



S.C. ROSEAL[®] S.A.

Nicolae Bălcescu, nr.5/A, Odorheiu Secuiesc, jud.Harghita, 535600
Tel:0040-266-21998; -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 NR. 2/2009

CU TITLUL Realizare de model experimental de materiale polimeric termorezistent cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare supuse la iradiere. Metode de evaluare a comportarii materialul.

- € RST – raport științific și tehnic în extenso
- € PVAI – proces verbal de avizare internă
- € PVRLP – procese verbale de recepție a lucrărilor de la parteneri*

RAPORTULUI ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC (RST)

1. Raportul de cercetare în extenso

Cuprins

	Pagina
2.1. Obiectivele generale	7
2.2. Obiectivele etapei de execuție	7
2.3. Rezumatul fazei	7
2.4. Descrierea științifică și tehnică	8-9
2.5. CONCLUZII	10
2.6. Bibliografie	10-11

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 etansare (cum sunt inele "O") care sunt utilizate la realizarea etansărilor mecanice pentru gama largă de pompe ce lucrează în condiții de temperatură și iradiere cu aplicație directă în industria nucleară;
- valorificarea capacității de producție și de experimentale a materialelor polimerice la SC ROSEAL SA;

2.2. Obiectivele etapei de execuție

- elaborarea documentației privind metoda de evaluare a compatibilității materialului în condiții specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvetă pentru testări în vederea certificării la mediu;
- realizare model experimental de material polimeric termorezistent cu durata de viață ridicată pentru garnituri de etansare supuse la iradiere pe baza tehnologiei elaborate în prima fază;

2.3. Rezumatul fazei

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

S.C. ROSEAL S.A. are peste 28 de ani de experiență în domeniul etansărilor mecanice fiind cel mai mare producător de etansări mecanice din România. ROSEAL a fost primul producător de piese de schimb în domeniul etansărilor din România, care înregistrează 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 etansare (cum sunt inele "O") care sunt utilizate la realizarea etansărilor mecanice pentru gama largă de pompe ce lucrează în condiții de temperatură și iradiere cu aplicație directă în industria nucleară cu avantaje importante comparativ cu etansările mecanice cunoscute, realizând etansare durată de funcționare, fără intervenție, excepțional de lungă (pană ~ 5 ani).

Acest obiectiv se realizează prin asimilare în producție a rezultatelor cercetării obținute în unitatea de cercetare parteneră 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 etansare supuse la iradiere, elaborarea documentatiei privind metoda de evaluare a comportarii materialului in conditii specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvete pentru testari in vederea certificarii la mediu. Pe de alta parte INCDIE ICPE-CA ofera metoda si experimenteaza evaluarea modificarilor caracteristicilor structurale a materialului in prezenta si absenta iradierii. SC ROSEAL elaboreaza si realizeaza reteta si tehnologie de materiale polimerice termorezistente cu durata de viata ridicata supuse la iradiere, coopereaza la elaborarea documentatiei privind metoda de evaluare a comportarii materialului in conditii specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvete pentru testari in vederea calificarii la mediu. Pe de alta parte SC ROSEAL elaboreaza metode si experimenteaza evaluateaza modificarilor caracteristicilor functionale a model de materiale termorezistente cu durata de viata ridicata supuse la iradiere in prezenta si absenta iradierii.

Materialul polimeric termorezistent cu durata de viata ridicata supuse la iradiere vor fi utilizate la realizarea garnituri de etansare cu care se echipeaza sisteme de etansari mecanice de catre SC ROSEAL, care la randul lor vor echipa pompe in industria nuclearelectrica.

In cadrul *primei etape* a proiectului, s-a elaborat tehnologia pentru model experimental de materiale polimerice termorezistente cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare.

In cadrul acestei etape, *a doua etapa* a proiectului, se urmareste:

- elaborarea documentatiei privind metoda de evaluare a comportarii materialului in conditii specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvete pentru testari in vederea certificarii la mediu;
- realizarea model experimental de material polimeric termorezistent cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare supuse la iradiere pe baza tehnologiei elaborate in prima faza;

2.4. Descrierea stiintifica si tehnica

Procedura de lucru privind „Evaluarea incertitudinii de masurare a intensitatii de chemiluminescenta” PL01-52 descrie o procedura de evaluare a stării materialelor polimerice bazată pe măsurarea timpului de inducție a oxidării și a altor parametrii (viteza de oxidare, timpul de atingere a maximumului emisiei de chemiluminescență) prin măsurarea chemiluminescenței (CL) în regim izoterm la polietilenă și materiale polimerice pe bază de polietilenă utilizate în industria de cabluri sau a materialelor cu memoria formei. metoda este aplicabilă și pentru testarea efectului antioxidant al unor stabilizatori, precum și pentru diagnoza degradării, în scopul evaluării duratei de viață (și a duratei de viață rămase) a materialului.

Procedura de lucru privind „Efectuarea de iradiere la sursa de ^{137}Cs ” prezintă modul de lucru pentru executarea iradierii cu radiații ionizante în vederea caracterizării limitelor de utilizare în condiții de degradare.

Procedura de lucru privind „Calificarea la mediu a materialului „MAPOLITER”” descrie toți pașii necesari a fi urmăriți în timpul testării, configurația de testare, parametrii ce vor fi măsurati înainte, în timpul și după fiecare secvență de testare și evaluarea rezultatelor în vederea calificării la mediu a materialului „MAPOLETIR”. Calificarea la mediu al materialului „MAPOLETIR” care să demonstreze că Inelele „O” și Inelele de susținere confecționate din el sunt capabile să reziste 5 ani în funcționare normală la o temperatura de proces de 60°C și la doza integrată totală de 11 Mrad.

2.5. CONCLUZII

- SC ROSEAL SA are ca domeniu de activitate cercetarea, proiectarea si comercializarea pe piata din tara si din strainatate a etansarilor mecanice si magnetofluidice, ale pieselor specifice, a pieselor realizate din prelucrarea metalelor si materialelor nemetalice precum si prestari de servicii în domeniul etansarilor mecanice si magnetofluidice.
- In cadrul acestui proiect SC ROSEAL SA urmareste realizarea unor materiale polimerice termorezistente cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare (cum sunt inele "O") care sunt utilizate la realizarea etansarilor mecanice pentru gama larga de pompe ce lucreaza in conditii de temperatura si iradiere cu aplicatie directa in industria nucleara cu avantaje importante comparativ cu etansarile mecanice cunoscute, realizind etansare durata de functionare, fara interventie, exceptional de lunga (pana ~ 5 ani).
- Dezvoltarea tehnologiei realizare a garniturilor de etansare este strins legata de proprietatile functionale si structurale ale materialelor polimerice proiectate special pentru fiecare aplicatie.
- S-a realizarea de ICPE-CA un studiu de compozitie privind produse 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. In 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.
- Utilizind aceste date SC ROSEAL s-a elaborat reteta si tehnologie de pentru model experimentalde materialele polimerice termorezistente cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare supuse la iradiare;
- S-a elaborart documentatii privind metoda e evaluare a compartarii materialului in conditii specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvetwe pentru testari in vederea certificarii la mediu;
- S-a realizaret modele experimentale de materiale polimerice termorezistente cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare supuse la iradiere pe baza thnologiei elaborate in prima faza;

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. nefi 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. Cromatogr.*, **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)

Anexa 1.1 RST ICPE-CA si ROSEAL

Director de proiect

Ing. Borbath Istvan

Anexa 1.1. RST

ICPE-CA si ROSEAL

Activitatea II. 1.1 Elaborarea documentatiei privind metoda de evaluare a comportarii materialului in conditii specifice domeniului nuclear, stabilirea tipului de epruvete pentru testari in vederea certificarii la mediu

In cadrul activitatea II.1.1 s-a elaborat trei proceduri care asigura metode de evaluare a comportarii materialului in conditii specifice domeniului nuclear astfel:

PROCEDURA DE LUCRU NR. PL-01-52 privind "Evaluarea incertitudinii de masurare a intensitatii de chemiluminescenta", vezi anexat.

PROCEDURA DE LUCRU NR. PL-01-53 privind „Efectuarea de iradierii la sursa de ^{137}Cs ”, vezi anexat.

PROCEDURA DE LUCRU NR. PL-01-54 privind „ Calificarea la mediu a materialului “MAPOLITER””, vezi anexat.

PROCEDURA DE LUCRU
NR. PL-01-52

Evaluarea incertitudinii de masurare a intensitatii de
chemiluminescenta

EDIȚIA 1, REVIZIA 0

*Elaborat,
Ing. Borbath Istvan
Dr.chim Zaharescu Traian*

*Aprobat
Președintele Consiliului de Administrație
Borbáth István*

LISTA DE CONTROL

EDIȚIA 1, REVIZIA 0

*Elaborat,
Ing. Borbath Istvan
Dr.chim Zaharescu Traian*

*Aprobat
Președintele Consiliului de Administrație
Borbáth István*

LISTA DE DIFUZARE

Editia 1, revizia 0

1.SCOPUL

Această metodă descrie o procedură de evaluare a stării materialelor polimerice bazată pe măsurarea timpului de inducție a oxidării și a altor parametrii (viteza de oxidare, timpul de atingere a maximului emisiei de chemiluminescență) prin măsurarea chemiluminescenței (CL) în regim izoterm la polietilenă și materiale polimerice pe bază de polietilenă utilizate în industria de cabluri sau a materialelor cu memoria formei. metoda este aplicabilă și pentru testarea efectului antioxidant al unor stabilizatori, precum și pentru diagnoza degradării, în scopul evaluării duratei de viață (și a duratei de viață rămasă) a materialului.

2. DESCRIEREA SUCCINTĂ A METODEI

Chemiluminescența (CL) este emisia de lumină care însoțește desfășurarea unei reacții chimice (Fig. 1).

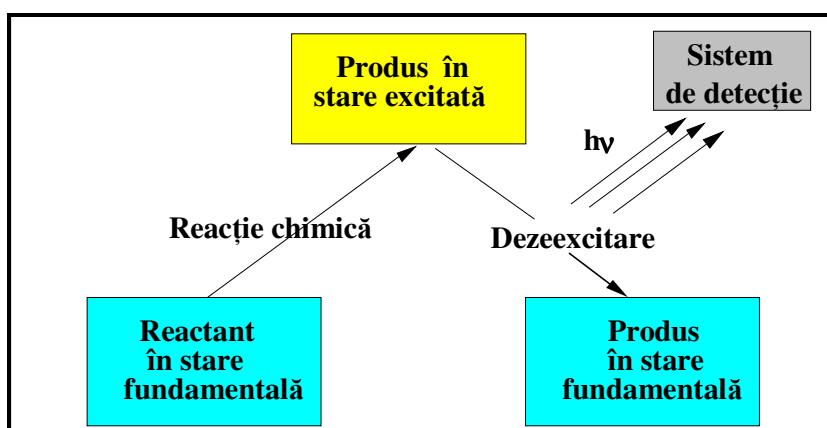


Fig. 1 – Reprezentarea schematică a unui proces prin care se generează CL

Materialul care se testează este încălzit cu o viteză constantă sub atmosferă inertă, până la atingerea temperaturii de măsură în regim izoterm prestabilite. În acel moment, se introduce un curent de oxigen sau de aer, menținându-se temperatura constantă până la sfârșitul experimentului, adică atunci când curba sigmoidală a dependenței $I=f(t)$, unde I =intensitatea de CL, iar t =timpul, intră pe porțiunea descendentă. Parametrii menționați se determină din datele înregistrate în timpul testului izoterm, anume timpul și intensitatea semnalului de CL.

În cazul modelelor CL 931M și OL 94 este posibilă încălzirea „în gol” a aparatului până la temperatura de testare și introducerea rapidă a probei. Scăderea temperaturii, la introducerea probei, este de câteva grade, datorită masei mici a probei, sistemul atingând apoi echilibrul termic (temperatura de testare) în mai puțin de un minut.

3. IMPORTANȚA ȘI UTILIZAREA

Timpul de inducție a oxidării este o măsură a nivelului (gradului) de stabilizare a materialului care se testează. Prin această metodă poate fi determinată prezența și concentrația antioxidantului sau influența unor factori de accelerare a oxidării, cum sunt ionii de cupru, sau diferite solicitări (radiații ionizante, câmpuri electrice, temperaturi ridicate etc.).

Se recomandă utilizarea testului în următoarele cazuri:

- controlul nivelului de stabilizare a materiilor prime la recepție;
- controlul final sau pe fluxul tehnologic în scopul verificării influenței fluctuațiilor liniei tehnologice asupra omogenității producției;
- controlul produselor finite;
- controlul materialelor expuse în diferite condiții de solicitare, în scopul evaluării duratei de viață;
- diagnoza degradării unui material expus în condiții de solicitare, în scopul evaluării duratei de viață rămase sau al metodei optime de reciclare.

4. APARATURA ȘI USTENSILE NECESARE PENTRU REALIZAREA TESTULUI

4.1. Echipamentul de măsurare a chemiluminescenței: este dotat cu un senzor de luminescență – tub fotomultiplicator- capabil să sesizeze nivele foarte joase de lumină, specifice oxidării polimerilor (Fig. 2), situat deasupra probei de polimer care este încălzită la o temperatură prestabilită, controlată cu ajutorul unui sistem de programare – control a temperaturii.

4.2. Înregistrarea datelor

4.2.1. Se efectuează cu ajutorul unui sistem de achiziție automată a datelor constând din interfață și un program de calcul adecvat.

4.2.2. O altă variantă este înregistrarea datelor de timp și semnal de luminescență pe un înregistrator X-Y, timpul fiind înregistrat pe axa X, iar semnalul de CL pe axa Y.

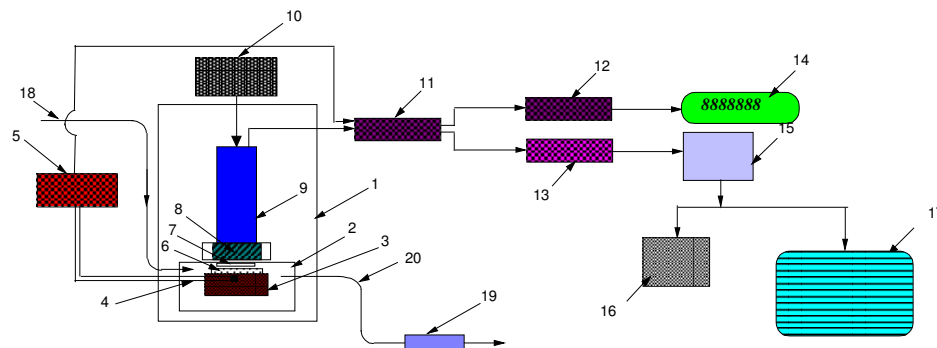


Fig. 2 – Schema de principiu a aparatelor de CL realizate la ICPE: 1 – cutie optic etanșă; 2-cuptor; 3- element de încălzire; 4-termocuplu; 5-unitate pentru controlul și reglarea temperaturii; 6-probă; 7- lentile optice; 8-obtu-rator; 9-tub fotomultiplicator; 10-sursă de înaltă tensiune; 11-amplificator;

12 – convertor analog-numeric; 13-inter-față; 14-afișaj date numerice; 15-computer; 16-imprimantă; 17-afișare date computer; 18-admisie gaze; 19-debit-metru gaze; 20-ieșire gaze

4.2.3. Pe panoul aparatului sunt indicate continuu nivelul de semnal de CL, timpul scurs de la începerea testului și temperatura. Aceste date pot fi notate periodic, la diferite intervale de timp și reprezentate grafic în coordonate timp – semnal de CL.

4.3. Măsurarea debitului de gaz și comutatorul de gaz

Gazul inert sau oxidant (oxigen, aer) se trimite din butelii de gaze comprimate sau dintr-un compresor de gaze, prin intermediul unui regulator de presiune și a unui flowmetru pentru controlul debitului. Este de preferat ca flowmetrul să fie plasat la ieșirea din celula de măsură a aparatului, pentru a avea certitudinea eluării continue a probei. În acest scop este recomandabil să se prevină ieșirea gazului din celulă prin alte orificii, cu excepția celui anume prevăzut pentru evacuare (Fig. 3).

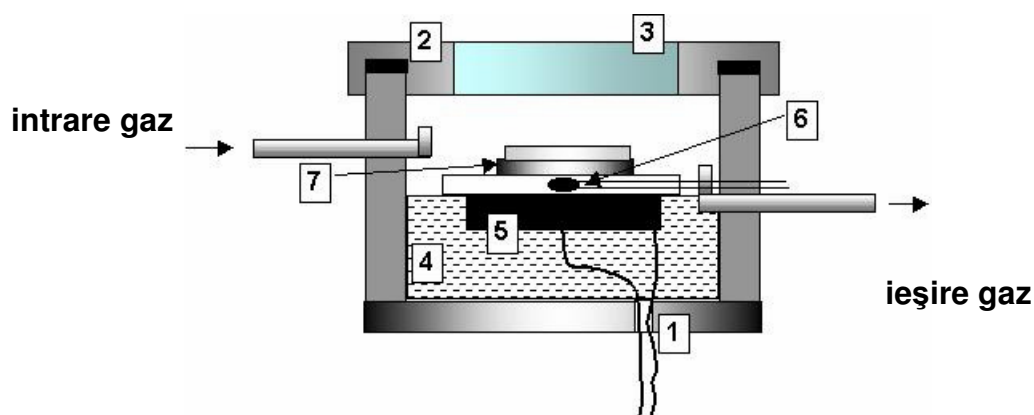


Fig. 3 – Schema celulei de măsură a aparatului de CL: 1-corp din oțel; 2 – capac din oțel; 3 – fereastră; 4 – material termoizolant; 5 – element de încălzire; 6 – termocuplu; suportul probei și proba,

4.4. Balanță analitică - capabilă să cântărească o probă de $30 \text{ mg} \pm 0,1 \text{ mg}$.

4.5. Suportul probei: În funcție de procedura aleasă, se pot utiliza suporturi sub formă de tăvițe cu diametrul de 9-16 mm, confecționate din folie aluminiu sau cupru oxidat, cu grosimea de cca. 100 μm . Tăvițele din aluminiu se utilizează atunci când nu se intenționează o accelerare suplimentară a oxidării, fiind cunoscut că aluminiul este inert la oxidarea polimerilor (polietilenei). Tăvițele din cupru oxidat se vor utiliza atunci când se dorește reducerea timpului de testare, fiind cunoscut că ionii Cu^{2+} catalizează oxidarea polietilenei.

4.6. Manevrarea probelor și a tăvițelor (cu sau fără probă) se va face cu o pensetă. Se poate utiliza în acest scop o pensă metalică de uz medical – cu lungimea de 10-15 cm, care a fost polizată la partea de prindere în scopul îndepărtării dinților.

5. MĂSURI DE PROTECȚIE ȘI SECURITATE NECESARE

5.1. Dacă se lucrează cu oxigen ca gaz oxidant, trebuie avut în vedere că acesta este un oxidant puternic, care accelerează viguros combustia. Prin urmare, trebuie evitat cu desăvârșire contactul cu uleiuri și grăsimi al echipamentelor care folosesc sau conțin oxigen. În acest scop este recomandat ca toate aceste suprafețe să fie păstrate cât mai curate.

5.2. Operarea aparatului de CL este simplă și nu pune probleme deosebite, dacă se vor respecta normele generale de lucru cu aparatele electrice de uz general (cu alimentare la rețea 220, 50Hz).

6. PREGĂTIREA PROBELOR

Procedura de pregătire a probelor diferă în funcție de forma fizică sub care se găsește materialul care trebuie testat, precum și în funcție de obiectivul testului.

6.1. Dacă testul urmărește diagnoza degradării unui material expus un anumit timp la solicitare în condiții simulate sau de exploatare, va trebui să se producă minimul de modificări aceluia material, de aceea probele se vor preleva și pregăti conform celor descrise mai jos:

6.1.1. De pe epruvetele sub formă de cablu, probele se pot preleva sub formă de bandă, cu un strung având sistem de avans automat, lucrându-se la turație mică pentru a putea identifica și separa dacă este nevoie, zonele situate la diferite adâncimi în interiorul izolației de cablu.

6.1.2. Se poate folosi de asemenea, un dispozitiv (shaping), care permite obținerea unor folii cu grosime controlabilă de pe întreaga lungime a unei epruvete de cablu.

6.1.3. La nevoie, se poate utiliza un bisturiu sau un cutter, care permit obținerea de probe sub formă de așchie, cu grosimea de 100-150 μm și lățime de 8-12 mm (Fig. 4), din care se confecționează proba propriu-zisă (cu dimensiuni de cca. 5x5 mm) prin îndepărtarea marginilor (Fig. 5) cu ajutorul lamei sau bisturiului.

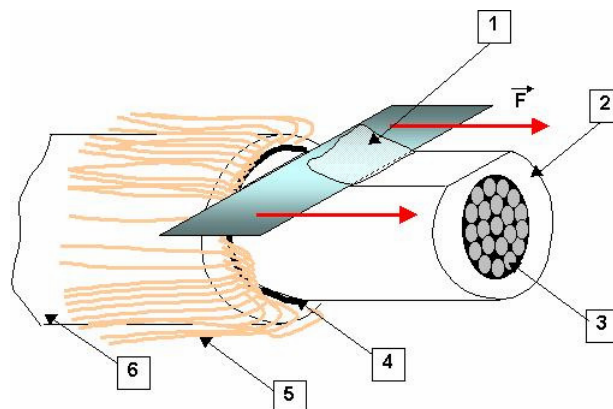


Fig. 4- Prelevarea de eșantioane de izolație de cablu cu ajutorul unei lame ascuțite: 1-eșantion și lamă;

2 – izolația cablului; 3 – miezul conductor; 4 – strat semiconductor și material absorbant; 5 – ecran;

6 – manta

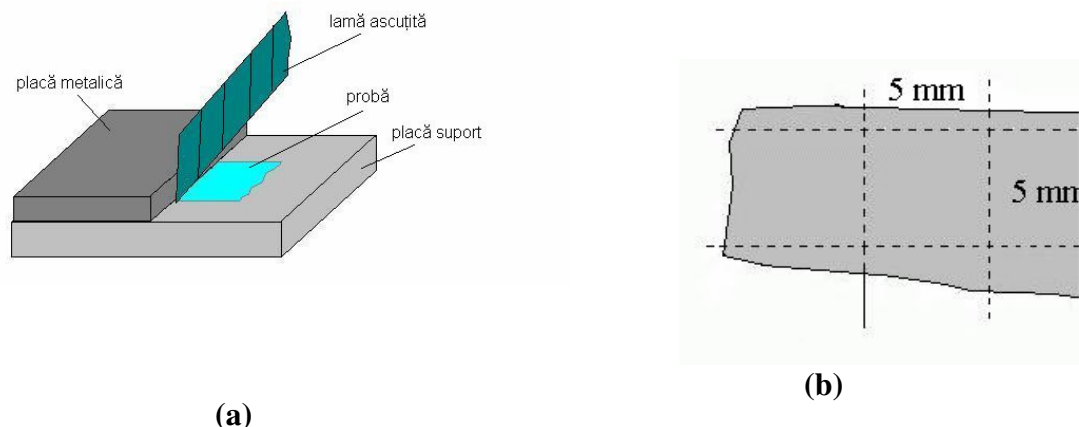


Fig. 5 – Tăierea unui eșantion prelevat cu o lamă ascuțită (a) și direcții de tăiere (b)

6.2. Dacă se are în vedere testarea eficacității unui sistem de stabilizare sau testarea unui anumit sort de material polimeric, procedura aleasă poate prevedea un anumit șir de transformări (în care se va avea totuși grijă ca starea materialului să nu se modifice decât în mică măsură). În continuare, se descriu, ca exemplu, două proceduri de pregătire a probelor pentru teste de calitate a materiei prime și a aditivilor.

6.2.1. Pregătirea probelor din peleți în vederea testării calității materialului polimeric

Procedura are în vedere omogenizarea materialului, plecând de la ipoteza că între peleți pot exista diferențe semnificative de stabilitate (de aditivare cu antioxidant) și că aceste diferențe sunt cumulate în procesul de prelucrare prin extrudare.

În acest scop se poate folosi un reometru cu torsiune echipat cu corp de amestecare, recomandându-se următoarea procedură:

6.2.1.1. Se pornește încălzirea și se stabilizează capul de amestecare la temperatura necesară următoarelor temperaturi ale camerei:

- polipropilenă : 165°C;
- polietilenă de joasă densitate (LDPE) : 115°C;
- polietilenă de medie densitate (MDPE) : 130°C;
- polietilenă de înaltă densitate (HDPE) : 135°C.

6.2.1.2. Pentru controlul modificărilor de temperatură ale camerei se recomandă folosirea unui înregistrator de temperatură. Temperaturile maxime admise sunt :

- polipropilenă : 185°C;
- LDPE : 115°C;

- MDPE : 130°C;

- HDPE : 135°C.

6.2.1.3. Se cântăresc 30 peleți.

6.2.1.4. Se fixează viteza de rotație la 30 rot/min.

6.2.1.5. Se pornește purjarea azotului cu 200 ml/min.

6.2.1.6. Se adaugă peleții în cameră; timpul de umplere este recomandabil să fie mai mic de 1 min.

6.2.1.7. După terminarea adăugării peleților se amestecă 6 min.

6.2.1.8. Se oprește amestecarea și se deschide operativ camera. Se prelevează 0,3-0,4 material amestecat și se răcește brusc până la temperatura camerei cu apă distilată. Materialul rămas în cameră se descarcă, în principiu acesta nemaifiind util.

6.2.1.9. Proba amestecată de la pct.6.2.1.8. se așează între 2 folii subțiri de material demulant (PET sau teflon) pentru asigurarea grosimii necesare folosind un distanțier de 0,1-0,25 mm. Se presează (150 kgf/cm²) la 160°C, timp de 3 minute. Răcirea se efectuează sub presiune până la temperatura ambiantă. Se obține un film cu grosimea determinată de grosimea distanțierului și cu suprafața egală cu suprafața liberă a acestuia. Este recomandabil să se asigure o încălzire și o răcire cât mai rapidă a probei (pentru răcire se poate folosi un circuit de răcire cu apă al plăcilor preseii) în scopul evitării solicitărilor termooxidative îndelungate. În același scop, este recomandabil să se folosească o matriță de cu vid.

6.3. Sensibilitatea aparatului permite și efectuarea de teste pe probe prelevate direct din granulă, prin tăierea acestora cu o lamă sau cu un cutter. Probele au grosimea de 0,1-0,15 mm și dimensiuni egale cu secțiunea peletului; masa acestora este de 2-4 mg.

6.4. Probe bazate pe materiale de proveniență comercială pentru testarea eficacității unor stabilizatori.

6.4.1. Atunci când se testează eficacitatea unui anumit stabilizator, acesta se va dispersa într-un polimer ales ca etalon pentru astfel de teste. Este de preferat ca acest polimer să nu conțină antioxidant, în acest scop, urmând a fi preluat dintr-o zonă în care însă nu s-a realizat aditivarea instalației de sinteză a polimerului. De foarte multe ori, acest lucru nu este posibil, astfel că este necesară purificarea unui material de proveniență comercială. În acest scop, se efectuează dizolvarea în o-xilen la cald și precipitare cu etanol, urmată de filtrare, conform schemei operaționale prezentate în Fig. 6.

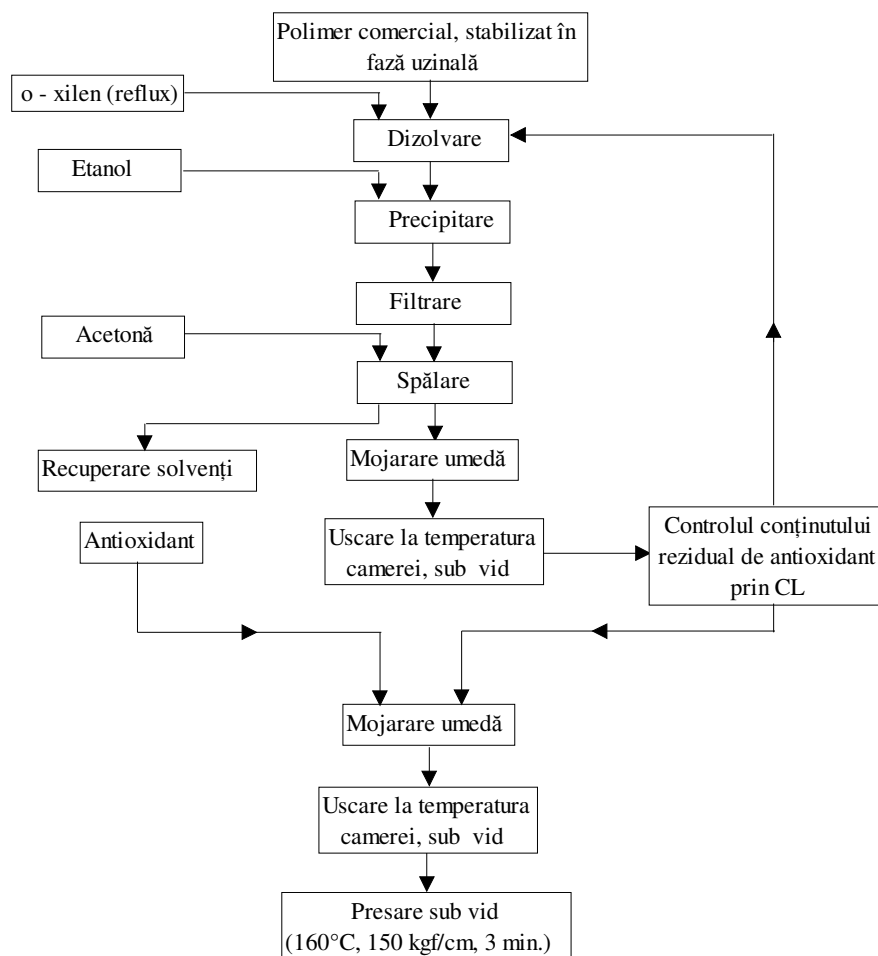


Fig. 6 - Schema operațională de purificare și pregătire a probelor pentru evaluarea eficacității antioxidantilor

6.4.2. Purificarea se efectuează în scopul prevenirii interferenței între antioxidanții preexistenți în polimer și cei supuși testării.

6.4.3. Materialul aflat inițial sub formă de pelete se transformă într-o pudră albă, fină care poate fi amestecată cu stabilizatorul (Fig. 6).

6.4.4. Controlul gradului de eliminare a stabilizatorilor se poate face prin diferite metode, dar ținând seama de sensibilitatea mare a CL la evidențierea efectului stabilizator al celor mai diferiți stabilizatori; se recomandă folosirea acestei metode și determinarea timpului de inducție a oxidării (conform procedurii descrise mai jos). Efectul purificării asupra stabilității PE este ilustrat în Fig. 7.

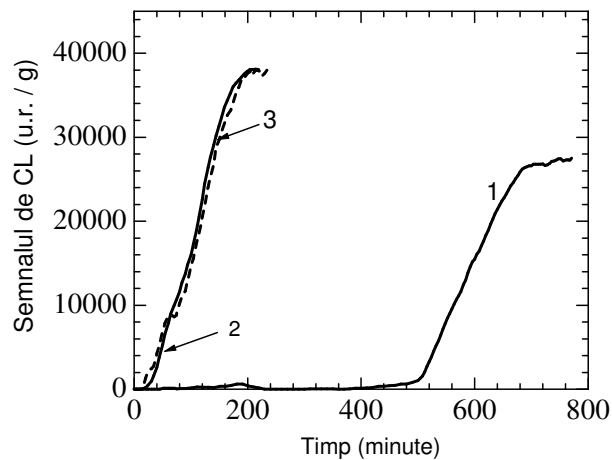


Fig. 7 – Efectul purificărilor repetate asupra stabilității la termooxidare a PE: 1 - inițial, nepurificat; 2 - după primul tratament de dizolvare-recristalizare; 3 - după două tratamente

6.4.5. Probele purificate cf. 6.4.2.-6.4.4. se vor păstra la temperatură joasă și ferite de lumină (frigider, congelator), deoarece polimerul este practic nestabilizat.

6.4.6. După atingerea unui nivel suficient de mic al stabilității materialului purificat (de exemplu o valoare a timpului de inducție a oxidării ≤ 8 minute – 1-2 tratamente) este recomandabil să nu se mai încerce purificarea în continuare, deoarece este posibilă degradarea materialului polimeric prin solicitare termică și oxidativă.

6.4.7. În cazul preparării filmelor din soluție de material polimeric este recomandabil ca filmul să fie generat chiar în celula (tăvița) probei, pentru asigurarea unei grosimi constante a filmului obținut urmând a se folosi un același volum de soluție polimerică pentru un set dat de probe de testat. Grosimea stratului rezultat se poate determina cu ajutorul unui micrometru comparator. În acest mod pot fi preparate pelicule ale unor polimeri solubili în solvenți volatili, cum sunt cauciucul natural, poliizoprenul de sinteză, polibutadiena, copolimerii etilen-propilenici ș.a. folosind soluții ($c \approx 2\%$) în cloroform.

6.4.8. Din materialele sub formă de cablu sau din alte repere masive (cu grosime mai mare de 1 mm) se pot obține probe și prin răzuire. Acestea au de obicei, o uniformitate dimensională mai mare decât cele obținute prin tăiere, dar trebuie evitată încălzirea materialului ca urmare a aplicării unor procedee prea energice (polizare, răzuire mecanică cu dispozitiv de mare turație etc.)

6.4.9. Probele sub formă de film obținute prin extrudare pot avea tensiuni mecanice (pe direcție longitudinală sau transversală față de direcția de extrudare). La încălzire, în cursul măsurătorii, acestea vor determina modificarea dimensiunilor probelor, putând apare contracții puternice care au ca efect creșterea grosimii și prin aceasta aplatizarea curbei de CL și creșterea timpului de inducție a oxidării,

datorită gradientului de temperatură între partea de jos a probei (aflată în contact cu elementul de încălzire) și partea superioară (în contact cu atmosfera oxidantă). Acest neajuns se poate corecta prin folosirea unor probe cu dimensiuni mici pe direcția de contracție (0,5-1 mm) sau de preferat, prin preîncălzirea eșantioanelor sub azot, până la o temperatură cu 5-10°C mai mare decât temperatura de înmuiere a polimerului. Pentru a se preveni lipirea, probele se vor așeza pe o suprafață demulantă din teflon.

Materialele înalt reticulate cum sunt cele de izolații de cabluri nu prezintă fenomene de contracție indiferent de tehnologia de extrudare sau de reticulare.

Tuburile termocontractabile au prin natura lor memorie naturală, astfel că este de preferat ca acestea să fie măsurate în stare contractată, după pre-tratament termic în azot.

7. PROCEDURA

7.1. Calibrarea aparatului

7.1.1. Calibrarea semnalului de luminescență nu este necesară pentru nici una dintre procedurile descrise mai jos, deoarece acestea se bazează numai pe măsurători de timp. O astfel de calibrare este însă necesară atunci când valoarea intensității de CL este folosită pentru evaluări cantitative, cum este cazul corelării semnalului de CL cu conținutul de hidroperoxid.

7.1.2. Calibrarea temperaturii se execută prin măsurarea temperaturii pe suprafața elementului de încălzire aflat în contact cu proba, cu un termometru de contact. În acest scop, se procedează astfel:

7.1.2.1. Se asigură posibilitatea accesului la elementul de încălzire în timpul funcționării aparatului (ceea ce implică scoaterea tubului fotomultiplicator la modelele CL931M și OL 94).

7.1.2.2. Se reglează temperatura la o anumită valoare T_1 din programatorul de temperaturi al aparatului (spre exemplu T_1 se poate alege $T_1 = T_{\text{lucru}} - 10^\circ$, unde T_{lucru} = temperatura de testare cea mai frecvent folosită).

7.1.2.3. După 10 min se citește valoarea T'_1 indicată de termometrul aparatului și valoarea T''_1 indicată de termometrul de contact.

7.1.2.4. Se așteaptă 5 minute și se repetă determinarea T_1 cu un set de 3 determinări diferite (la intervale de câte 5 minute) se calculează valorile medii T'_1 și T''_1 . Dacă între acestea există o diferență mai mare de $\pm 1^\circ\text{C}$ se corectează abaterea din potențiometrul termometrului electronic al aparatului.

7.1.2.5. Se repetă procedura pentru $T_2 = T_{\text{lucru}}$ și $T_3 = T_{\text{lucru}} + 10^\circ\text{C}$.

7.1.3. Termometrul de contact utilizat pentru etalonare trebuie să fie verificat și să corespundă din punct de vedere metrologic.

7.1.4. Dacă prin procedura conform pct. 7.1.2.1. – 7.1.2.5. nu se poate efectua etalonarea, se verifică din punct de vedere tehnic starea cuptorului, iar după remedierea eventualelor defecțiuni se repetă procedura de calibrare.

7.1.5. Deoarece cinetica oxidării materialelor polimerice este decisiv influențată de temperatură, cunoașterea cât mai exactă a temperaturii la care a fost efectuată testarea este absolut necesară pentru a asigura un nivel corespunzător de precizie al evaluărilor.

7.1.6. Test calitativ de verificare a calibrării temperaturii:

7.1.6.1. Deoarece procedura de calibrare a temperaturii este destul de laborioasă și nu poate fi efectuată mai des de 1 dată la 3 luni, se recomandă efectuarea unor teste calitative care pot demonstra rapid funcționarea corectă a aparatului. În acest scop, se poate măsura CL izoterm pe o probă de polimer de bază (purificat) sau o probă de polimer de bază stabilizat cu un aditiv în concentrație mică sau cu un aditiv mai puțin eficient (TOPANOL OC) astfel ca durata testului să fie rezonabil de mică.

7.1.6.2. Curbele de CL ale probelor de la pct. 7.1.6.1. se vor înregistra săptămânal, de fiecare dată în aceleași condiții, pe fiecare înregistrare menționându-se data înregistrării. De preferință este bine să se execute câte 2 determinări de acest fel și să se ia în considerare valorile medii ale timpului de inducție a oxidării (t_i) și timpul de atingere a maximumului de CL (t_{max}). Dacă se constată o abatere a acestor valori cu mai mult de 10 % față de media determinărilor precedente, se efectuează un nou set de 2 înregistrări, iar dacă diferențele persistă, se execută verificarea corectitudinii realizării testului; verificarea și etalonarea temperaturii sau verificarea tehnică și remedierea sistemului de încălzire.

7.1.7. Experiența de până acum a demonstrat o bună fiabilitate a sistemului de încălzire al aparatelor CL 931 Md și OL 94. Pentru creșterea siguranței în exploatare este recomandabil ca să se schimbe periodic elementul de încălzire, spre exemplu după 2 ani de folosire zilnică timp de 8-10 ore/5 zile/săptămână.

7.1.8. După înlocuirea elementului de încălzire se execută obligatoriu calibrarea indicațiilor de temperatură.

7.1.9. Dacă în cursul testelor calitative descrise la pct. 7.1.6. se constată o scădere bruscă sau o tendință de scădere a semnalului, se verifică starea tubului fotomultiplicator și a sistemului de amplificare și prelucrare electronică a semnalului

7.2. Întreținerea sistemului optic

7.2.1. Uneori este posibil ca scăderea lentă în timp a semnalului să se datoreze depunerii unei pelicule de praf sau reziduu de descompunere la cald a polimerului, pe suprafețele sistemului optic de ghidaj al semnalului de CL. Din acest motiv se recomandă ca acesta să se șteargă periodic (la 1-2 ani) în regimul de exploatare descris la 7.1.7 sau mai des, în funcție de regimul de lucru, natura și compoziția probelor sau a mediului în care lucrează aparatul. În acest scop, se contactează furnizorul aparatului sau unitatea care asigură întreținerea. Deoarece această procedură necesită scoaterea tubului fotomultiplicator, se va efectua și calibrarea de temperatură și, după caz, înlocuirea elementului de încălzire.

7.2.2. Fereastra celulei de măsură se va curăța, de preferință, după fiecare măsurătoare, cu o bucățică de vată sau cu o cârpă moale îmbibată cu alcool etilic.

7.3. Pregătirea aparatului

7.3.1. Se pornește aparatul din întrerupătorul general și se apasă butonul “I/O” care acționează pornirea cronometrului și a sistemului de numărare a semnalului de CL.

7.3.2. În funcție de varianta de aducere a probei la temperatura de testare, se disting două cazuri ale procedurii:

7.3.2.1. Încălzirea sub atmosferă inertă până la temperatura de testare

a) Se deschid robinetii pentru azot și oxigen și se reglează presiunea de lucru (140 kPa) pentru ambele gaze. Se așează robinetul selectorului pe poziția azot și se reglează debitul la $50 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{min}$, folosind un flowmetru (debitmetru de gaz).

b) Se pregătește tăvița din Al sau Cu în care se plasează proba de măsurat. În vederea evitării influenței unor impurități de natură organică care pot ajunge pe suprafața tăviței (în special la obținerea acesteia prin ștanțare), aceasta se expune unui tratament de degresare, care poate consta în clătire energetică cu alcool sau acetonă sau recomandabil trecerea repetată prin flacăra oxidantă a unui bec de gaz sau a unei spirtiere. Tăvițele degresate se mănuiesc folosind o pensetă, trebuind evitat cu desăvârșire contactul cu pielea sau cu orice altă sursă de impurificare (în special cu materiale organice oxidabile).

c) Între proba de material polimeric și tăvița trebuie asigurat un contact cât mai bun, din acest motiv probele de dimensiuni mai mari de 5x5 mm se vor tăia la această dimensiune. Dacă nici în acest caz nu se asigură un contact mulțumitor, proba se va tăia în fragmente mai mici, care se vor așeza în contact lateral (Fig. 8), deoarece s-a observat că probele izolate pot avea uneori cinetici de oxidare ușor diferite (Fig. 9). Efecte similare celor prezentate în Fig. 9 se pot observa și atunci când o proba sub formă de film este neomogenă, spre exemplu dacă prezintă grosime sensibil diferită în diferite puncte ale sale.

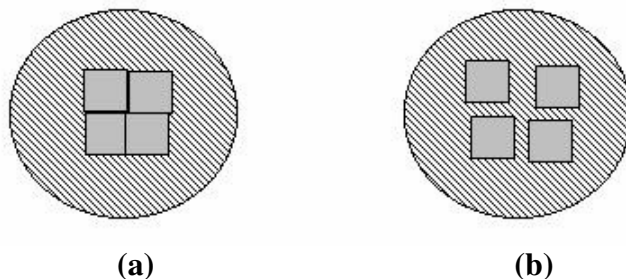


Fig. 8 – Așezarea unui grup de probe rezultate prin divizarea unei probe de dimensiuni mai mari: (a) așezare în contact lateral (recomandabilă); (b) probe izolate (nerecomandabil)

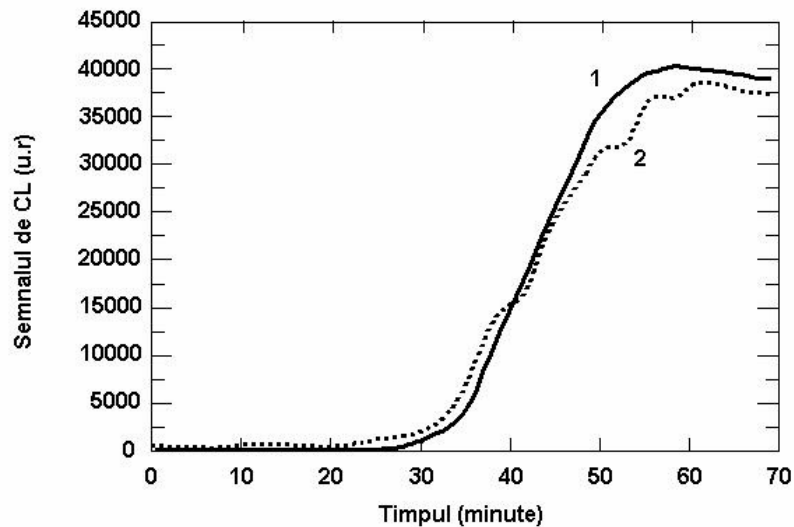


Fig. 9 – Curbele de CL ale unor probe de polipropilenă rezultate prin divizarea unui eșantion mai mare: așezare în contact lateral (a); așezare izolată (b). Se observă că în ce de al doilea caz, curba prezintă mai multe maxime relative corespunzătoare oxidării independente a probelor

d) Probele sub formă de pudră sau material răzuit nu pun probleme de contact dacă temperatura de testare este suficient de ridicată față de temperatura de topire a polimerului, fiind posibilă curgerea acestuia. (În acest caz este suficient să se compacteze prin apăsare ușoară stratul de material polimeric înainte de a fi introdus în celula aparatului de măsură).

e) Probele din material reticulat, îndeosebi înalt reticulat au o capacitate de curgere slabă, de aceea se recomandă folosirea probelor sub formă de film.

f) Se așează tăvița cu proba în lăcașul probei al aparatului și se fixează, elementele de etanșare ale celulei de măsură.

g) Se asigură purjarea cu azot a celulei de măsură timp de 5 minute verificând și reglând debitul (la $50 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{min}$).

h) Se programează viteza de încălzire, recomandabil fiind între 4 și $20^\circ\text{C}/\text{min}$. O valoare mică a vitezei de încălzire, spre exemplu $4^\circ\text{C}/\text{min}$ este recomandată atunci când din curba de CL în atmosferă inertă se fac evaluări privind conținutul de hidroperoxizi al probei. Într-un asemenea caz, este necesară calibrarea intensității semnalului de CL.

i) După atingerea temperaturii programate aparatele CL 931 M și OL 94 își continuă automat funcționarea în regim izoterm de încălzire. Se așteaptă 5 minute pentru stabilizarea temperaturii și se comută apoi pe oxigen. Se notează momentul comutării ca fiind timpul zero al experimentului.

j) La aparatele CL 931 M și OL 94 este posibilă resetarea cronometrului de pe panou, marcându-se astfel momentul de zero. De asemenea, la sistemele cu achiziție automată a datelor este

recomandabil să se pornească (sau să se repornească) achiziția de date în momentul comutării gazului, creându-se un fișier de date nou.

k) Experimentul izoterm se continuă până la obținerea integrală a curbei de oxidare izotermă (Fig. 10) fiind recomandată continuarea testului timp de 15-30 minute după atingerea maximului intensității de CL (I_{\max} , Fig. 10) și intrarea pe porțiunea descendentă. Se închide obturatorul și se efectuează 5-10 achiziții în vederea determinării fondului.

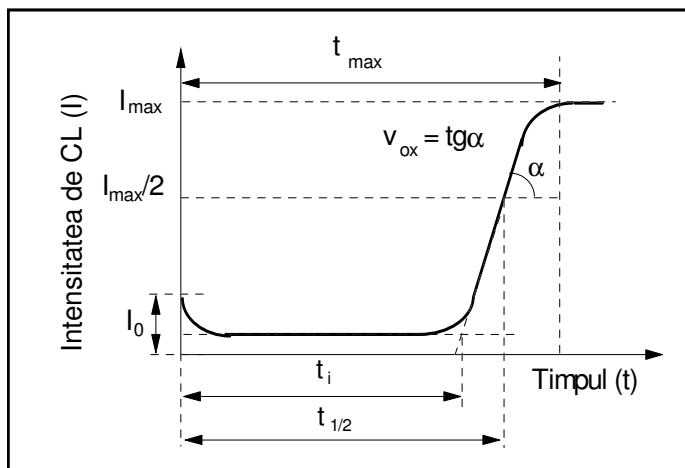


Fig. 10 – Curba tipică de CL și parametri de CL care caracterizează oxidarea

l) La terminarea experimentului se întrerupe încălzirea, alimentarea tubului cu înaltă tensiune și circulația oxigenului, iar celula de măsură se purjează cu azot timp de 5 minute.

m) Se întrerupe achiziția de date și se salvează fișierul achiziționat.

n) Se deschide celula de măsură a aparatului, se desfac elementele de etanșare și se extrage proba, lăsând elementul de încălzire să se răcească liber sau forțat – sub curentul de aer produs de un foen sau prin transferul căldurii la o piesă masivă de cupru sau de bronz care se așează peste elementul de încălzire.

7.3.2.2. Încălzirea rapidă, prin plasarea probei în cuptorul încălzit

Această variantă se poate practica atunci când gazul oxidant folosit este aerul și reprezintă modalitatea obișnuită de operare la aparatele CL 931 M și OL 94.

a) Se deschide robinetul de aer, se realizează presiunea de lucru (dacă se folosește un compresor, aceasta poate fi 2-4 atm) și reglează debitul de aer la 50-200 cm³/min folosind un flowmetru (debitmetru de aer). (O dată ales și fixat un anumit set de condiții acesta se va păstra constant pentru un anumit program de teste!). Se închide ușa celulei de măsură (la aparatul OL 94) sau sertarul cu celula de măsură (la aparatul CL 931 M) și se pornește aparatul din comutatorul I/O.

b) Se pregătește o tăviță pentru așezarea probei supuse testării, conform pct. 7.3.2.1. b luând în considerare recomandările de la pct. 7.3.2.1. c, d și e. Tăvițele cu probe pregătite pentru test se așează în cutii Petri sau similare, la adăpost de lumină directă și temperaturi ridicate.

c) Se programează temperatura de testare și se pornește încălzirea. Din comutatorul "T°C" aflat pe panoul frontal al aparatului OL 94, respectiv din comutatorul negru aflat pe panoul din spate al aparatului CL 931 M.

d) Se pornește sistemul de achiziție de date prin cuplarea interfeței și rularea programului *CLUNIV*. Se aleg parametrii de lucru, respectiv denumirea fișierului, intervalul de măsură (1 minut sau multiplii de 1 minut), masa probei și se notează aceste date în caietul de lucru împreună cu felul probei. Pentru utilizarea programului *CLUNIV* se folosesc indicațiile afișate permanent pe ecranul monitorului. Sistemul de achiziție - interfață și program - realizat în cadrul ICPE, permite preluarea automată a datelor de timp, semnal și temperatură ale aparatului OL 94 și a datelor de timp și semnal de la aparatul CL-931M.

e) După ce aparatul a intrat în regimul normal de funcționare (cca. 1 oră de la pornire), se introduce tăvița cu proba procedându-se astfel:

- se așteaptă ca să se realizeze o achiziție de date la un anumit moment de timp, după care, se resetează imediat cronometrul aparatului din *push-butonul* aflat pe panoul frontal al aparatului;

- se așteaptă cca. 35s (măsurate cu cronometrul aparatului la CL 931M sau cu un cronometru independent la OL 94), după care, asigurând ca obturatorul se află pe poziția "*închis*" (conform indicațiilor de pe panoul aparatului) se deschide ușa (la ap. OL 94) sau sertarul (la CL 931M) camerei de măsură, plasând operativ tăvița cu proba pe elementul de încălzire (tăvița cu probă se manevrează cu penseta!);

- se închide cât mai repede camera incintei de măsură, în acest moment elementul de încălzire începând să lucreze, temperatura probei ajunge în cca. 20 s la temperatura de testare programată inițial;

- imediat ce s-a închis celula de măsură, se resetează cronometrul aparatului și se așteaptă afișarea pe display-ul computerului a valorii semnalului de CL; se notează această valoare alături de datele de identificare a probei, în caietul de lucru; din acest moment, aparatul funcționează automat, fiind necesară doar verificarea periodică a formei curbei ce se obține prin reprezentarea grafică a datelor achiziționate; în acest scop, se întrerupe achiziția de date prin acționarea comenzii adecvate¹, se salvează fișierul, iar apoi se acționează comanda de reprezentare grafică; revenirea în programul

¹ Așa cum s-a mai menționat, sistemul existent în Laboratorul de Material Procesate prin Iradiere și Fenomene de Luminescență de la ICPE-CA, permite achiziția independentă sau simultană a datelor de la cele două aparate OL94 și CL931M. Prin urmare, acestor aparate le-au fost atribuite coduri 1 respectiv 2), acestora corespunzându-le comenzi diferite pentru pornirea achiziției, salvarea, reprezentarea grafică și tipărirea datelor. Un cod similar și comenzi adecvate (de start și oprire) sunt utilizate și pentru situația utilizării simultane a celor două aparate.

principal se face prin acționarea tastei "*Enter*", iar reluarea achiziției prin acționarea comenzii de *start măsurare* corespunzătoare;

- după ce intensitatea de CL a atins valoarea maximă (I_{max}), se continuă măsurarea încă 15-30 minute, după care se închide obturatorul și se efectuează 5-10 achiziții de fond;

- se salvează datele achiziționate, conform indicațiilor programului afișate pe display;

- se oprește alimentarea sistemului de încălzire și se deschide celula de măsură, extrăgând cu ajutorul pensetei tăvița cu probă;

- se răcește elementul de încălzire conform celor descrise la pct. 7.3.2.1.n

7.4. Achiziția datelor se poate face și cu un înregistrator X-Y sau chiar prin înscrierea directă, de către un operator, a datelor de timp și semnal afișate pe panoul aparatului.

8. PRELUCRAREA ȘI INTERPRETAREA REZULTATELOR

8.1. Graficele obținute de la un înregistrator X-Y pot fi utilizate direct în calcule dacă permit identificarea momentului de început al testului și durata acestuia. Astfel de grafice pot fi *digitizate* prin diferite procedee, cum este, spre exemplu, scanarea imaginii și digitizarea acesteia cu programul "*Marisoft*". Datele obținute pot fi apoi reprezentate grafic folosind aplicația *Microsoft - Excell*, *Origin*, *SMA4Win* etc. În acest mod pot fi suprapuse, dacă este nevoie, înregistrări diferite.

8.2. Datele înregistrate în regim automat se introduc într-un convertor de date, capabil să transforme fișierul într-un fișier de tip *txt*, *xls*, *dat* etc.

8.2.1. Dacă nu se dispune de un convertor de date, se poate tipări graficul direct din programul *CLUNIV*, lansând din nou programul ("*univ.exe*") și înscriind numele fișierului care se dorește a fi reprezentat la locul corespunzător aparatului pe care s-a făcut înregistrarea; acționând apoi comenzile "*reprezentare grafică fișier n*" și "*tipărire grafic*", se obține graficul *semnal CL = f(t)*. Prin natura programului, pe graficul obținut nu sunt indicate unitățile de măsură. Acestea pot fi însă deduse cu ușurință, dacă se cunoaște durata experimentului și o anumită valoare a intensității de CL (de obicei se alege valoarea maximă din șirul de date achiziționate). Cu acestea, se determină respectiv numărul de *minute/mm* și de *unit. relative/mm*.

8.2.2. Datele achiziționate cu programul *CLUNIV* pot fi trecute pe suport de hârtie folosind comanda "*tipărire fișier n*", unde *n* este codul alocat aparatului pe care s-a făcut măsurarea. Aceste date se introduc de către un operator în programul *Microsoft-Excell*, realizându-se un tabel având rubricile indicate în Fig. 11).

8.2.2.1. a) Fondul (determinat de *curentul de întuneric* al tubului fotomultiplicator) se determină ca medie a ultimelor 5-10 achiziții efectuate după închiderea obturatorului în varianta

încălzirii în atmosferă inertă sau ca medie a 5-10 achiziții efectuate înainte de introducerea probei și a 5-10 achiziții după închiderea obturatorului la încheierea măsurării, în varianta de încălzire rapidă a probei.

b) Sistemul automat de achiziție a datelor *CLUNIV* și construcția aparatului OL 94 (dotat cu obturator comandat printr-un electromagnet) permit achiziționarea fondului la fiecare citire a semnalului.

c) Dacă înregistrarea curbei se face grafic, cu un înregistrator X-Y, fondul se determină prin prelungirea liniei obținute la încheierea măsurării (în varianta încălzirii în atmosferă inertă) sau prin unirea liniei de dinaintea introducerii probei cu cea înregistrată după închiderea obturatorului (în varianta încălzirii rapide a probei).

d) Dacă înregistrarea datelor se face de către un operator, atunci este posibilă înscrierea valorilor fondului la fiecare citire a semnalului sau la anumite intervale de timp, în acest caz, valoarea fondului fiind luată ca medie între citirile la cele două momente de timp.

8.2.3. Se reprezintă grafic, într-una din aplicațiile Windows menționate mai sus, sau în altă aplicație adecvată, coloana IV în funcție de coloana I (Fig. 11). Unitățile scalelor Ox și Oy se aleg de preferință astfel încât capetele axelor să conțină o diviziune, ceea ce va permite evaluarea mai precisă a parametrilor (minute/mm) și respectiv [(u.r/g)/mm].

Timp (minute)	Semnal (u.r.)	Fond (u.r.)	CL specifică (semnal-fond)/masa probei (u.r./g)
(I)	(II)	(III)	(IV)

Fig. 11 - Macheta tabelului de prezentare și prelucrare a datelor unui test de CL

8.2.4. Graficul obținut se tipărește pe hârtie și se identifică parametrii cinetici ai oxidării, ținând seama de indicațiile din Fig. 10:

8.2.4.1. *Timpul de inducție a oxidării (t_i):* se prelungește porțiunea orizontală de la începutul testului și porțiunea ascendentă de urmează acesteia; în punctul de intersecție, se construiește o paralelă la axa Oy; valoarea timpului obținută în punctul de intersecție al acestei paralele cu axa Ox este t_i .

8.2.4.2. *Intensitatea maximă de CL (I_{max}):* se construiește o paralelă la axa Ox care să treacă prin punctul de maxim al intensității de CL; în punctul de intersecție cu axa Oy, se determină valoarea I_{max} , determinând lungimea segmentului (în mm) și numărul de u.r/g-mm.

8.2.4.3. *Timpul de atingere a maximului intensității de CL (t_{max})* se determină construind o paralelă la axa Oy care să treacă prin punctul de maxim al emisiei de CL. Intersecția acestei paralele cu axa Ox dă valoarea t_{max} .

8.2.4.4. *Timpul de atingere a jumătate din maximul emisiei de CL ($t_{1/2}$)*: se construiește o paralelă la Ox care să conțină porțiunea constantă inițială a curbei de CL, până la intersecția acesteia cu axa Oy. Segmentul cuprins între această intersecție și paralela la Ox prin I_{max} se împarte în două părți egale, marcându-se punctul de diviziune respectiv. Prin acest punct se construiește o paralelă la axa Ox până la intersecția cu porțiunea ascendentă a curbei de CL, marcându-se punctul de intersecție cu A. Se construiește prin punctul A o paralelă la axa Oy, care intersectează axa Ox într-un punct ce corespunde lui $t_{1/2}$.

8.2.4.5. *Viteza de oxidare (v_{ox})*: se determină ca pantă a tangentei unghiului α ce are ca laturi.

- dreapta construită prin punctul A ce conține segmentul cvasi-liniar al porțiunii crescătoare ascendente a curbei de CL² ;

- o dreaptă paralelă la axa Ox convenabil construită.

8.2.4.6. *Intensitatea inițială de CL (I_0)*: se determină numai în cazul variantei de lucru cu încălzire rapidă a probei. Reprezintă lungimea segmentului obținut prin construirea unei paralele la axa Ox, care trece prin punctul de maxim inițial al curbei de CL.

8.2.4.7. *Intensitatea integrată a emisiei în atmosferă inertă (TLI)*: se determină în varianta încălzirii lente, în atmosferă inertă a probei. Se obține prin însumarea datelor de măsurare a CL sub atmosferă inertă, calculate similar celor din col IV a tabelului din Fig. 11. Pentru a avea rezultate comparabile, este necesar ca viteza de încălzire să fie aceeași, iar numărul de valori luate în considerare să fie același.

8.2.4.8. Semnificația parametrilor de CL care caracterizează oxidarea:

- t_i (*timpul de inducție a oxidării*) este parametrul cel mai important care caracterizează materialul din punctul de vedere al stabilității sale la oxidare; pe durata inducției proba nu emite practic lumină, oxidarea este foarte lentă, ea având loc în jurul unor zone cu susceptibilitate mărită la atacul oxigenului (duble legături, ramificări ale lanțului, impurități, resturi de catalizator, etc.); împrăștierea oxidării în afara acestor zone este limitată de prezența stabilizatorilor, care constituie bariere chimice în calea oxidării; cristalinitatea joacă rolul de barieră fizică, deoarece această zonă este impenetrabilă la O₂ (datorită împachetării strânse a lanțurilor polimerice), iar interfața amorf/cristalin prezintă o probabilitate de terminare a radicalilor peroxi. Pe durata inducției are loc o creștere continuă a

² O formulare mai corectă este ca latura respectivă să fie tangenta construită în punctul de inflexiune al porțiunii crescătoare, care pentru o curbă ideal se afla la $I_{max}/2$.

volumului zonelor în care se produce atacul oxidativ, în aceste zone formându-se peroxizi și produși de oxidare și având loc o erodare continuă a barierelor chimice (prin consumarea antioxidantului în reacții cu speciile peroxidice ale polimerului) și a celor fizice (prin transfer de lanț pe suprafața zonelor cristaline, defectul creat determinând apariția unei mici zone amorfe pe zona cristalină). La sfârșitul perioadei de inducție, barierele fizice și chimice sunt complet distruse, iar oxidarea se poate răspândi în tot volumul probei. Acest model neomogen al oxidării polimerilor a fost elaborat pentru oxidarea polimerilor solizi, dar el poate fi valabil și pentru oxidarea în topitură a polimerului, deoarece mobilitatea lanțurilor polimerice este considerabil mai mică decât în cazul lichidelor. Mai recent, prin studii de CL cu luare de imagini asupra unor firme de polipropilenă, a fost arătat că oxidarea polimerilor amorfo-cristalini are loc de preferință în regiunea intersferulitică;

- $t_{1/2}$ este timpul scurs de la începutul oxidării până la atingerea a jumătate din intensitatea maximă de chemiluminescență. Folosirea acestui parametru este utilă pentru caracterizarea perioadei de inducție a oxidării atunci când nu se poate defini cu claritate timpul de inducție a oxidării, deoarece intensitatea de chemiluminescență începe să crească (mai lent sau mai rapid) chiar din primele momente ale experimentului. Asemenea chemiluminograme se obțin în cazul probelor de polimeri nestabilizați (deasupra punctului de topire), precum și în cazul utilizării unor antioxidanți cu eficacitate foarte scăzută;

- t_{max} reprezintă timpul scurs de la începerea oxidării până la atingerea intensității maxime de chemiluminescență. Acest parametru cuprinde, prin urmare, timpul de inducție a oxidării și perioada de autoaccelerare, caracterizând astfel reactivitatea (susceptibilitatea la oxidare) materialului prin timpul necesar transformării acestuia în produși de oxidare;

- v_{ox} viteza de oxidare, caracterizează perioada de autoaccelerare a oxidării. Acest parametru se poate determina din pantă, în punctul de inflexiune a porțiunii ascendente a chemiluminogramei. În cazul unei chemiluminograme obișnuită, de formă sigmoidală, în care oxidarea nu este influențată de alți factori (aplicarea unor stres-uri puternice anterioare experimentului, existența unor stabilizatori sau a altor aditivi și a unor eventuale interacțiuni între aceștia), punctul de inflexiune se află la $t_{max}/2$. Din acest motiv și pentru chemiluminogramele materialelor polimerice se determină viteza de oxidare tot în punctul $I_{max}/2$, la fel ca și pentru polimerii puri;

- I_{max} intensitatea maximă de CL. Acest parametru este corelabil cu concentrația maximă de hidroperoxizi rezultată la oxidarea polimerului, prin urmare poate fi corelat cu concentrația de locuri active la oxidare ale polimerului. Pe baza experienței acumulate și a rezultatelor altor autori, s-a constatat că utilizarea acestui parametru poate ridica unele probleme, deoarece valorile intensității nu

sunt întotdeauna reproductibile, fiind influențate de o serie de factori de compoziție a probei, greu controlabili.

- *TLI intensitatea integrată a emisiei în atmosferă inertă*. Este proporțională cu conținutul de hidroperoxid indus în probă ca efect al acțiunii unor factori de solicitare. Prin urmare, acest parametru poate caracteriza "*istoria probei*". Utilizarea acestui parametru trebuie făcută cu precauție, la fel ca și în cazul I_{max} datorită unei posibile nereproductibilități a semnalului probelor. În ambele cazuri, trebuie efectuată calibrarea semnalului tubului fotomultiplicator prin măsurarea semnalului produs de o sursă cu intensitate cunoscută și constantă.

Trebuie menționat că toți parametrii prezentați mai sus depind de temperatura la care are loc oxidarea, deoarece susceptibilitatea la oxidare a materialelor se modifică (crește) cu creșterea temperaturii.

9. PREZENTAREA REZULTATELOR

Prezentarea rezultatelor va include următoarele:

9.1. Identificarea probei (tip, sort, etc.).

9.2. Condițiile de testare: masa probei, forma (pulbere, particule obținute prin răzuire, film, așchii etc.), temperatura, natura și debitul gazului oxidant, materialul tăviței (aluminiu sau cupru) în care s-a executat testarea.

9.3. Valorile parametrilor care caracterizează cinetica oxidării.

9.4. Concluziile testului

10. PRECIZIA ȘI ACURATEȚEA

10.1. Prezenta metodă se bazează pe emisia de luminescență care însoțește oxidarea în regim izoterm a unui polimer sau a unui material polimeric.

10.2 Reproductibilitatea testărilor a fost studiată pe diferite probe în cursul anilor 1999 - 2001. Ea s-a dovedit a fi influențată de următorii factori:

10.2.1. Variația temperaturii elementului de încălzire în timpul testării. De regulă, aceste variații prezintă două aspecte:

a) Oscilația în jurul unei valori de echilibru; inițial intervalul de oscilație a fost de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, iar prin perfecționările aduse recent sistemului de control al temperaturii la aparatul CL 931M, acesta s-a redus la $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Este recomandat ca aceste oscilații să fie cât mai reduse, deoarece, în caz contrar, temperatura de testare poate fi mult diferită în zonele de capăt al intervalului față de valoarea medie. Din acest motiv, cinetica oxidării se poate modifica sensibil, procesul fiind accelerat la temperatura

superioară și redus într-o oarecare măsură la temperatura inferioară. Curbele de CL înregistrate în aceste condiții prezintă, în special în porțiunile ascendentă și descendentă, o anumită distribuție a valorilor intensității de CL (Fig. 12). Comparativ cu o probă înregistrată într-un interval mai strâns de temperatură, o astfel de probă va prezenta o inducție mai scurtă.

b) Deplasarea (shifting) în cursul testării. Acesta nu a depășit $\pm 1^\circ\text{C}$ și, în aceste limite, pare să influențeze puțin reproductibilitatea măsurătorilor.

10.2.2. Variația grosimii de la probă la probă, în special în cazul probelor sub formă de așchii. La probele mai groase, timpul de inducție a oxidării prezintă valori mai mari, deoarece suprafața superioară a probei, aflată în contact cu oxigenul, se află la temperatură mai mică decât cea aflată în contact cu elementul de încălzire. Asemenea efecte nu se manifestă atunci când grosimea stratului de material este $\leq 120\ \mu\text{m}$ în cazul polietilenei și polipropilenei, deoarece, în aceste condiții, oxidarea nu este controlată de difuzie și poate avea loc cu viteză practic egală în orice punct al probei.

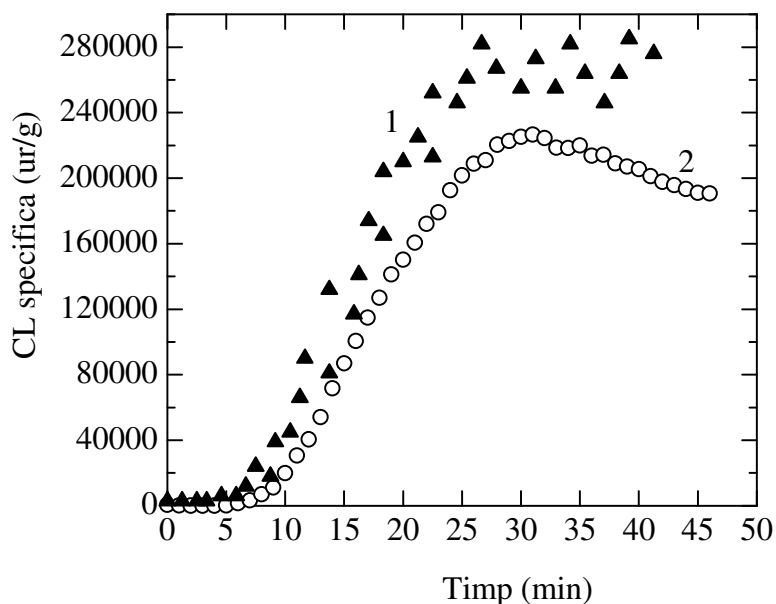


Fig. 12 - Curba de CL a unei probe de polipropilenă înregistrate în condițiile unei oscilații a temperaturii de $\pm 2,5^\circ\text{C}$ în jurul temperaturii de măsurare de 180°C (curba 1) și de $\pm 0,3^\circ\text{C}$ în jurul aceleiași valori a temperaturii de testare (curba 2)

10.2.3. Factori compoziționali locali (impurități, resturi de catalizatori, distribuția neuniformă a stabilizatorului, variații de compoziție de la o granulă la alta etc.). Datorită dimensiunii mici a probelor, existența unor neuniformități compoziționale poate influența foarte puternic cinetica oxidării, tocmai pe aceasta bazându-se aplicarea metodei în diagnoza neuniformităților de material sau a degradării. Pentru

eliminarea efectului unor neuniformități de material, se poate proceda la omogenizarea probei, conform procedurii cu reometru descrisă la pct. 6.2.1.

10.3. Pentru probe omogene din punct de vedere al compoziției, cum sunt cele sub formă de pudre fine sau film obținut prin extrudare sau prin presare din pudre conform procedurii din Fig. 7, abaterea normală a valorilor parametrilor este $\pm 6\%$. Rezultatele testelor se vor considera ca suspecte și se vor repeta testele dacă diferențele sunt mai mari de $\pm 6\%$.

10.4. Acuratețea

Întrucât nu este posibilă calcularea timpului de inducție oxidativă sau a celorlalți parametri ce caracterizează oxidarea, nu se poate efectua o comparație între valoarea măsurată și cea reală.

PROCEDURA DE LUCRU
NR. PL-01-53

Efectuarea de iradierii la sursa de ^{137}Cs

EDIȚIA 1, REVIZIA 0

*Elaborat,
Ing. Borbath Istvan
Dr.chim Zaharescu Traian*

*Aprobat
Președintele Consiliului de Administrație
Borbáth István*

LISTA DE CONTROL

EDIȚIA 1, REVIZIA 0

LISTA DE DIFUZARE

Editia 1, revizia 0

1. SCOP

1.1 Procedura prezintă modul de lucru pentru executarea iradierii cu radiații ionizante în vederea caracterizării limitelor de utilizare în condiții de degradare.

2. DOMENIU

2.1. Procedura se aplică în ICPE CA, în scop de cercetare, pentru testarea materiilor prime

- polimeri și aditivi de stabilizare, precum și pentru diagnoza degradării și evaluarea duratei de viață a materialelor expuse în diferite condiții de solicitare.

2.2. Procedura se aplică

- la testarea materiilor prime și a produselor finite în producția de cabluri cu izolație din polietilenă sau elastomeri etilen – propilenici,
- în testarea nivelului de degradare termică a diferitelor materii prime, a produselor intermediare și finite din tehnologia de modificare prin iradiere a polimerilor,
- la evaluarea efectelor îmbătănirii induse în timpul exploatării/funcționării datorită acțiunii diferiților factori de degradare.

3. DEFINIȚII

3.1. Definițiile și notațiile generale sunt cuprinse în următoarele documente: SR ISO 17025:2001 “Cerințe generale pentru competența laboratoarelor de încercări și etalonări”

Manualul calității, cod MC-LI-01.

3.2. Definiții specifice:

Timp de expunere este perioada de timp în care materialul se găsește în instalația de iradiere. Doza debit este mărimea care caracterizează doza absorbită în unitatea de timp.

4. DOCUMENTE DE REFERINȚĂ

4.1. SR ISO 17025:2001 “Cerințe generale pentru competența laboratoarelor de încercări și etalonări”

SR EN ISO 9000:2001 “Sisteme de management al calității. Principii fundamentale și vocabular”

Manual calității, cod MC-LI-01.

Ghidul pentru aplicarea standardului EN ISO 17025 la acreditarea laboratoarelor de încercări DG-003-RENAR.

5. RESPONSABILITĂȚI

5.1. Responsabilul de temă stabilește numărul de probe care se iradiază, precum și condițiile experimentale, în funcție de mărimea lotului și de scopul de utilizare al materialului, conform reglementărilor din norma de produs.

5.2. Responsabilul AC pe laboratorul executant răspunde de elaborarea, verificarea, avizarea, aprobarea, modificarea, difuzarea, retragerea și arhivarea procedurilor specifice în cadrul laboratorului.

5.3. Șeful de laborator asigură baza materială și condițiile de mediu propice efectuării determinării. Deasemeni, șeful de laborator verifică din punct de vedere tehnic

/ profesional și organizatoric corectitudinea procedurii de lucru.

5.4. Directorul general aprobă procedura ca document de uz intern al laboratorului de încercări.

6. APARATE ȘI ECHIPAMENTE

6.1. Executarea iradierilor se face într-o incintă securizată și rotativă a unei instalații GRAMMATOR (SUA) prevăzută cu o sursă de 137 Cs (figura 1). Instalația este folosită pentru iradiere în aer la Temperatura camerei. Orice modificare a condițiilor de iradiere vor implica o ediție nouă a acestei Proceduri.

Figura 1. Instalația de iradiere ^{137}Cs

- 6.2. Controlul accesului în incinta de iradiere este reglat automat prin acțiunea unui buton după introducerea materialului supus iradierii în camera de expunere.
- 6.3. Suportul probelor este confecționat din tebla de aluminiu cu grosime de 0,2 mm, de formă rotundă, care corespunde atât dimensiunilor camerei, cât și a probelor supuse procesării radiochimice.

7. CONDIȚII DE MEDIU

- 7.1. Iradierile pot fi executate în aer sau într-un solvent închis într-o incintă etanșă.
- 7.2. Procedura permite extinderea metodei și pentru alte medii de iradiere.

8. OBIECTE DE ÎNCERCAT

- 8.1. Procedura se poate aplica materialelor polimerice solide care se prezintă sub formă de film, pulbere sau alte categorii de compuși organici în stare lichidă sau solidă.
- 8.2. Materialele supuse testării prin iradiere pot intra în categoria materiilor prime, a produselor modificate sau a materialelor degradate.

9. DESCRIEREA PROCEDURII

- 9.1. Succesiunea operațiilor care la realizarea unei determinări corecte este

următoarea:

- Se evaluează timpul de expunere corespunzător dozei dorite;
- Se stabilește cantitatea de material supusă iradierii;
- Se introduce proba în camera de iradiere cu condiția să nu se blocheze manipularea suportului;
- Se înregistrează ora introducerii sursei și se blochează levierul de rotire;
- Se asigură închiderea incintei și se conectează sistemul de rotire al palatului camerei;
- Se deschide camera de iradiere prin deconectarea siguranței, rotirea levierului;
- Se scoate proba iradiată;
- Înainte de executarea iradierii probelor se face măsurătoare de doză reală cu dozimetrul Fricke.

10. Rapoarte și înregistrări

- 10.1. Formularele de analiză sunt completate în ordine numerică și înregistrate în registrul de casă aferent acestui tip de determinări.

PROCEDURA DE CALIFICARE LA MEDIU
a materialului “MAPOLITER”

NR.PL-01-54

EDIȚIA 1, REVIZIA 0

*Elaborat,
Ing. Borbath Istvan
Dr.chim Zaharescu Traian*

*Aprobat
Președintele Consiliului de Administrație
Borbáth István*

LISTA DE CONTROL

EDIȚIA 1, REVIZIA 0

*Elaborat,
Ing. Borbath Istvan
Dr.chim Zaharescu Traian*

*Aprobat
Președintele Consiliului de Administrație
Borbáth István*

LISTA DE DIFUZARE

EDIȚIA 1, REVIZIA 0

EXEMPLAR NR.	DESTINATAR	NUME, PRENUME	SEMNĂTURA
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

1. DEFINIȚIE

Această procedură descrie toți pașii necesari a fi urmăriți în timpul testării, configurația de testare, parametrii ce vor fi măsurati înainte, în timpul și după fiecare secvență de testare și evaluarea rezultatelor în vederea calificării la mediu a materialului „MAPOLETIR”.

2. SCOP

Calificarea la mediu al materialului „MAPOLETIR” care să demonstreze că Inelele”O” și Inelele de susținere confecționate din el sunt capabile să reziste 5 ani în funcționare normală la o temperatura de proces de 60⁰C și la doza integrată totală de 11 Mrad.

Mission	Process Temp.	Radrate (Rad/hr)	Accident Dose (Mrads)	TID (5years) (Mrads)	Qualified Life
180D	69	100	2.16	6.5	5 years
180D	69	100	2.16	6.5	5 years
10H	60	200	1,5	10,3	5 years
10H	60	200	1,5	10,3	5 years
10H	60	200	1,5	10,3	5 years
10H	60	200	1,5	10,3	5 years
90D	60	20	2	2,9	5 years
90D	60	20	2	2,9	5 years
90D	35	0	4	4,0	5 years
90D	35	0	4	4,0	5 years

3. DOMENIU

Aceasta procedură se aplica pentru calificarea la mediu a materialului „MAPOLETIR”.

4. PROGRAMUL DE CALIFICARE

Programul de calificare se desfășoară în următoarea ordine cronologică:

- Inspectia vizuala si determinarea caracteristicilor mecanice initiale;
- Imbatranirea termica accelerata;
- Inspectia vizuala si determinarea caracteristicilor mecanice;
- Determinarea gradului de stabilitate
- Expunerea la radiatii
- Determinarea gradului de stabilitate
- Inspectia vizuala si determinarea caracteristicilor mecanice finale
- Interpretarea rezultatelor

Toate instrumentele folosite in programul de testare vor fi calibrate; buletinele de calibrare se ataseaza la raportul final de testare.

4.1 Metoda de determinare a rezistenței la îmbătânirea termică accelerată.

4.1.1. Principiul metodei

Epruvetele se supun acțiunii aerului cald la presiunea atmosferică în condiții de temperatură și durată prestabilită, după care se determină caracteristicile fizice și mecanice cât și gradul de stabilitate. Rezultatele se compară cu cele obținute pe epruvetele nesupuse la îmbătrânire.

4.1.2. Etuva cu un singur compartiment (tip WS 100)

Etuva trebuie astfel construită încât să îndeplinească următoarele condiții:

- Volumul ocupat de epruvetele supuse la îmbătrânire trebuie să nu ocupe mai mult de 10% din volumul total al compartimentului.
- Epruvetele se suspendă astfel în camera de încercare încât să existe între ele distanțe de cel mult 10 mm și cel puțin de 50 mm față de pereții camerei.
- Termometrul să fie montat în camera de încercare astfel încât să înregistreze temperatura reală de încercare.
- Nu se admite utilizarea cuprului sau a aliajelor de cupru în construcția compartimentelor.
- Reglarea temperaturii se face cu ajutorul unei termocuple, iar măsurarea temperaturii cu un termometru.
- Aerul cald să intre pe la partea inferioară a compartimentului și să fie evacuat pe la partea superioară, fără a fi recirculat sau dirijat spre alt compartiment.
- Circulația aerului cald în compartiment să se facă, cu viteză mică, astfel încât să se realizeze trei până la zece reîmprospătări pe oră.

4.1.3. Epruvetele

- Materialul din care se confecționează epruvetele va fi identic cu materialul „MAPOLETIR”.
- Forma, dimensiunile și numărul epruvetelor depinde de caracteristicile care se determină, trebuie să corespundă prescripțiilor din standardele sau procedee de lucru pentru metodele de încercare respective. Pentru determinarea rezistenței la rupere, alungirea la rupere și duritatea se vor utiliza epruvete de formă halteră tip 1 conform STAS 3888-84 iar pentru determinarea deformației permanente la compresiune sub deformație constantă la temperatura ambiantă se execută inel”O” cu secțiunea cuprinse între 3-6mm.
- Epruvetele pe care se determină proprietățile fizice și mecanice inițiale, cât și epruvetele care se supun la îmbătrânire trebuie să se peleveze din produsele care se supun încercării.
- Epruvetele trebuie să aibă suprafață netedă, fără pori, incluziuni de corpuri străine, bule de aer, crăpături sau alte defecte superficiale. Epruvetele trebuie să fie curate, fără urme de ulei și de grăsimi.
- Măsurarea grosimii epruvetelor trebuie să se facă înainte de introducerea lor în etuvă.
- Înainte de a fi supuse la îmbătrânire epruvetele se condiționează 16 h la 23⁺.2°C.
- Epruvetele se introduc în etuvă după max. 24 h de la încercarea epruvetelor care nu se supun la îmbătrânire și se supun la tracțiune după min. 16 h și max. 6 zile de la scoaterea din etuvă.

4.1.4. Temperatura și Durata de încercare

Imbatranirea termica se efectueaza astfel incat sa se simuleze 5 ani de functionare normala la temperatura de 60°C.

Pentru determinarea conditiilor de imbatranire termica accelerata (temperatura si durata de testare) se foloseste ecuatiile lui Arrhenius integrate:

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{\left[\frac{\Phi}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]}$$

, unde:

t_1 = timpul de functionare la temperatura normala = 5 ani = **43800 ore**

t_2 = timpul de imbatranire termica accelerata

Φ = Energia de activare

K = constanta lui Boltzmann = **$8.617 * 10^{-5}$ eV/ $^{\circ}$ K**

T_1 = temperatura normala de functionare = **60° C (333.15 K)**

T_2 = temperatura de imbatranire accelerata

- Pentru materialul EPDM, se alege conservativ valoarea energiei de activare **$\Phi = 0.9$ eV** (in baza de date System 1000, precum si alte publicatii de specialitate, energia de activare pt materialul EPDM este in general cuprinsa intre 1.0 eV si 1.1 eV; *vezi referinte*)

- Temperatura de imbatranire termica accelerata se alege **$T_2 = 130^{\circ}$ C (403.15 K)**

Inlocuind in ecuatia de mai sus se obtine:

$t_2 = 189$ ore (aproximativ 8 zile)

In concluzie, pentru a simula 5 ani de functionare normala la temperatura de process de 60° C, probele se vor imbatrani accelerat pentru 189 ore la 130° C.

Referinte:

- "Arrhenius curve on EPDM, dated 7/11/79", Library code 156-83B;
- "Nordel engineering properties and applications" DuPont doc E-13193;
- "Discussion of time-temperature effects and a derivation of Arrhenius Equations for determining Qualified Life and other operations", Patel Engineering Library code 380-86.

4.1.5. Modul de lucru

-Epruvetele tebuieesc suspendate vertical, netensionate. Ele trebuie să fie expuse pe toate fețele la acțiunea aerului cald și să fie ferite de lumină pe toată perioada de îmbătrânire. Epruvetele nu trebuie să atingă una de alta nici de pereții compartimentului.

-În etuvă se introduc simultan numai epruvete prelevate în prealabil din aceeași compoziție de amestec, pentru a evita migrarea sulfurii, antioxidanților, peroxizilor și a plastifiantilor, de la o epruvetă la alta.

4.1.6. Calculul și exprimarea rezultatelor

4.1.6.1. Calculul variațiilor fizico-mecanice

-Rezultatele determinării efectuate înainte și după îmbătrânire se exprimă conform standardelor de metode de încercare ale acestora.

-Variația caracteristicilor cu excepția durtății prin îmbătrânire se exprimă în procente și se calculează cu formula:

$$\text{Variația caracteristicii} = \frac{A - Q}{Q} \times 100 \quad (\%)$$

În care :

Q -valoarea caracteristicii înaintea de îmbătrânire;

A -valoarea caracteristicii după îmbătrânire;

-În cazul determinării variației durtății după vulcanizare, aceasta se calculează cu formula:

$$A - Q$$

În care A și Q au semnificația prevăzută la aliniatul precedent.

-În cazul determinării deformației permanente la compresiune sub deformație constantă la temperatura ambiantă se va utiliza procedură de lucru PL-01-30

4.1.6.2. Evaluarea, determinarea gradului de stabilitate

Se pot utiliza metoda:

-Determinarea stabilității la termooxidare a materialelor polimerice prin metoda de chemiluminescență, conform procedură de lucru PL 01-52, anezata prezetei proceduri.

4.1.7. Mențiuni în buletin de încercare

În buletinele de încercare se menționează:

- datele necesare pentru identificarea materialului încercat;
- metoda de lucru utilizată;
- tipul și numărul epruvetelor încercate;
- durata și temperatura încercării;
- rezultatele obținute înainte și după îmbătrânire pe fiecare epruvetă;
- variația caracteristicilor;
- limitele de utilizare în luni sau ani;
- Numărul prezentei proceduri de lucru;

4.2. Metoda de testare pentru expunerea la radiatii

4.2.1. Iradierea

Se va executa conform procedură de lucru PL-53 anexata prezentei proceduri, privind Efectuarea de iradieri la sursa de ^{137}Cs .

Debitul dozei in timpul iradierii nu va depasi 1 Mrad / ora.

Doza totala integrata primita de fiecare epruveta va fi cel putin 11 Mrad.

4.2.2. Evaluarea, determinarea gradului de stabilitate

Se pot utiliza metoda :

-Determinarea stabilității la termooxidare a materialelor polimerice prin metoda de chemiluminescență, conform procedură de lucru PL 01-52, anexata prezentei proceduri;

4.2.3. Mențiuni în buletin de încercare

În buletinele de încercare se menționează:

- datele necesare pentru identificarea materialului încercat;
- metoda de lucru utilizată;
- tipul și numărul epruvetelor încercate;

- durata și temperatura încercării;
- regimul dozei de radiații;
- rezultatele obținute înainte și după îmbătrânire pe fiecare epruvetă;
- variația caracteristicilor;
- limitele de utilizare în luni sau ani;
- Numărul prezentei proceduri de lucru;

5. CRITERII DE ACCEPTARE

Proprietatile mecanice ale epruvetelor se vor masura înainte și după fiecare etapa de calificare.

La sfârșitul programului de calificare, degradarea proprietatilor mecanice nu trebuie sa depaseasca 50% pentru "O"Ring-uri in aplicatii statice, sau 25% pentru aplicatii dinamice.

6. RESPONSABILITĂȚI

Atelier de Proiectare:

- Proiectează matrițele de vulcanizat pentru fiecare tip de epruvete.

Compartiment Tehnologic:

- Defișește și înscrie pe fișele tehnologice criteriile de acceptare.

Compartiment PPUP:

- Difuzează documentatia de execuție și de control, asigură derularea procedurii de vulcanizare și Procedurii de calificare la mediu al materialului „MAPOLETIR”.

Compartimentul CTC:

- Verifică dacă produsul îndeplinește criteriile de acceptare.
- Înregistrarea rezultatelor pe fișa de măsurare și pe buletin de încercare.
- Elaborare Raport de testare.

Compartiment AQ

- Supraveghează efectuarea vulcanizării și calificarea la mediu al materialului „MAPOLETIR”.
- Vizează Raportul de testare.

7. ÎNREGISTRĂI

- 7.1 Fișe de urmărire tehnologică.
- 7.2 Fișe de măsurători
- 7.3 Buletine de încercare
- 7.4 Buletine de calibrare
- 7.5 Raport de testare

Anexa 1.2. RST

ROSEAL

Activitatea II. 1.2. Realizare model experimental de material polimeric termorezistent cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare supuse la iradiere pe baza tehnologiei elaborate in prima faza.

In cadrul activitatea II. 1.2. s-a realizat modelele experimentale de matetriale polimerice termorezistente cu durata de viata ridicata pentru garnituri de etansare supuse la iradiere pe baza tehnlogiei elaborate in prima faza astfel:

1. Keltan 8340/A simplu

- Placa 1/1 si epruvetele 1/1/1, 1/1/2, 1/1/3, 1/1/4,
- Placa 1/2 si epruvetele 1/2/1, 1/2/2, 1/2/3, 1/2/4,
- Placa 1/3 si epruvetele 1/3/1, 1/3/2, 1/3/3, 1/3/4,
- Placa 1/4 si epruvetele 1/4/1, 1/4/2, 1/4/3, 1/4/4,

2. Keltan 8340/A irganox 1 %

- Placa 2/1 si epruvetele 2/1/1, 2/1/2, 2/1/3, 2/1/4,
- Placa 2/2 si epruvetele 2/2/1, 2/2/2, 2/2/3, 2/2/4,
- Placa 2/3 si epruvetele 2/3/1, 2/3/2, 2/3/3, 2/3/4,
- Placa 2/4 si epruvetele 2/4/1, 2/4/2, 2/4/3, 2/4/4,

3. Keltan 8340/A ethanox 1 %

- Placa 3/1 si epruvetele 3/1/1, 3/1/2, 3/1/3, 3/1/4,
- Placa 3/2 si epruvetele 3/2/1, 3/2/2, 3/2/3, 3/2/4,
- Placa 3/3 si epruvetele 3/3/1, 3/3/2, 3/3/3, 3/3/4,
- Placa 3/4 si epruvetele 3/4/1, 3/4/2, 3/4/3, 3/4/4,

4. Keltan 5580 simplu

- Placa 4/1 si epruvetele 4/1/1, 4/1/2, 4/1/3, 4/1/4,
- Placa 4/2 si epruvetele 4/2/1, 4/2/2, 4/2/3, 4/2/4,
- Placa 4/3 si epruvetele 4/3/1, 4/3/2, 4/3/3, 4/3/4,
- Placa 4/4 si epruvetele 4/4/1, 4/4/2, 4/4/3, 4/4/4,

5. Keltan 5580 irganox 1 %

- Placa 5/1 si epruvetele 5/1/1, 5/1/2, 5/1/3, 5/1/4,
- Placa 5/2 si epruvetele 5/2/1, 5/2/2, 5/2/3, 5/2/4,
- Placa 5/3 si epruvetele 5/3/1, 5/3/2, 5/3/3, 5/3/4,
- Placa 5/4 si epruvetele 5/4/1, 5/4/2, 5/4/3, 5/4/4,

6. Keltan 5580 ethanox 1 %

- Placa 6/1 si epruvetele 6/1/1, 6/1/2, 6/1/3, 6/1/4,
- Placa 6/2 si epruvetele 6/2/1, 6/2/2, 6/2/3, 6/2/4,
- Placa 6/3 si epruvetele 6/3/1, 6/3/2, 6/3/3, 6/3/4,
- Placa 6/4 si epruvetele 6/4/1, 6/4/2, 6/4/3, 6/4/4,

7. Keltan 8340/A irganox 0,5%

- Placa 1bis/1 si epruvetele 1 bis /1/1, 1 bis /1/2, 1 bis /1/3, 1 bis /1/4,

- Placa 1 bis /2 si epruvetele 1 bis /2/1, 1 bis /2/2, 1 bis /2/3, 1 bis /2/4,
- Placa 1 bis /3 si epruvetele 1 bis /3/1, 1 bis /3/2, 1 bis /3/3, 1 bis /3/4,
- Placa 1 bis /4 si epruvetele 1 bis /4/1, 1 bis /4/2, 1 bis /4/3, 1 bis /4/4,

8. Keltan 8340/A irganox 0,5 %

- Placa 2 bis /1 si epruvetele 2 bis /1/1, 2 bis /1/2, 2 bis /1/3, 2 bis /1/4,
- Placa 2 bis /2 si epruvetele 2 bis /2/1, 2 bis /2/2, 2 bis /2/3, 2 bis /2/4,
- Placa 2 bis /3 si epruvetele 2 bis /3/1, 2 bis /3/2, 2 bis /3/3, 2 bis /3/4,
- Placa 2 bis /4 si epruvetele 2 bis /4/1, 2 bis /4/2, 2 bis /4/3, 2 bis /4/4,

9. Keltan 5580 irganox 0,5%

- Placa 3 bis/1 si epruvetele 3 bis /1/1, 3 bis /1/2, 3 bis /1/3, 3 bis /1/4,
- Placa 3 bis /2 si epruvetele 3 bis /2/1, 3 bis /2/2, 3 bis /2/3, 3 bis /2/4,
- Placa 3 bis /3 si epruvetele 3 bis /3/1, 3 bis /3/2, 3 bis /3/3, 3 bis /3/4,
- Placa 3 bis /4 si epruvetele 3 bis /4/1, 3 bis /4/2, 3 bis /4/3, 3 bis /4/4,

10. Keltan 5580 irganox 0,5 %

- Placa 4 bis /1 si epruvetele 4 bis /1/1, 4 bis /1/2, 4 bis /1/3, 4 bis /1/4,
- Placa 4 bis /2 si epruvetele 4 bis /2/1, 4 bis /2/2, 4 bis /2/3, 4 bis /2/4,
- Placa 4 bis /3 si epruvetele 4 bis /3/1, 4 bis /3/2, 4 bis /3/3, 4 bis /3/4,
- Placa 4 bis /4 si epruvetele 4 bis /4/1, 4 bis /4/2, 4 bis /4/3, 4 bis /4/4,

Masuratorile se regasesc in:

- Buletin de incercari nr.: de la 9101463 pana la 9101471
- Fisa de masuratori: de la 9101359 pana la 9101430

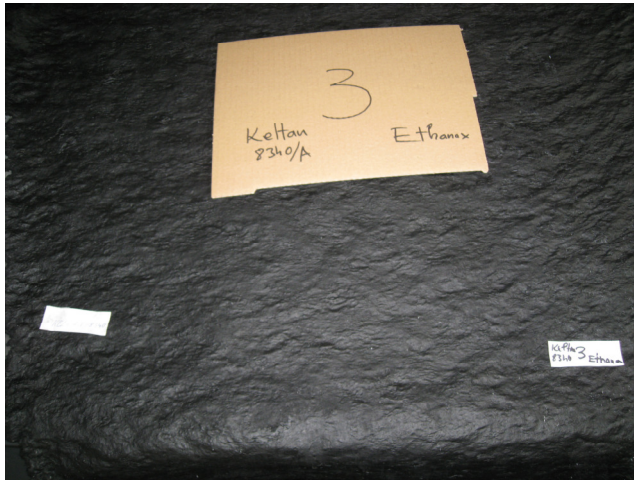
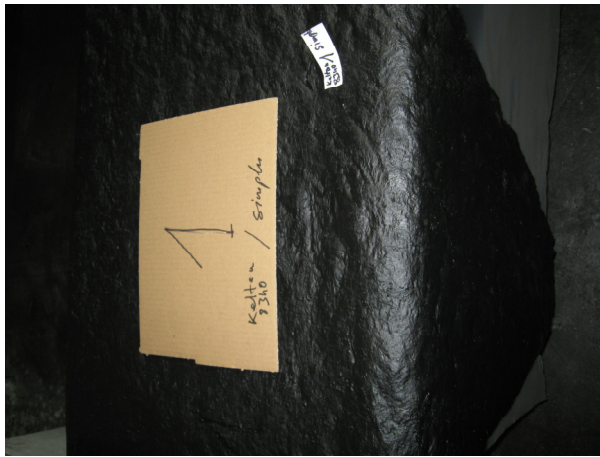
Aceste masuratori au fost executate pe modele experimentale fara sa fie supuse la temperatura si la radiatii.

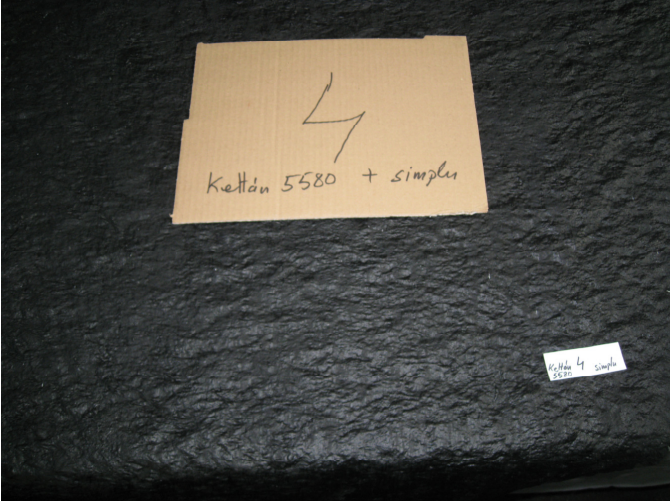
In continuare se prezinta cateva etape de realizare modele exepimentale

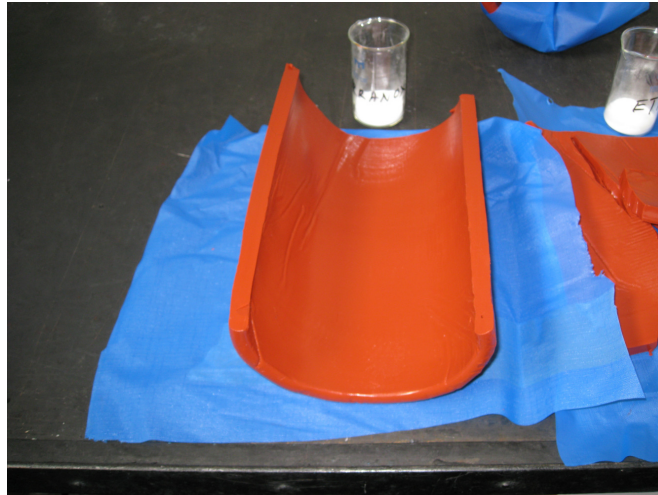














Director proiect
Ing Borbath Istvan

Indicatori de realizare a fazei (conform specificului fiecărui proiect)

Denumirea indicatorilor	Număr	
	Planificat	Realizat
<ul style="list-style-type: none"> • agenți economici pe categorii (mici / mijlocii / mari) • organizații și respectiv număr de personal de cercetare implicate în proiect <ul style="list-style-type: none"> ○ tipuri de organizații; SC, INCD, U.P., Univ. ○ nr. cercetători / proiect / module • sisteme, structuri, procese, metode, mecanisme implementate/ aplicate (pe categorii) <ul style="list-style-type: none"> ○ produse / tehnologii/ servicii noi realizate ○ produse / tehnologii/ servicii modernizate ○ produse/ tehnologii / servicii noi realizate în cadrul programului, aliniate la standardele internaționale • valoarea dotărilor noi pe proiect din care: <ul style="list-style-type: none"> ○ din finanțare de la buget ○ din surse proprii • brevete de invenție propuse / acceptate • articole / cărți publicate • Cărți tehnice • Cataloage • Dicționare • Pliante • Postere • Standard European • Standard Internațional • Standard național • Documentații • Studii, dintre care: <ul style="list-style-type: none"> ○ <i>Studii de piața</i> ○ <i>Studii de fezabilitate</i> ○ <i>altele</i> • Caiet de sarcini • Concepte • Metode • Ghiduri • Proceduri • Manual de utilizare • Rapoarte de verificare / testare • Proiecte/ Desene de execuție modele, instalație pilot, prototip • Planuri de afaceri • comunicări științifice • manifestări științifice sau promoționale cu participare internațională reprezentative; • propuneri de proiecte transmise la programe internaționale; • propuneri de proiecte internaționale aprobate; • parteneriate nou create • Software • Baze de date • Pagini web 	<p>1 2/17</p> <p>SCAD/INCD 15/1</p> <p>1</p> <p>1</p>	<p>1 2/24</p> <p>SCAD/INCD 24/1</p> <p>3</p> <p>10</p>