



S.C. ROSEAL[®] S.A.

Nicolae Bălcescu, nr.5/A, Odorheiu Secuiesc, jud.Harghita, 535600
Tel:0040-266-215998; -218122, Fax.:0040-266-215912, Tel.mobil: 0040 747 116610,
E-mail:office@roseal.topnet.ro; www.roseal.ro

SECȚIUNEA 1

RAPORTUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC (RST)

ETAPA DE EXECUȚIE NR. I

CU TITLUL: *Elaborarea tehnologiei pentru model experimental de materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etanșare supuse la iradiere*

RAPORTULUI ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC (RST)

1. Raportul de cercetare în extenso

Cuprins

	Pagina
2.1. Obiectivele generale	3
2.2. Obiectivele etapei de execuție	3
2.3. Rezumatul fazei	3-4
2.4. Descrierea științifică și tehnică	4-7
2.5. Concluzii	7
2.6. Bibliografie	8-9

2.1. Obiectivele generale

Obiective generale specifice programului

- asimilarea în producție a rezultatelor cercetării, în vederea îmbunătățirii competitivității economice;
- întărirea capacității de inovare;
- stimularea parteneriatului dintre SC ROSEAL SA și entități de cercetare.

Obiective generale tehnice

- realizarea de materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată, folosite pentru execuția garniturilor de etanșare (cum sunt inelele "O") care sunt utilizate la realizarea etanșărilor mecanice pentru gamă largă de pompe ce lucrează în condiții de temperatură și iradiere cu aplicație directă în industria nucleară;
- valorificarea capacității de producție și de experimentare a materialelor polimerice la SC ROSEAL SA;

2.2. Obiectivele etapei de execuție

- elaborarea tehnologiei pentru model experimental de materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etanșare supuse la iradiere;

2.3. Rezumatul fazei

SC ROSEAL SA are ca domeniu de activitate cercetarea, proiectarea și comercializarea pe piața din țară și din străinătate a etanșărilor mecanice și nanofluidice, ale pieselor specifice, a pieselor realizate din prelucrarea metalelor și materialelor nemetalice (polimerice) precum și prestări de servicii în domeniul etanșărilor mecanice și magnetofluidice.

S.C. ROSEAL S.A. are peste 28 de ani de experiență în domeniul etanșărilor mecanice fiind cel mai mare producător de etanșări mecanice din România. ROSEAL a fost primul producător de piese de schimb în domeniul etanșărilor din România care înregistra sistemul său de calitate în conformitate cu standardul ISO 9001.

În cadrul acestui proiect SC ROSEAL SA urmărește realizarea unor materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etanșare (cum sunt inelele "O") care sunt utilizate la realizarea etanșărilor mecanice pentru gamă largă de pompe ce lucrează în condiții de temperatură și iradiere cu aplicație directă în industria nucleară cu avantaje importante comparativ cu etanșările mecanice cunoscute, realizând etanșare cu durată de funcționare excepțional de lungă, fără intervenție (până ~ 5 ani).

Acest obiectiv se realizează prin asimilarea în producție a rezultatelor cercetării obținute în unitățile de cercetare partenere acestui proiect. Astfel oferă consultanță științifică, tehnică și cooperează la elaborarea tehnologiei pentru model experimental de materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etanșare supuse la iradiere, elaborarea documentației privind metoda de evaluare a comportării materialului în condiții specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvete pentru testări în vederea certificării la mediu. Pe de altă parte INC DIE ICPE-CA oferă metoda și experimentează evaluarea modificărilor caracteristicilor structurale a materialului în prezența și absența iradierii.

SC ROSEAL elaborează și realizează rețeta și tehnologia de materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată supuse la iradiere, cooperează la elaborarea documentației privind metoda de evaluare a comportării materialului în condiții specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvete pentru testări în vederea calificării la mediu. Pe de altă parte SC ROSEAL elaborează metode și experimentează, evaluează modificările caracteristicilor funcționale a modelului de materiale termorezistente cu durata de viață ridicată supuse la iradiere în prezența și absența iradierii.

Materialul polimeric termorezistent cu durata de viață ridicată supus la iradiere va fi utilizat la realizarea garniturilor de etanșare cu care se echipează sisteme de etanșări mecanice de către SC ROSEAL care la rândul lor vor echipa pompe în industria nuclearelectrică.

În cadrul acestei etape, *prima etapă* a proiectului, se urmărește elaborarea tehnologiei pentru model experimental de materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etanșare.

2.4. Descrierea științifică și tehnică

Obiectivul permanent al unui fabricant de etanșări este perfecționarea acestora în sensul realizării unor etanșări cu durata de viață ridicată. În această tendință se înscrie și sistemele de etanșare mecanică care echipează o gamă largă de pompe din industria nuclearelectrică. Pompe care lucrează în condiții de temperatură și iradiere vezi tabelul 1.

Tabel nr1

Temperatura C	Radrate (Rad/hr)	Accident Dose (Mrads)	TID (5years) (Mrads)	Qualified Life
69	100	2.16	6.5	5 years
69	100	2.16	6.5	5 years
60	200	1,5	10,3	5 years

60	200	1,5	10,3	5 years
60	200	1,5	10,3	5 years
60	200	1,5	10,3	5 years
60	20	2	2,9	5 years
60	20	2	2,9	5 years
35	0	4	4,0	5 years
35	0	4	4,0	5 years

Sistemul de etanșare mecanică are în componente și materiale nemetalice cum sunt și materialele polimerice, iar durata de viață al lor depinde de viața de durată a fiecărui component. Din acest motiv propunem evaluarea degradării a polimerilor.

Compoziția privind produsele de etanșare din elastomeri etilen-propilenici răspunde cerințelor fizico-mecanice datorită caracteristicilor lor favorabile. Stabilitatea la acțiunea căldurii și a radiațiilor ionizante le situează printre poliolefinele cu largi aplicații industriale. În mod evident, adăugarea anumitor stabilizatori îmbunătățește durata de viață și, deasemenea, permite ridicarea performanțelor funcționale, adică lărgeste domeniile de temperatură și de doză de iradiere.

S-au propus parametrii inițiali de realizare a rețetei, de care să se țină cont în elaborarea tehnologiei de către ROSEAL, conform minutei încheiate pentru departajarea sarcinilor specifice, caracteristici primare ale materialelor și concentrația favorabilă obținerii unei stabilizări înalte pentru realizarea de materiale cu performanțe superioare.

Elastomerii etilen-propilenici a căror stabilitate termică și radiochimică inițială (înainte de aditivare) trebuie să prezinte valori mai mari decât cele prezentate în tabelul 2. Aceasta înseamnă că **recomandăm** ca performanțele materialului introdus în rețeta de fabricație a garniturilor de etanșare să se încadreze în aceste cerințe minimale. În funcție de producătorul de materie primă elastomerică, ROSEAL a stabilit compoziția optimă cu adaosuri de antioxidanți.

Tabelul 2. Caracteristici recomandate pentru materialul elastomeric de bază

Caracteristică	EPR Copolimer	EPDM Terpolimer
Conținut de propilenă (%)	40,3	39,8
Număr de CH ₃ la 100 de atomi de C	1,06	0,983
Nesaturare (C=C/1000 C)	0,063	0,184
Masa moleculară medie numerică (Dalton)	94.000	80.800
Masa moleculară medie gravimetrică	185.500	155.500
Masa moleculară medie vâscozimetrică	154.000	129.300
Indice de vâscozitate (dl/g)	1,55	1,38
Concentrația de dienă (%)	-	3,5 – 5,0

Din cercetările ICPE-CA și din datele publicate în literatură de către alte laboratoare se recomandă ca stabilizatori IRGANOX 1010 și ETANOX 330 în proporție de câte 1 % pentru fiecare din componente pentru a se obține efecte sinergice. **Alegerea acestei concentrații se bazează pe mărirea activității de stabilizare cu concentrația [50] (Anexa 2 ICPE-CA). Supraîncărcarea materialului cu aditiv peste această concentrație va mări stabilitatea, însă va modifica proprietățile mecanice. Prin adăugarea unei cantități mai mici, această proprietate scade proporțional cu concentrația. În acest scop, rețeta tehnologică pe care coordonatorul de proiect propune pentru a se experimenta în etapa a doua a proiectului se bazează pe recomandările ICPE-CA.**

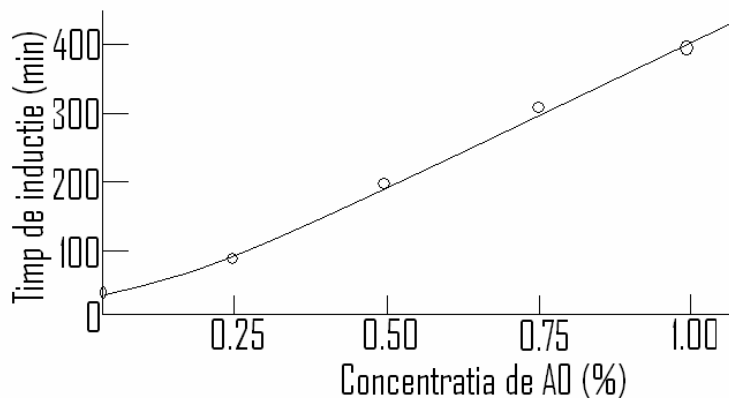


Figura 1. Dependența de concentrație a timpului de inducție

O concentrație care depășește valoarea de 2 % nu se recomandă, datorită înrăutățirii progresive a proprietăților mecanice. Concentrația optimă recomandată este de 1 % pentru a se obține un echilibru între stabilizarea chimică și diminuarea proprietăților mecanice. În felul acesta se obțin materiale înalt stabilizate, a căror durabilitate la acțiunea radiațiilor ionizante și a căldurii crește semnificativ. Stabilitatea termică și radiochimică este asigurată nu numai de fiecare dintre componente, antioxidanți cu înaltă activitate antioxidantă, ci și prin efectul lor sinergic, ceea ce reprezintă un aport substanțial la blocarea reacției de oxidare a radicalilor formați în timpul solicitării energetice.

Specificăm faptul că dintre caracteristicile enumerate în tabelul 2, o importanță deosebită în nivelul de stabilitate termică sau radiochimică o au conținutul de propilenă, nesaturarea și concentrația de dienă. Valorile lor mai scăzute conduc la o viteză de degradare mai mică, adică la un prag superior pentru stabilitatea materialului neaditivat. Prin adăugarea antioxidanților, protecția la degradarea oxidativă a materialului elastomeric de bază este cu atât mai eficientă, iar calitatea produselor fabricate după aceste caracteristici tehnologice este deosebit de ridicată.

Ținând cont de cele de mai sus *rețeta* stabilită pentru material polimeric termorezistent cu durata de viață ridicată supus la iradiere este: ?????????

2.5. CONCLUZII

- SC ROSEAL SA are ca domeniu de activitate cercetarea, proiectarea și comercializarea pe piața națională și internațională a etanșărilor mecanice și magnetofluidice, a pieselor specifice, a pieselor realizate din prelucrarea metalelor și materialelor nemetalice precum și prestări de servicii în domeniul etanșărilor mecanice și magnetofluidice.
- În cadrul acestui proiect SC ROSEAL SA urmărește realizarea unor materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etanșare (cum sunt inelele "O") care sunt utilizate la realizarea etanșărilor mecanice pentru gamă largă de pompe ce lucrează în condiții de temperatură și iradiere cu aplicație directă în industria nucleară cu avantaje importante comparativ cu etanșările mecanice cunoscute, realizând etanșare cu durata de funcționare, fără intervenție, excepțional de lungă (până ~ 5 ani).
- Dezvoltarea tehnologiei de realizare a garniturilor de etanșare este strâns legată de proprietățile funcționale și structurale a materialelor polimerice proiectate special pentru fiecare aplicație.
- S-a realizat de ICPE-CA un studiu de compoziție privind produse de etanșare din elastomeri etilen-propilenici care răspund cerințelor fizico-mecanice datorită caracteristicilor lor favorabile. Stabilitatea la acțiunea căldurii și a radiațiilor ionizante le situează printre poliolefinele cu largi aplicații industriale. În mod evident, adăugarea anumitor stabilizatori îmbunătățește durata de viață și, deasemenea, permite ridicarea performanțelor funcționale, adică lărgiște domeniile de temperatură și de doză de iradiere.
- Utilizând aceste date SC ROSEAL a elaborat rețetă și tehnologie pentru modele experimentale din materiale polimerice termorezistente cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etanșare supuse la iradiere;

2.6. BIBLIOGRAFIE

1. G. Scott (ed.), *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965
2. L. Reich, S. S. Stivala (eds.), *Autooxidation of Hydrocarbons and Polyolefins*, M. Dekker Inc., New York, 1969
3. J. F. Rabek, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 1, *Degradation of Polymers*, Ed. C. H. Bamford, C. H. F. Tipper, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975
4. C. H. Bamford, C. H. F. Tipper (eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 14, *Degradation of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975
5. H. H. G. Jellinek (ed.), *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978
6. N. S. Allen (ed.), *Degradation and Stabilization of Polyolefines*, Applied Science Publishers Ltd., London and New York, 1983
7. G. Scott (ed.), *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Vol. I, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1993, Ch. 1
8. W. Schnabel, *Polymer Degradation; Principles and Applications*, Macmillan, New York, 1981
9. T. Kellen, *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1983
10. L. Reich, S. S. Stivala, *Elements of Polymer Degradation*, McGraw-Hill Book Company, 1971
11. W. O. Lundberg (ed.), *Autooxidation and Antioxidants*, Vol. 1, Interscience publishers, 1961
12. L. Bateman (ed.), *The Chemistry and Physics of Rubber – like Substances*, Maclaren and Sons Ltd., London, 1963
13. J. M. Herdan, M. Giurginca, A. Meghea, *Antioxidanți*, Editura Tehnică, București, 1995
14. N. Billingham, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **57**, p. 287, 1976
15. L. A. Wall, S. Strauss, *J. Polym. Sci.*, **44**, p. 313, 1960
16. S. Horun, O. Sebe, *Degradarea și stabilizarea polimerilor*, Editura Tehnică, București, 1983
17. V. Dobrescu, C. Andrei, *Progrese în chimia și tehnologia poliolefinelor*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987
18. Y. Kamiya, E. Niki, *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, H. H. G., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978, Ch. 3
19. J. L. Bolland, G. Gee, *Trans Faraday Soc.*, **42**, p. 236, p. 244, 1946
20. K. T. Gillen, J. Wise, M. van Oorschot, *Polym. Degrad. Stab.*, **51**, p. 3, 1996
21. N. Billingham, *J. Polym. Sci.; Polym. Symp.*, **57**, p. 287, 1976
22. L. Jirakova, J. Pospisil, *Europ. Polym. J.*, **9**, p. 71, 1973 & **10**, p. 975, 1974
23. A. Charlesby, *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, 1960
24. A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York – London, 1962
25. M. Dole, *Radiation Chemistry of Macromolecules*, Vol. II, Academic Press, New York and London, 1973
26. H. C. Biggin, *Irradiation Effects on Polymers*, Ed. D. W. Clegg, A. A. Collyer, Elsevier Applied Science, London and New York, 1991, Ch. 1
27. D. W. Clegg, A. A. Collyer (ed.), *Irradiation Effects on Polymers*, Elsevier Applied Science, London and New York, 1991
28. T. Kelen, *Polymer Degradation*, Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1983
29. G. W. Burton, *Arch. Biochem. Biophys.*, **221**, p. 281, 1983
30. G. Scott, *Polym. Stabilizat. And Degradat. Symp. 187-th Meet Amer. Chem. Soc., St. Louis, Mo., Apr. 9-12, 1984*, Washington, D.C., 1985
31. M. J. Husbands, G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **15**, p. 249, 1979
32. O. N. Grishina, *Khim. Tekhnol. pererab. nefți i gaza*, Kazan, 1981, p.24
33. K. Schwetlich, *Pure and Appl. Chem.*, **55**, p. 1629, 1983
34. C. Ruger, *Akta Polym.*, **37**, p. 435, 1986

35. A. W. Benbow, C. F. Cullis, H. S. Laver, *Polymer*, **19**, p. 824, 1978
36. C. Latocha, M. Uhniat, *Polym. Degrad. Stab.*, **35**, p. 115, 1992
37. T. Setnescu, R. Setnescu, S. Jipa, I. Mihalcea, *Polym. Degrad. Stab.*, **52**, p. 19, 1996
38. C. Latocha, M. Uhniat, *Polym. Degrad. Stab.*, **35**, p. 17, 1992
39. L. O. Spetsig, *Arhiv. Kem.*, **15**, p. 5, 1959
40. D. W. Moncroft (Shell Internationale Research Maatschappij, B. V.), *Patent R. F. G. 2802225 (1979)*, cf. *Chem. Abstr.*, **89**, 200224, 1978
41. A. J. Chiridos-Podron, *Polym. Degrad. Stab.*, **19**, p. 177, 1987
42. T. Seguchi, K. Arakawa, N. Hayakawa, N. Machi, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, p. 671, 1981
43. P. L. Horng, P. P. Klemchuk, *Plast. Engng.*, **4**, p. 35, 1984
44. R. L. Clough, K. T. Gillen, *Polym. Degrad. Stab.*, **30**, p. 309, 1990
45. E. Jaworska, I. Kaluska, G. Stryelczak-Burlinska, J. Michalik, *Radiat. Phys. Chem.*, **37 (2)**, p. 285, 1991 (*Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C*)
46. D. W. Allen, M. R. Clench, A. Crowson, D. A. Leathard, *Journ. Chromatogr.*, **11**, p. 1, 1992
47. T. Seguchi, K. Arakawa, N. Hayakawa, S. Machi, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, p. 671, 1981
48. O. Gal, L. Novakovic, V. Markovich, V. T. Stanett, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, p. 701, 1977
49. C. Andrei, I. Drăguțan, A. T. Balaban, *Fotostabilizarea poliolefinelor cu amine secundare împiedicate steric*, Editura Academiei, București, 1990
50. S. Jipa, T. Zaharescu, R. Setnescu, T. Setnescu, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, p. 101 (1997)

Director de proiect

Ing. Borbáth István