

5 Procesul prin care macromoleculele cauciucului, în general liniare, sunt fixate între
ele în puncte reactive, mai este denumit și împâslire sau reticulare. Sub denumirea de
7 vulcanizare, nu se înțelege numai procesul de reticulare a cauciucului ca atare, ci și
procedeul care se aplică pentru realizarea lui.

9 Prin reticulare se modifică în special modulul, duritatea, proprietățile elastice,
rezistența la gonflare. Valoarea schimbărilor este determinată de alegerea agenților de
11 vulcanizare care se adaugă cauciucului pentru realizarea procesului de vulcanizare, ca și de
condițiile de vulcanizare. Alte proprietăți, ca permeabilitatea la gaze, flexibilitatea la
13 temperaturi joase, sunt mai puțin influențate de gradul de vulcanizare [T. Volintiru, Gh. Ivan,
Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor, Editura Tehnică, pp. 420-468, 1974].

15 Cel mai răspândit procedeu de vulcanizare este cel în care se folosește sulful și
acceleratorii de vulcanizare, însă vulcanizarea se poate realiza și prin reticularea
17 elastomerilor cu: peroxizi, chinone, rășini sintetice, epoxizi, diizocianați și prin radiații bogate
în energie.

19 Reticularea prin radiații ionizante se realizează fără încălzire și în absența agenților
de vulcanizare care pot genera nitrozamine cancerigene la procesare. Chimismul procesului
21 se bazează pe formarea de macroradicali din catenele elastomerilor care se recombina,
provocând structurarea. Concomitent cu vulcanizarea au loc izomerizări, migrări ale legăturii
23 duble, ciclizări, distrucții etc.

25 În ultima perioadă, în reticularea prin mecanism radicalic a elastomerilor (când se
utilizează peroxizii sau radiațiile ionizante), s-a observat că introducerea unor monomeri
polifuncționali aduce următoarele avantaje:

27 - asigură în faza nevulcanizată o bună prelucrare chiar a compozițiilor puternic
șarjate;

29 - modifică proprietățile compozițiilor crude, reducând viscozitatea, măbind adeziunea,
reducând încălzirea la prelucrare;

31 - influențează proprietățile vulcanizatelor în sensul: măririi modulului, măririi durității
cu menținerea elasticității, reduc comprimarea remanentă, ameliorează rezistența la produse
33 petroliere, îmbunătățesc rezistența la îmbătrânire accelerată și rezistența la agenți chimici
etc.

35 În plus, pentru reticularea cu radiații ionizante, monomerii polifuncționali pot fi utilizați
ca sensibilizatori de iradiere, scurtând timpul de reticulare, reducând doza necesară iradierii,
37 reducând numărul reacțiilor de scindare a lanțului polimeric și îmbunătățind proprietățile
produselor obținute. În acest caz, îmbunătățirea produselor din cauciuc obținute se
39 realizează atât datorită micșorării dozei de iradiere care conduce la micșorarea numărului
reacțiilor distructive, cât și datorită grefării polimerului prin intermediul monomerilor
41 polifuncționali.

43 Astăzi, tehnologiile de iradiere au atins un grad de maturizare și încredere
materializat prin existența a sute de instalații industriale. Fiabilitatea, flexibilitatea, costul
reduc, adăugate la lipsa de impact asupra mediului, conferă tehnologiilor de iradiere o
45 atractivitate deosebită [Corneliu Cătălin Ponta, Ioan Valentin Moise, **Utilizarea radiațiilor
ionizante în sterilizarea furniturilor medicale, Editura Horia Hulubei, București, 1999**].

RO 125021 B1

Pe plan internațional, primul patent privind vulcanizarea cauciucului cu ajutorul 1
radiațiilor ionizante a fost realizat de Dunlop Rubber Co. LTD în 1956 [Dunlop Rubber Co 2
Ltd, Curing of latex and the production of articles therefrom, Brit. Patent No. 853926 3
(1956)]. Începând cu acest an, folosirea radiațiilor ionizante în domeniul polimerilor a fost 4
studiat de mulți cercetători [Dunlop Rubber Co Ltd, Curing of latex and the production 5
of articles therefrom, Brit. Patent No. 853926 (1956); Woods R., Pikaev A., Applied 6
Radiation Chemistry Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994; Bradley R., 7
Radiation Technology Handbook, Marcel Dekker, Inc. New York, 1984 - pp. 512; V. 8
Vijayabaskar, Anil K. Bhowmick, Electron beam modification of nitrile rubber în the 9
presence of polyfunctional monomers, J. Appl. Polym. Sci. 95, pp. 435 - 447, 2005; 10
M.A. Haque, M.U. Ahmad, F. Akhtar, N.C. Dafader, M.E. Haque, Improvement of 11
Physicochemical Properties of Rubber Blends Between Nonirradiated and Irradiated 12
Rubber Latexes by Radiation Vulcanization, Polymer Plastics Technology and 13
Engineering, vol. 43, nr. 5/2004, pp. 1345 - 1353; In Jae Lee, Ho Wook Choi, Young 14
Chang Nho, Dong Hack Suh, Gamma Ray Irradiation Effect of Polyethylene on 15
Dimaleimides as a Class of New Multifunctional Monomers, Journal of Applied 16
Polymer Science, Vol. 88, 2339 - 2345 (2003) Wiley Periodicals, Inc.; Jianjiang Hu, 17
Gisela Pompe, Ulrich Schulze, Jurgen Pionteck, Synthesis, Electron Irradiation 18
Modification and Characterization of Polyethylene/Poly (butylmethacrylate co-methyl 19
methacrylate) Interpenetrating Polymer Network, Polymers for Advanced 20
Technologies, 9, pp. 746-751 (1998); Han Do Hung, Shin Seung Ho, Petrov Serguei, 21
Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation în the 22
presence of trifunctional monomers, Radiation Physics and Chemistry, Volume 69, 23
Issue 3, pp. 239-244, 02/2004; H.Bhuvanesh Gupta, Felix N. Buchi, Adolphe Chapiro, 24
Development of Radiation grafted FEP - g - Polystyrene Membranes: Some Property - 25
Structure Correlations, Polymer for Advanced Technologies, Volume 5, pp. 493-498, 26
sept. 1993; R. Jeziorska, W. Zielinski, Z. Roslaniec, J. Slonecki, Radiation induced 27
modification of nylon-6, International Polymer Science and Technology, vol. 26, no. 7, 28
1999; Chappas Walter, Chang Feng-Jon, Silverman, Radiation Curing of Fabric 29
Reinforced Elastomeric Composites, Materials Scientices: Elastomers and Rubber, feb 30
1997; Vu A. Dang, Tarn T.M. Phan, Patent US nr. 6518327 B1/ feb. 2003, Irradiation 31
Process for making olefin graft copolymers with low weight side chains], obținându-se 32
astfel tehnologii moderne, ecologice, rapide, de reticulare și/sau grefare a polimerilor. 33
Datorită multitudinii de avantaje [S.K. Datta, N.K. Pradhan, T.K. Chaki, Aging and 34
Chemical Resistance of Crosslinked Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, Kautschuk 35
Gummi Kunststoffe, 7-8/97, pp. 554-559; S.K. Datta, A.K. Bhowmick, D.K. Tripathy, T.K. 36
Chaki, Effect of electron beam radiation on structural changes of trimethylol propane, 37
ethylene vinyl acetate, and their blends, J. Appl. Polym. Sci. 60 (1996), p. 1329; 38
Chappas Walter, Chang Feng-Jon, Silverman, Radiation Curing of Fabric Reinforced 39
Elastomeric Composites, Materials Scientices: Elastomers and Rubber, feb. 1997] pe 40
care le conferă utilizarea acestei tehnologii, implementarea unor instalații de iradiere cu 41
radiații ionizante pentru reticularea și/sau grefarea polimerilor este foarte eficientă, investiția 42
fiind amortizată într-un timp foarte scurt. 43

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, așa cum rezultă din descriere, constă 44
în stabilirea rapoartelor optime între materiile prime, precum și a dozei de iradiere cu 45
electroni accelerați pentru inducerea simultană a reticulării și grefării care are ca efect 46
îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice ale elastomerului rezultat. 47

RO 125021 B1

1 Procedeul de reticulare prin iradiere a unui compozit polimeric pe bază de elastomer
2 terpolimeric etilenă-propilenă-dienă și monomeri polifuncționali, conform invenției, înlătură
3 dezavantajele menționate, prin aceea că acesta constă din reticularea unui amestec
4 constituit din 100 părți elastomer terpolimeric etilenă-propilenă-dienă cu un conținut de
5 55...70% etilenă și 4,4...5,4% dienă, cum ar fi etiliden norbornenă, 1...12 părți monomeri
6 polifuncționali selectați dintre trialilcianurat, trialilizocianurat, trimetilolpropan trimetacrilat,
7 etilenglicol-dimetacrilat sau diacrilat de zinc și aditivi uzuali, vâlțuit la temperatura de
8 65...75°C timp de 10 min și iradiat cu electroni accelerați proveniți dintr-un reactor cu undă
9 progresivă, la o doză de iradiere de 2...20 Mrad.

10 Procedeul conform invenției se referă la o metodă de reticulare și grefare a
11 amestecurilor de elastomer etilen-propilen-terpolimer, și anume reticularea cu electroni
12 accelerați în prezență de monomeri polifuncționali. Noua metodă de reticulare și grefare
13 conduce la obținerea unor noi materiale elastomerice pe bază de EPDM, cu proprietăți
14 îmbunătățite, prin inducerea simultană a ambelor procese de reticulare și grefare, datorită
15 introducerii monomerului polifuncțional în amestecuri.

16 Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:

17 - micșorarea duratei de vulcanizare de la 15-30 min la vulcanizarea clasică la
18 maximum 2 min;

19 - eliminarea agenților chimici generatori de noxe utilizați în tehnologia clasică de
20 vulcanizare;

21 - reticularea se realizează în flux continuu, conducând la compozite cu o bună
22 prelucrabilitate și proprietăți superioare.

23 În continuare, se vor prezenta 5 exemple nelimitative de realizare a invenției.

24 **Exemplul 1. Materiale din cauciuc EPDM reticulate cu peroxid de benzoil în prezență**
25 **de monomeri polifuncționali**

26 Materialele utilizate au fost: elastomer EPDM (conținut de etilenă 55% și de ENB
27 5,4%), monomerii polifuncționali: trialilcianurat (TAC), trialilizocianurat (TAIC),
28 trimetilolpropan trimetacrilat (TMPT), etilenglicol-dimetacrilat (EDMA) și diacrilat de zinc
29 (ZDA), și agentul de vulcanizare: peroxid de benzoil.

30 Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării în malaxorul Brabender.
31 Cantitatea și ordinea de introducere a ingredientelor a fost: EPDM (100 părți), monomeri
32 polifuncționali (3 phr - părți la 100 părți elastomer) și peroxid de benzoil (8 phr). Parametrii
33 de lucru au fost: temperatura: 120±5°C, viteza de rotație: 70 rot/min și timpul total de
34 amestecare: 5'. Amestecurile s-au vulcanizat la 160°C într-o presă hidraulică.

35 Utilizarea monomerilor polifuncționali a condus la scăderea momentului minim și la
36 micșorarea timpului optim de vulcanizare. Cel mai bun timp optim de vulcanizare și cel mai
37 mare indice al vitezei de vulcanizare s-a obținut în cazul utilizării ZDA (16'30" și, respectiv,
38 6,33 min⁻¹ față de 18' și, respectiv, 5,97 min⁻¹, la amestecul fără monomeri polifuncționali),
39 iar cea mai bună valoare a fracției de polimer încorporată în rețea, care indică densitatea de
40 reticulare, s-a obținut pentru amestecul care conține TMPT (0,860 față de 0,843 la amestecul
41 fără monomeri polifuncționali).

42 Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor vulcanizate depind de tipul de
43 monomer polifuncțional utilizat, astfel:

44 - Prin utilizarea monomerilor polifuncționali, a crescut duritatea (cu 5...7°ShA), cele
45 mai mari valori (68°ShA) fiind obținute prin utilizarea: TMPT, EDMA, ZDA.

46 - Elasticitatea a scăzut (cu 18,5...14,3%) ca urmare a introducerii monomerilor
47 polifuncționali în amestec, cele mai mici valori obținându-se pentru TMPT (57%), și cele
mai mari, la introducerea TAC și ZDA (60%).

RO 125021 B1

- Rezistența la rupere, rezistența la sfâșiere și alungirea la rupere au prezentat o îmbunătățire odată cu introducerea monomerilor polifuncționali, cele mai bune rezultate fiind obținute prin utilizarea ZDA.	1 3
- Alungirea remanentă prezintă o scădere nesemnificativă prin utilizarea monomerilor polifuncționali, valorile acesteia fiind mici și indicând o reticulare eficientă a amestecului.	5
Exemplul 2. Materiale din cauciuc EPDM reticulate cu electroni accelerați în prezență de monomeri polifuncționali	7
Materialele utilizate au fost: cauciucul EPDM (conținut de etilenă 55% și de ENB 5,4%) și monomerii polifuncționali: trialilcianurat (TAC), trialilizocianurat (TAIC), trimetilolpropan trimetacrilat (TMPT), etilenglicol-dimetacrilat (EDMA) și diacrilat de zinc (ZDA).	9 11
Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț cu încălzire electrică de laborator. Cantitatea și ordinea de introducere a ingredientelor a fost: EPDM (100 părți) și monomeri polifuncționali (3 phr). Parametrii de lucru au fost: temperatura: $70\pm 5^{\circ}\text{C}$, fricția: 1:1,1 și timpul total de amestecare: 7'.	13 15
Plăcile pentru determinările fizico-mecanice au fost modelate prin presare într-o presă hidraulică la 100°C și apoi au fost supuse la iradiere cu electroni accelerați (EA) în vederea reticulării, utilizând acceleratorul de electroni ALIN-10.	17
Acceleratorul ALIN-10 este un accelerator liniar de electroni cu undă progresivă, realizat în INFLPR-Laboratorul Acceleratori de Electroni. ALIN-10 generează la ieșirea din structura de accelerare impulsuri de electroni de $3,5\ \mu\text{s}$, 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. Prin introducerea unei ținte de wolfram la ieșirea din structura de accelerare, se poate obține radiație de frânare cu un debit de 4 Gy/min la un metru (16 Gy/min la 50 cm).	19 21 23 25
Cea mai importantă mărime în iradierea cu EA este "doza absorbită" [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] (D) care stabilește "cantitatea de energie absorbită pe unitatea de masă a materialului iradiat". "Doza absorbită" se măsoară în J/kg. Unitatea de măsură a dozei absorbite poartă numele special de gray (Gy):	27 29 31
$1\text{Gy}=1\ \text{J/kg}$; $10\ \text{KGy} = 1\ \text{Mrad}$	33
Dozele de iradiere utilizate au fost de 2...20 Mrad.	
Comparând caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor reticulate cu EA cu cele ale amestecului martor care nu a fost reticulat cu EA, se observă următoarele:	35
- Duritatea crește de la 16 la 51°ShA pe măsură ce se mărește doza de iradiere, cea mai semnificativă creștere (cu 225...319%) s-a realizat prin iradierea cu EA de la 0 la 5 Mrad, însă valorile obținute sunt mai mici decât cele ale amestecurilor reticulate cu peroxid de benzoil (exemplul 1). Amestecul care conține TMPT a avut o creștere rapidă a durității până la o valoare a dozei de iradiere de 10 Mrad, după care valoarea durității s-a menținut constantă; la celelalte amestecuri, duritatea a crescut odată cu creșterea dozei de iradiere în ordinea: TAIC > fără > EDMA > ZDA > TAC.	37 39 41 43
- Elasticitatea are valori foarte mari, și se modifică foarte puțin (creșteri de 15,6% și scăderi de 9,4%) față de valoarea amestecului martor (64%).	45
- Modulul 100% crește cu creșterea dozei de iradiere și diferă în funcție de tipul de monomer polifuncțional, ordinea fiind: TMPT > TAIC > EDMA > ZDA > fără > TAC.	47

RO 125021 B1

1 - Rezistența la rupere, alungirea la rupere, alungirea remanentă și rezistența la
sfâșiere prezintă un maxim în intervalul 0...5 Mrad, după care scad. Alungirea la rupere și
3 alungirea remanentă prezintă valori similare cu cele ale amestecurilor reticulate cu peroxid
de benzoil (exemplul 1) pentru valori ale dozei de iradiere de 15 și, respectiv, 20 Mrad.
5 Rezistența la rupere prezintă valori mici, deoarece elastomerul nu este șarjat, însă valorile
obținute la doze de 5, 10, 15, 20 Mrad sunt superioare amestecului neiradiat (martor) și
7 comparabile cu cele ale amestecurilor reticulate cu peroxid de benzoil (exemplul 1).
Rezistența la sfâșiere pentru amestecurile reticulate cu 5 Mrad prezintă valori mai mari decât
9 cele ale amestecurilor reticulate cu peroxizi (cu 17,5...150%).

În concluzie, analizând influența monomerilor polifuncționali și a radiațiilor asupra
11 caracteristicilor amestecurilor de EPDM, s-a observat că cele mai bune caracteristici s-au
obținut pentru doze de EA de 5 Mrad și utilizând monomerii polifuncționali TMPT și ZDA.

13 **Exemplul 3. Amestecuri șarjate din EPDM reticulate cu electroni accelerați în
prezență de TMPT**

15 Materiile prime și auxiliare utilizate sunt: cauciuc EPDM cu un conținut de etilenă de
70% (100 părți), trimetilol-propan trimetacrilat (3...12 phr), bioxid de siliciu ultrafin (50 phr),
17 oxid de zinc (10 phr), acid stearic (1 phr), polietilenglicol (3 phr), antioxidant (1 phr).

Amestecurile s-au realizat prin tehnica amestecării pe un valț cu încălzire electrică
19 de laborator. Temperatura de lucru a fost de: 70°C, iar timpul total de lucru 12'. Ordinea de
introducere a ingredientelor a fost: EPDM, oxid de zinc, acid stearic, antioxidant, bioxid de
21 siliciu ultrafin, polietilenglicol și la sfârșit TMPT. Plăcile pentru realizarea determinărilor fizico-
mecanice s-au modelat cu ajutorul unei prese hidraulice la 120°C, timp de presare 5' și apoi
23 au fost reticulate cu EA, utilizând acceleratorul de electroni ALIN-10; dozele de iradiere au
fost de: 2...20 Mrad.

25 Pentru a observa modul cum s-au modificat proprietățile odată cu creșterea dozei de
iradiere și a cantității de TMPT, s-a ales, ca amestec martor, un amestec care conține
27 EPDM, șarja și ingrediente, fără accelerator de vulcanizare de tip peroxidic și neiradiat.
Din caracteristicile amestecurilor obținute, se observă următoarele:

29 - Duritatea și elasticitatea prezintă o variație neuniformă în funcție de doza de iradiere
și de concentrația de TMPT.

31 - Rezistența la rupere prezintă pentru toate amestecurile un maxim la o doză de
iradiere cuprinsă între 0 și 10 Mrad, după care scade; situarea punctului de maxim în
33 intervalul 0...5 Mrad sau 5...10 Mrad depinde de cantitatea de TMPT introdusă în amestec;
astfel pe măsură ce crește cantitatea de TMPT introdusă în amestec, doza de iradiere
35 necesară reticularii amestecului scade, iar punctul de maxim este situat la o doză de iradiere
mai mică.

37 - Alungirea la rupere și alungirea remanentă scad semnificativ pe măsură ce crește
doza de iradiere de la 0 la 5 Mrad, după care această scădere este mai lentă; creșterea
39 concentrației de TMPT conduce la o scădere a alungirii la rupere; alungirea remanentă a
amestecurilor la o doză de iradiere de 5 Mrad prezintă valori mici, corespunzătoare unor
41 amestecuri reticulate.

- Rezistența la sfâșiere prezintă pentru toate amestecurile un maxim la o doză de
43 iradiere cuprinsă între 2 și 10 Mrad, după care scade; această caracteristică variază
neuniform la creșterea cantității de TMPT din amestec.

45 În concluzie, doza de iradiere cu EA care conduce la caracteristici optime este
cuprinsă între 2 și 10 Mrad și valoarea ei scade odată cu creșterea concentrației de TMPT
47 din amestec.

RO 125021 B1

Exemplul 4. Materiale pe bază de cauciuc EPDM și poliiolefine reticulate cu electroni accelerați	1
Compoziția amestecurilor realizate este: 57% elastomer etilen propilen terpolimer (cu un conținut de 65,5% etilenă și de 4,4% ENB), 38% poliiolefină (polietilenă de înaltă densitate, respectiv polipropilenă) și 5% agent de compatibilizare (polietilenă maleinizată respectiv polipropilenă maleinizată).	3 5
Amestecurile s-au realizat într-un Plasti Corder PLV 330 Branbender, la 80 rot/min, timp total de lucru 10', la temperaturi de 175...195°C (temperaturi mai mici pentru amestecurile care conțin polietilenă de înaltă densitate și temperaturi mai mari pentru amestecurile care conțin polipropilenă). Ordinea de introducere a ingredientelor a fost: poliiolefina, agentul de compatibilizare, EPDM. Omogenizarea s-a realizat pe un valț de laborator la circa 140...160°C.	7 9 11
Plăcile pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice au fost modelate cu ajutorul unei prese electrice de laborator la 160...180°C, la temperatură mai mică pentru amestecurile care conțin polietilenă de înaltă densitate (PEID) și, respectiv, mai mare pentru amestecurile care conțin polipropilenă (PP), timp de presare 5 min și apoi au fost iradiate cu ajutorul acceleratorului ALIN-10 la 2...8 Mrad.	13 15 17
Din analiza caracteristicilor fizico-mecanice ale amestecurilor pe bază de EPDM și PEID reticulate cu ajutorul radiațiilor, se observă următoarele:	19
- Prin reticularea amestecului cu EA de la 0...4 Mrad, se observă o creștere semnificativă a rezistenței la rupere (de la 9,1 N/mm ² la 16,8 N/mm ²) și a modulusului 100% (de la 8,6 N/mm ² la 9,3 N/mm ²), o creștere nesemnificativă a elasticității (cu 3,7%), alungirii la rupere (cu 12,6%), alungirii remanente (cu 8%) și a rezistenței la sfâșiere (cu 6,4%), iar duritatea nu s-a modificat.	21 23
- La doze mai mari (4...8 Mrad), creșterile proprietăților fizico-mecanice sunt nesemnificative.	25
Din caracteristicile amestecurilor pe bază de EPDM și PP reticulate cu ajutorul radiațiilor, se observă următoarele:	27
- Reticularea cu EA a amestecului de EPDM și PP la 4 Mrad conduce la creșteri semnificative ale rezistenței la rupere (de la 11,2 N/mm ² la 16,7 N/mm ²), alungirii la rupere (de la 207% la 480%), alungirii remanente (de la 33% la 240%) și rezistenței la sfâșiere (de la 92,5 N/mm la 118,5 N/mm), iar modulusului 100% (crește cu 0,9%), elasticitatea (scade cu 3,8%) și duritatea au prezentat modificări nesemnificative; aceste modificări ale proprietăților indică o transformare a morfologiei probelor, cu scăderea dimensiunilor particulelor de elastomer dispersate în matricea de PP, datorată acțiunii câmpului de EA (care a condus la reticularea elastomerului și reorientarea particulelor probei).	29 31 33 35
- Prin creșterea în continuare a dozei de iradiere, se observă variații nesemnificative ale durității, elasticității, modulusului 100% și rezistenței la sfâșiere, și o scădere a rezistenței la rupere, alungirii la rupere și alungirii remanente, care ar putea fi datorate reticularii avansate a probei.	37 39
În concluzie, doza optimă de reticulare poate fi considerată 4 Mrad, deoarece creșterea în continuare a dozei de reticulare conduce la o modificare nesemnificativă a proprietăților.	41 43
Exemplul 5. Materiale pe bază de cauciuc EPDM și PEID reticulate cu electroni accelerați	45
Compoziția amestecurilor realizate a fost: 25...75% elastomer etilen-propilen-terpolimer (conținut de etilenă de 70% și de ENB de 4,9%) și 25...75% polietilenă de înaltă densitate.	47

RO 125021 B1

1 Amestecurile au fost realizate în mod similar cu amestecurile EPDM/PEID prezentate
la exemplul 4. Plăcile pentru determinarea proprietăților fizico-mecanice au fost modelate cu
3 ajutorul unei prese electrice de laborator la 160...170°C și apoi au fost iradiate cu ajutorul
acceleratorului ALIN-10 la 0...20 Mrad.

5 Proprietățile fizico-mecanice ale amestecurilor realizate se modifică semnificativ în
funcție de compoziția amestecului, iar modificările care apar în urma procesului de iradiere
7 a amestecurilor au condus la:

- modificări nesemnificative ale durității, modulului 100% și rezistenței la rupere;
9 - creșteri ale elasticității (cu 16,6...35,7%), variații nesemnificative ale rezistenței la
rupere și scăderi semnificative ale alungirii la rupere și alungirii remanente pentru
11 amestecurile care conțin 75% EPDM, respectiv, 50% EPDM, ca urmare a reticularii
elastomerului;

13 - o creștere semnificativă a alungirii la rupere, alungirii remanente și rezistenței la
sfârșiere a amestecurilor cu 25% EPDM prin iradiere cu 5 Mrad, iar creșterea în continuare
15 a dozei de iradiere conduce la modificări nesemnificative ale acestor caracteristici; aceste
modificări apar ca urmare a modificării morfologiei amestecului sub acțiunea câmpului de
17 electroni accelerați, astfel încât proprietățile fazei continue (PEID) devin preponderente.

RO 125021 B1

Revendicare

1

Procedeu de reticulare prin iradiere a unui compozit polimeric pe bază de elastomer terpolimeric etilenă-propilenă-dienă și monomeri polifuncționali, **caracterizat prin aceea că** acesta constă din reticularea unui amestec constituit din 100 părți elastomer terpolimeric etilenă-propilenă-dienă cu un conținut de 55...70% etilenă și 4,4...5,4% dienă, cum ar fi etiliden norbornenă, 1...12 părți monomeri polifuncționali selectați dintre triilicilanurat, triilizocianurat, trimetilolpropan trimetacrilat, etilenglicol-dimetacrilat sau diacrilat de zinc și aditivi uzuali, vălțuit la temperatura de 65...75°C timp de 10 min și iradiat cu electroni accelerați proveniți dintr-un reactor cu undă progresivă, la o doză de iradiere de 2...20 Mrad.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 212/2012