



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 01047**

(22) Data de depozit: **04/12/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2020 BOPI nr. **6/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE TEXTILE
PIELĂRIE - SUCURSALA INSTITUTUL
DE CERCETARE PIELĂRIE
ÎNCĂLȚĂMINTE, STR.ION MINULESCU
NR.93, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **STELESU MARIA DANIELA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 42, BL. B2,
SC. C, ET. 3, AP. 96, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MĂNĂILĂ ELENA, STR.ION TUCULESCU,
NR.36, BL.21A, SC.1, ET.5, AP.33,
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;**
• **SONMEZ MARIA, STR. PLEVNEI NR. 17,
VILA 3, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **GEORGESCU MIHAI, STR. TURDA
NR. 106, BL. 32, SC. 2, AP. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **COMPOZITE ELASTOMERICE PENTRU GARNITURI
REZISTENTE LA RADIAȚII IONIZANTE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite elastomerice pentru garnituri rezistente la radiații ionizante. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de realizare a unui amestec de cauciuc pe bază de etilen-propilen terpolimer, cauciuc butilic clorurat, agent de ranforsare, oxid de zinc, acid stearic, plastifiant și antioxidant, după care se introduc agenții de vulcanizare, pe un vaț, cu omogenizarea amestecului, la temperatura de 70...100°C, timp de 5...8 min,

scoaterea amestecului sub formă de foaie, vulcanizare într-o presă la temperatura de 140...180°C și forța de presare de 200...300 kN, rezultând compozite de elastomeri vulcanizați cu proprietăți fizico-mecanice adecvate după iradiere cu o doză cumulată de peste 10⁵ Gy.

Revendicări: 1



COMPOZITE ELASTOMERICE PENTRU GARNITURI REZISTENTE LA RADIATII IONIZANTE

Domeniul tehnic in care poate fi folosita inventia

Inventia se refera la realizarea unor compozite bielastomerice cu rezistenta crescuta la radiatii, pe baza de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM) si cauciuc butilic clorurat (IIR-Cl), care sunt destinate obtinerii unor garnituri de etansare (O-ringuri) si alte articole tehnice din cauciuc cu aplicatii în domeniul spatial, aeronautic, securitate, medicina, industria alimentara, etc.

Aplicatii: garnituri de etansare rezistente la radiatii ionizante pentru navele spatiale destinate zborurilor cu echipaj uman, componente de etansare în sistemele de procesare a deșeurilor radioactive (cum ar fi ambalajele de materiale radioactive pentru transport), articole tehnice din cauciuc pentru salile si instalatiile care lucreaza cu surse de radiatii ionizante (radiatii gamma sau electroni accelerati) etc.

Descrierea stadiului actual

În practică, materialele elastomerice sunt utilizate în mod inevitabil, ca garnituri, componente pentru pompe/valve, furtunuri, izolarea electrică și termică, echipamente individuale de protecție/siguranță, acoperiri/căptușire și alte. Astfel de componente sunt adesea concepute pentru înlocuire, deoarece în general are loc o degradare de-a lungul timpului. Cu toate acestea, indiferent de durata de lucru, materialele elastomerice trebuie să îndeplinească anumite cerințe și să prezinte o rezistență suficientă pentru mediul în care lucrează.

Elastomerii sunt cunoscuți a fi sensibili la radiații ionizante. Cu toate acestea, în multe aplicații radiologice, aceste materiale pot fi utilizate, fie pentru că dozele sunt suficient de scăzute sau durata expunerii este limitată, astfel încât se realizează o degradare minimă. O utilizare majoră a elastomerilor este pentru componentele de etansare. Dintre acestea, o atenție deosebită trebuie acordată etansării navetelor spațiale destinate zborurilor cu echipaj uman, unde garniturile trebuie să reziste timp îndelungat la acțiunea radiațiilor cosmice. Tot la fel de importantă, deoarece ține de protecția populației, este și etansarea ambalajelor de materiale radioactive care necesită să fie transportate / depozitate etc. Totodată, mentenanța instalațiilor care lucrează cu radiații ionizante, cum ar fi și laserul ELI-NP, necesită bunuri de consum din cauciuc cu rezistență la radiații ionizante.

În literatura de specialitate au fost identificate brevete publicate cu privire la obținerea unor materiale din cauciuc cu rezistență crescută la radiații, după cum urmează:

Patentul CN100999598A/2007 "Preparation process for cable material of radiation resisting low flue unhalogen flame-retarded ethylpropyl rubber", inventatori Jiang Ping Kai Zhang Jun Wang Zongguang Spear Yan Cheng Jiang Yang Changing, aparținând Universității din Shanghai Jiaotong și Shanghai Fujikura Cauciuc & Plastic Cable Co, Ltd., se referă la procesul de preparare al unui material pentru cabluri pe baza de cauciuc etilen-propilen-terpolimer cu rezistență la iradiere și fără aprindere. Procesul de preparare constă în încălzirea și amestecarea cauciucului etilen-propilen-terpolimer cu celelalte ingrediente (hidroxid de aluminiu, siliciu ca agent ignifug, compusi de plumb, agent de dispersare, absorbant de radiație gamma, peroxid ca agent de vulcanizare și stabilizator de temperatură pe baza de fenol) într-un amestecator Banbury. Se realizează o răcire cu aer prin paletizare într-un extruder cu șnecl dublu. Materialul pentru cablu astfel obținut prezintă o rezistivitate mare și o rezistență la o doză de radiație gamma cumulată de 220 Mrad ($2,2 \times 10^5$ Gy) (la un debit de doză mai mic de 1 Mrad/oră). Acest amestec este destinat realizării stratului de izolație al cablurilor cu aplicabilitatea în medii cu radiații nucleare de energie mare.

Patentul CN102585341A/2012 "Preparation method for anti-radiation ethylene-vinyl acetate copolymer composite material", inventatori Yan Wang Xinling Luo Yu Hu Xinli Qian Tianyue Lu

Jiaqi, apartinand Universitatii din Shanghai Jiaotong, se refera la metoda de preparare a unui material compozit anti-radiatie pe baza de etilen-vinil-acetat. Etapele de preparare constau in: (1) cantarirea a 100 phr (parti) sare de plumb, 1-5 parti agent de cuplare si 15-50 parti solvent (in care solventul este pe baza de apa si esterii organici); (2) dizolvarea agentului de cuplare in solvent; (3) adaugarea solutiei obtinute in sarea de plumb; (4) amestecarea si mixarea solutiei obtinute; (5) activarea solutiei la temperatura constanta pentru obtinerea sarii de plumb cu suprafata modificata; (6) cantarirea si adaugarea a 100 parti de copolimer etilen-vinil-acetat, 0-10 parti de monomer polar, 0-1 parti de initiator, 0,1-2 parti de antioxidant si 0-15 parti de agent lubrifiant; (7) amestecarea, omogenizarea si topirea compusilor pentru obtinerea materialului compozit. Materialul compozit pe baza de copolimer etilen-vinil-acetat preparat prin metoda procesului de fuzionare poate servi ca material de acoperire sau ca un film cu rol anti-radiatie si se poate prezenta sub forma de imbracaminte sau tesatura cu numeroase perspective de aplicare.

Patentul CN102532626A/ 2012 cu titlul "High strength rubber with radiation resistance and thermal aging resistance and preparation method thereof", inventatori Feng Shengyu Lu Haifeng Han Jianjun, al Universitatii Shandong se refera la un material din cauciuc cu rezistenta ridicata atat la radiatie cat si la imbatranire termica si este pe baza de: 100 parti (phr) cauciuc brut, 1-50 parti sare de pamanturi rare, 10-100 parti agent de ranforsare si 0-20 parti alte ingrediente. Cauciucul cu rezistenta ridicata atat la radiatie cat si la imbatranire termica are o adaptabilitate ridicata la mediul inconjurator, are o rezistenta la tractiune mai mare de 16 MPa si o rezistenta la rupere mai mare de 40KN/m dupa iradiere cu o doza de 300 kGy, poate fi utilizat pentru obtinerea de produse din cauciuc cu rezistenta a radiatii cum ar fi garnituri sau piese de etansare cu aplicabilitate in medii cu radiatii energetice ridicate in domeniul industriei aerospatiale, industriei nucleare, comunicatiilor, industriei chimice, medicina, ambarcatiunilor si altele similare cu beneficii economice si potential de dezvoltare.

Invenția CN102964841A/2013 "Semiconductive silicon rubber shielding material for radiation-resistant cable, and preparation method thereof", inventatori: Zhang Shengbo Li Guangyuan Shen Ludong Shengye Wu Chenguang Gao Wang Juan Chen Chao apartinand firmei Sichuan Star Cable Co, se referă la un material de protecție din cauciuc siliconic semiconductor destinat obtinerii de cabluri rezistente la radiații și la metoda de realizare a materialului. Materialul de protecție din cauciuc siliconic prezinta rezistenta la radiații și poate fi utilizat pentru o lunga perioada de timp ca strat de ecranare a cablurilor electrice. Difenilsilandioliul, este o substanță cu masă moleculară mică, poate fi utilizată ca aditiv anti-radiații. Materialul de protecție din cauciuc siliconic semiconductor cuprinde urmatoarele componente în părți în greutate: 100 părți cauciuc siliconic, 20-40 părți negru de fum conductiv, 40-50 părți negru de fum alb, 1,0-2,5 părți peroxid de dicumil, 2,0- 3,0 părți agent de vulcanizare auxiliar, 5 ... 15 părți difenil silandioliol, 1,0 ... 2,0 părți acid stearic, 4-6 părți oxid de zinc, 2-5 părți oxid de fier, un agent auxiliar de vulcanizare - cianurat de trien propil si altele.

Noile materiale elastomerice conform invenției, **se diferentiaza** de cele din patentele menționate, **prin aceea că** foloseste doua tipuri de elastomeri si doua tipuri de agenti de reticulare care sa confere atat o capacitate de etansare cat mai eficienta, cat si o imbunatatire a rezistentei materialului la actiunea radiatiilor cosmice sau a altor cumulari de radiatii ionice. Compozitiile acestor materiale elastomerice sunt diferite ce cele mentionate si conduc la obtinerea de garnituri cu o comportare foarte buna dupa iradiere cu o doza cumulata de peste 10^5 Gy.

Avantajele inventiei in raport cu stadiul actual:

- Avantaje legate de protectia mediului ca urmare a obtinerii de noi materiale cu rezistenta crescuta la radiatii, cu timp de viata crescut, care nu se degradeaza usor ca urmare a radiatiilor cosmice si a altor tipuri de radiatii ionizante.

- Obținerea de noi produse elastomerice cu potențial de utilizare în domenii cu cerințe crescute: securitate, aeronautică, spațial, pentru etansarea butoaielor și containerelor cu deșeurii radioactive etc.
- Se obțin produse cu rezistență crescută la radiații care se pot utiliza în domeniul farmaceutic, alimentar, medical; aceste produse pot fi sterilizate și reesterilizate după utilizare de minimum 10 ori, deoarece materialul elastomeric din care sunt realizate produsele prezintă stabilitate ridicată la iradiere (o doză cumulată de peste 10^5 Gy).

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție, constă în stabilirea tipurilor și sortimentelor de materii prime și materiale, a rapoartelor optime între materiile prime, a parametrilor de lucru din procesul de obținere, care au ca efect obținerea unor garnituri și alte articole tehnice din cauciuc cu aplicații în domeniul spațial, aeronautică, securitate, industria alimentară, medicina etc.

Descrierea detaliată a invenției

Materialele elastomerice pe baza de cauciuc etilen-propilen terpolimer (EPDM) și cauciuc butilic clorurat (IIR-Cl), conform invenției, au următoarea **compoziție**: 100 părți în greutate de cauciuc din care 95-75% cauciuc EPDM și 5-25% cauciuc butilic clorurat (IIR-Cl), 0 până la 60 părți la 100 părți de cauciuc (phr) agent de ranforsare de tip silice precipitată, 1-5 phr oxid de zinc, 0,5-2 phr acid stearic, 1-3 phr plastifiant polietilen glicol PEG 4000, 1-2 phr antioxidant și agenți de reticulare: 1-8 phr peroxid, 1-6 phr coagent de vulcanizare/monomer polifuncțional, 1-10 phr rasina fenolică.

Procesul de obținere a compozitelor bielastomerice are loc în două etape. Prima etapă constă în obținerea amestecului de cauciuc într-un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender la temperaturi ridicate și în condiții de amestecare adecvate: temperatura de 125-190°C, viteza de amestecare 30-80 rot/min și timpul de lucru 8-12'. În a doua etapă se introduc agenții de vulcanizare pe un valt de laborator, se realizează omogenizarea amestecului și scoaterea lui de pe valt sub formă de foaie cu o grosime de cca 2 mm. Temperatura de lucru pe valt este de 70-100°C, fricția de 1:1,1, iar timpul de lucru este de cca 5-8'. Semifabricatele obținute sub formă de foaie sunt vulcanizate utilizând matrite și prese de vulcanizare, obținând forma finală a produselor. În același mod sunt obținute și placile pentru determinarea caracteristicilor. Procesul de vulcanizare are loc într-o presă la temperaturi ridicate (140-180°C) și cu o forță de presare mare (200-300 kN). Timpul de vulcanizare este stabilit în funcție de timpul optim de vulcanizare (T_{90}) care se determină cu ajutorul reometrului Monsanto. Placile sunt racite sub forță de presare mari și apoi scoase din presă. După condiționare 16 h la temperatura camerei, din plăci sunt stantate epruvetele necesare caracterizării probelor.

Exemplul 1

Pentru realizarea compozitelor bielastomerice s-au utilizat următoarele *materiale*: 100 părți elastomeri din care: 40% EPDM (56% etilenă, 11% monomer ENB, 54 vâscozitatea Mooney ML (1+8) la 100°C), 40% EPDM (44% etilenă, 9% monomer ENB, 60 vâscozitatea Mooney ML 1+8 la 150°C) și 20% cauciuc clorbutilic (1.25 % conținut de clor, 38 vâscozitatea Mooney ML (1+8) la 125°C); 40 phr sarja activă - silice precipitată, 5 phr oxid de zinc calitate I (99% puritate), 2 phr acid stearic, 3 phr plastifiant - polietilen glicol PEG 4000, 2 phr antioxidant 2,2,4 trimetil 1,1, dihidrochinona TMQ și agenții de vulcanizare: 12 phr peroxid di-2-t-butilperoxi P isopropyl benzen (40% substanță activă), 6 phr coagent de reticulare - monomer polifuncțional triiliclanurat (70% substanță activă, 30% silice activă) și 12 phr rasina fenolică reactivă la căldură (conținut de grupări metilol 11%, densitate 1,04 g/cm³, punct de înmuiere 90°C).

Amestecurile au fost obținute în două etape. Prima etapă constă în obținerea amestecului în malaxorul intern Plasti-Corder Brabender la temperaturi ridicate (125-190°C), viteza de

18

amestecare 30-80 rot/min si timpul de lucru 11', iar in a doua etapa s-au introdus agentii de vulcanizare pe un valt de laborator (70-100°C, frictia de 1:1,1, iar timpul de lucru este de cca 7'). Din foile de cauciuc obtinute pe valt au fost croite placi pentru determinarea caracteristicilor, care au fost vulcanizate intr-o presa de laborator la 165°C, cu o forta de presare de 300 kN. Timpul de vulcanizare a fost de 6' si a fost selectat in functie de timpul optim de vulcanizare determinat cu ajutorul reometrului Monsanto. Timpul de racire a fost de 8' la o temperatura de 35°C si o forta de presare de 300 kN. S-au realizat placi cu dimensiunile 150x150x2 mm³ si respectiv 50x50x6 mm³. Din acestea, cu ajutorul unor cutite de stanta, au fost realizate epruvetele necesare caracterizarii probelor.

Testarea la iradiere a probelor s-a realizat utilizand un accelerador liniar de electroni cu unda progresiva, care genereaza la iesirea din structura de accelerare, impulsuri de electroni de 3,75 ms, cu frecventa de repetitie reglabila intre 50 Hz si 250 Hz, energie medie de 5,5 MeV si curent in impuls de 130 mA. Testarea la iradiere s-a realizat in urmatoarele conditii: *energia cinetica* E_c a electronilor accelerati exprimata in MeV - $E_c = 5.5$ MeV; distanta fata de fereastra de iesire a acceleradorului si suprafata probei de iradiat, $H = 400$ mm; *debitul dozei de iradiere* D^* exprimat in Gy/s sau J/kg.s - $D^* = 1.5 - 1.9$ Gy/min; *doza de iradiere* D exprimata in Gy sau J/kg - $D = 150 - 600$ kGy; suprafata utila in plan orizontal (geometria de iradiere sau dimensiunile *sectiunii transversale*, care delimiteaza suprafata probei de iradiat) - 100x100x2 mm; *parcursul util* R_u al electronilor accelerati in materialul iradiat care impune limita maxima pentru grosimea stratului probei de iradiat este $R_u = 25$ mm;

Caracteristici obtinute: in urma testarii la iradiere s-au observat urmatoarele modificari ale caracteristicilor prin iradiere cu doze de la 0 la $1,5 \times 10^5$, $3,0 \times 10^5$, $4,5 \times 10^5$ si respectiv $6,0 \times 10^5$ Gy: ♦ duritatea creste de la 64°ShA (proba neiradiata) la maximum 78°ShA; ♦ elasticitatea se modifica usor, prezentand valori cuprinse intre 58-64%, ♦ rezistenta la rupere scade de la 13 N/mm² pana la 7,6 N/mm², ♦ deformarea permanenta la compresie 72h la temperatura camerei, 25%, se imbunatateste prin iradiere si scade de la 20,87% pana la 5% ca urmare a iradierii, ♦ raportul ρ_0/q_0 determinat pe baza ecuatiei Charlesby-Pinner (reprezinta raportul dintre densitatea de degradare - ρ_0 - si densitatea de reticulare - q_0) are valoarea de 0.3174, indicand o comportare foarte buna la iradiere si anume faptul ca poderea reactiilor de reticulare este mai mai decat cea a reactiilor de degradare ♦ gradul de gonflare in apa dupa 72 ore la temperatura camerei (25°C) este cuprins intre $1.6806 \pm 0.22\%$ si $1.5641 \pm 0.04\%$, ♦ gradul de gonflare in solutie de acid sulfuric (50% in apa distilata) dupa 72 ore la temperatura camerei (25 °C) este cuprins intre $6.0050 \pm 0.05\%$ si $3.2884 \pm 0.18\%$, ♦ gradul de gonflare in solutie de hidroxid de sodiu (50% in apa distilata) dupa 72 ore la temperatura camerei (25 °C) este cuprins intre $0.5943 \pm 0.06\%$ si $0.5632 \pm 0.14\%$.

Exemplul 2

Pentru realizarea compozitelor bielastomerice s-au utilizat aceleasi *materiale* ca la exemplul 1, in aceleasi proportii, insa nu a fost introdusa sarja activa – sarjei active - silice precipitata.

Obtinerea amestecurilor s-a realizat in mod similar, iar placile pentru determinarea caracteristicilor au fost realizate in acelasi mod, insa timpul de vulcanizare a fost de 20'.

Testarea la iradiere a probelor s-a realizat pe aceasi instalatie la aceiasi parametrii.

Caracteristici: prin iradiere cu doze de la 0 la $1,5 \times 10^5$, $3,0 \times 10^5$, $4,5 \times 10^5$ si $6,0 \times 10^5$ Gy s-au observat urmatoarele modificari ale caracteristicilor: ♦ duritatea creste de la 55°ShA la maximum 57-58°ShA; ♦ elasticitatea prezinta valori foarte mari de 84% si variaza prin iradiere foarte putin (max. 7%), ♦ deformarea permanenta la compresie 72h la temperatura camerei, 25%, prezinta valori performante, cuprinse intre 4-8,2%, atat pentru proba stare neiradiata cat si dupa iradiere la dozele mentionate, ♦ raportul ρ_0/q_0 determinat pe baza ecuatiei Charlesby-Pinner are valoarea de 0.3599, indicand o comportare foarte buna la iradiere (poderea reactiilor de reticulare este mai mai decat cea a reactiilor de degradare), fiind in conformitate cu celelalte caracteristici obtinute, ♦ gradul

de gonflare in apa dupa 72 ore la temperatura camerei (25°C) este cuprins intre 0.5474±0.03% si 1.2019±0.54%, ♦ gradul de gonflare in solutie de acid sulfuric (50% in apa distilata) dupa 72 ore la temperatura camerei (25 °C) este cuprins intre -0.2273±0.15% si 0.1668±0.02%, ♦ gradul de gonflare in solutie de hidroxid de sodiu (50% in apa distilata) dupa 72 ore la temperatura camerei (25 °C) este cuprins intre 0.0852±0.01% si 0.1096±0.02%.

Revendicare:

1. Compozite de elastomeri vulcanizati cu rezistenta crescuta la radiatii care prezinta proprietati fizico-mecanice adecvate dupa iradiere cu o doza cumulata de peste 10^5 Gy, conform inventiei, **caracterizate prin aceea că**, sunt compoundinguri bielastomerice cu următoarea **compoziție**: 100 părți în greutate de cauciuc din care 95-75% cauciuc EPDM si 5-25% cauciuc butilic clorurat (IIR-CI), 0 până la 60 părți la 100 parti de cauciuc (phr) agent de ranforsare de tip silice precipitata, 1-5 phr oxid de zinc, 0,5-2 phr acid stearic, 1-3 phr plastifiant polietilen glicol PEG 4000, 1-2 phr antioxidant si agenti de reticulare: 1-8 phr peroxid, 1-6 phr coagent de vulcanizare/monomer polifunctional, 1-10 phr rasina fenolica, **se obțin prin** tehnica amestecarii in doua etape: prima etapa consta in realizarea amestecului de cauciuc intr-un malaxor intern de tip Plasti-Corder Brabender la temperaturi ridicate (125-190°C), viteza de amestecare 30-80 rot/min si timp de lucru 8-12', iar in a doua etapa se introduc agentii de vulcanizare pe un valt de laborator (70-100°C, frictia 1:1,1, timpul de lucru 5-8'), rezultand foi de cauciuc din care prin vulcanizare in matrite adecvate si prese (la temperaturi de 140-180°C, forta de presare de 200-300 kN si timpi de vulcanizare selectati in functie de caracteristicile reologice ale amestecurilor), sunt obtinute produsele finite care pot fi: garnituri de etansare (O-ringuri) si alte articole tehnice din cauciuc cu aplicatii în domeniul spatial, aeronautic, securitate, medicina, industria alimentara, etc