

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL ȘI CARACTERIZAREA PROCESELOR DE
DEGRADARE A MATERIALELOR POLIMERICE ELECTROIZOLANTE
ÎN CÂMPURI DE RADIAȚII IONIZANTE DE MARE ENERGIE**

Doctorand:

LUNGULESCU EDUARD-MARIUS

Conducător doctorat:
Prof. dr. PODINĂ CORNELIU

2014

CUPRINS

1. INTRODUCERE	1
Partea I - STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL TEZEI	4
2. ASPECTE GENERALE PRIVIND EFECTUL FACTORILOR DE SOLICITARE ASUPRA MATERIALELOR POLIMERICE ALE SISTEMELOR DE IZOLAȚIE	4
2.1 Polimeri și materiale polimerice utilizate pentru realizarea sistemelor de izolație electrică	4
2.1.1 Polietilena	5
2.1.2 Copolimerii etilen-propilenici (EPR, EPDM)	10
2.1.3 Copolimerul etilenă-acetat de vinil (EVA).....	12
2.1.4 Policlorura de vinil (PVC).....	13
2.1.5 Poliuretani (PU).....	15
2.1.6 Polietilentereftalatul (PET).....	15
2.1.7 Rășini poliimidice.....	16
2.1.8 Alte structuri polimerice	17
2.2 Degradarea și stabilizarea materialelor polimerice ale sistemelor de izolație electrică.....	17
2.2.1 Degradarea termică și termooxidativă.....	18
2.2.2 Degradarea fotooxidativă și stabilizarea la fotooxidare	28
2.2.3 Degradarea sub acțiunea altor factori de solicitare.....	33
3. DEGRADAREA MATERIALELOR POLIMERICE ELECTROIZOLANTE ÎN CÂMPURI DE RADIAȚII IONIZANTE	35
3.1 Aspecte generale privind interacțiunea materiei cu radiațiile ionizante	35
3.2 Radiooxidarea și stabilizarea radiooxidativă.....	39
4. METODE DE DIAGNOZĂ A DEGRADĂRII. EVALUAREA DURABILITĂȚII MATERIALELOR POLIMERICE ELECTROIZOLANTE	47
4.1. Metode de diagnoză a stării de degradare	47
4.1.1. Metode spectroscopice	48
4.1.2 Metode de analiză termică	51
4.1.3 Testarea mecanică a materialelor	58
4.2. Durabilitatea materialelor și metode de evaluare.....	61
PARTEA II - PARTEA EXPERIMENTALĂ.....	72
5. TEHNICA EXPERIMENTALĂ	72
5.1 Materiale.....	72
5.2 Îmbătrânirea probelor.....	75
5.2.1 Îmbătrânire termică, în etuvă cu circulație de aer	75
5.2.2 Îmbătrânirea fotooxidativă	75
5.2.3 Îmbătrânirea în mediu de radiații ionizante.....	75
5.3 Prelevarea și pregătirea probelor din materialele îmbătrânite pentru caracterizarea fizico- chimică	81
5.4 Instrumente și aparatură	83
5.4.1 Calorimetria dinamică	83
5.4.2 Chemiluminescența	86
5.4.3 Spectroscopia în infraroșu	87
5.4.4 Duritatea Shore D	88
5.4.5 Spectroscopie dielectrică	88
5.4.6 Microscopie electronică de baleiaj (SEM)	88
6. CONTRIBUȚII LA CARACTERIZAREA STĂRII DE DEGRADARE ȘI EVALUAREA DURABILITĂȚII MATERIALELOR ELECTROIZOLANTE	89

6.1 Metodologie și premise	89
6.2 Modelul cinetic de evaluare a duratei de viață a unui material polimeric.....	90
6.2.1 Evaluarea duratei de viață (t_x) a unei izolații polimerice cunoscând timpul de utilizare actual al cablului din care aceasta provine	93
6.2.2 Evaluarea dozei maxime suportate (D_x) pentru un cablu în condiții de utilizare (cazul în care doza de iradiere este cunoscută)	94
6.3 Validarea modelului cinetic pe diferite materiale polimerice electroizolante	95
6.3.1 Polietilena de joasă densitate (LDPE, XLPE)	95
6.3.2 Polietilenă de densitate înaltă (HDPE)	102
6.3.3 Polietilena bimodală	106
6.3.5 Copolimerul etilen-propilenic (EPR).....	115
6.3.6 Copolimerul etilenă-acetat de vinil (EVA).....	120
6.4 Concluzii	140
7. CONTRIBUȚII LA CARACTERIZAREA DEGRADĂRII A UNOR MATERIALE COMPOZITE ELECTROIZOLANTE CU MATRICE DIN LDPE	141
Concluzii.....	155
8. STUDIUL COMPORTĂRII LA IRADIERE A UNOR NANOCOMPOZITE ȘI AMESTECURI POLIMERICE PE BAZĂ DE EPDM.....	156
8.1 Studiul stabilității termice și la radiații a unor matrice polimerice pe bază de EPDM modificate cu nanoparticule de silice	156
8.2 Stabilitatea termică și la radiații a unor amestecuri EPDM/cauciuc butilic (IIR)	168
8.3 Concluzii	173
9. STUDIUL COMPORTĂRII LA IRADIERE A UNOR MATERIALE COMPOZITE DE TIP PA6/ELASTOMER.....	176
9.1 PA-6 nemodificat	176
9.2 Amestecuri PA6/EPDM	180
9.3 Amestecuri PA6/EXXELOR.....	185
9.4 Concluzii	188
10. STUDIUL CAPACITĂȚII ANTIOXIDANTE A UNOR COMPUȘI NATURALI	189
10.1 Estimarea activității antioxidante a unor flavonoide prin metoda de chemiluminescență izotermă.....	189
10.2 Utilizarea polifenolilor vegetali la stabilizarea materialelor poliolefinice.....	193
11. MĂSURĂTORI DOZIMETRICE PE SISTEME ECB PRIN OSCILOMETRIE LA FRECVENȚE ÎNALTE	203
Concluzii	207
CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE.	208
BIBLIOGRAFIE	214
ANEXA 1 – PROPRIETĂȚI TIPICE ALE POLIMERILOR ELECTROIZOLANȚI.....	224
ANEXA 2 – STRUCTURILE CABLURILOR ELECTRICE UTILIZATE ÎN CADRUL TEZEI	226

*

* *

S-a păstrat numerotarea figurilor și a tabelelor din teza

1. INTRODUCERE

Durabilitatea materialelor reprezintă un domeniu important, de actualitate, pentru diferite aplicații cum sunt construcțiile, industria aero-spațială, industria de automobile sau producerea și distribuția energiei electrice din surse convenționale sau neconvenționale, geologie ș.a. Poziția importantă a materialelor polimerice în rândul materialelor convenționale și al celor avansate pentru diferite aplicații este unanim recunoscută.

Prezenta lucrare (teză) și-a propus studierea îmbătrânirii materialelor electroizolante ale cablurilor utilizate în sistemele de accelerare a particulelor la CERN și elaborarea unui model cinetic simplu, aplicabil în condițiile specifice de exploatare, caracterizate prin prezența unor câmpuri de radiații ionizante puternic neuniforme din punctul de vedere al intensității (doză debit și energie, variațiile de-a lungul unui cablu putând fi de mai multe ordine de mărime), precum și în timp.

Aplicabilitatea practică a unui astfel de model în diagnoza degradării și în evaluarea ulterioară a duratei de viață reziduale este cu atât mai mare cu cât acesta poate fi adaptat unei game cât mai largi de condiții de exploatare și de materiale.

Partea I - STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL TEZEI

În prima parte a tezei (Capitolele 2-4) este prezentată o sinteză a celor mai importante lucrări științifice de specialitate, legate de subiectele de cercetare abordate.

În capitolul 2 este realizată o sinteză a principalelor tipuri de materiale polimerice utilizate la producerea de cabluri electrice (ca materiale de izolație și manta), dintre care amintim: diferite tipuri de polietilenă (LDPE, XLPE, HDPE, PE expandată), copolimeri etilen-propilenici (EPR, EPDM) și etilenă-acetat de vinil (EVA), policlorura de vinil (PVC), ș.a., alături de proprietățile lor fizice și chimice.

De asemenea, este realizat un studiu de literatură privind degradarea și stabilitatea materialelor polimerice în diferite condiții de solicitare (termică, termooxidativă și fotooxidativă), fiind prezentate mecanismele de degradare și mecanismele de acțiune a sistemelor de stabilizare la încetinirea procesului de îmbătrânire a acestor materiale.

Capitolul 3 este dedicat stadiului actual privind degradare și stabilizarea materialelor polimerice electroizolante în câmpuri de radiații ionizante.

În capitolul 4 este realizată o sinteză a principalelor metode de diagnoză de stării de degradare și de evaluare a durabilității materialelor electroizolante. Principalele tipuri de metode și tehnici utilizate în evaluarea stării de degradare a unui material electroizolant sunt:

- metode spectroscopice (Spectroscopia în infraroșu, măsurarea vitezei de propagare a undelor acustice, timpul de relaxare RMN);
- metode de analiză termică (analiza termogravimetrică, calorimetria dinamică – DSC, chemiluminescența);
- testarea mecanică a materialelor.

PARTEA II - PARTEA EXPERIMENTALĂ

5. TEHNICA EXPERIMENTALĂ

5.1 Materiale

Materialele polimerice studiate în cadrul capitolelor 6 și 7 (LDPE, HDPE, XPE, copolimerul EVA și copolimerul EPR) sunt destinate utilizării ca dielectrici în diferite aplicații, între care cea mai importantă o reprezintă cablurile electrice fără conținut de halogen.

Cablurile studiate au fost clasificate în următoarele categorii: cabluri de înaltă tensiune (HV), cabluri pentru transmiterea de semnale electrice (S) și cabluri de instrumentație și control (IC, Fig. 5.1)). Natura polimerilor de bază din componența acestor materiale a fost stabilită prin spectroscopie ATR-FTIR și DSC, informațiile experimentale fiind coroborate cu datele din bibliotecile de spectre, literatura de specialitate, precum și cu specificațiile tehnice (în măsura în care acestea au fost disponibile). Materialele studiate sunt diferite, prin compoziție precum și prin natura polimerului de bază, chiar dacă denumirea generică a acestuia este aceeași.

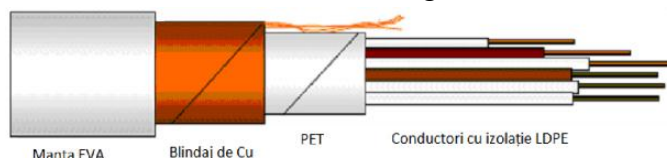


Fig. 5.1 – Schema unui cablu IC studiat

La realizarea experimentelor privind comportarea la iradiere a unor materiale nanocompozite cu nanosilice (Cap. 8) au fost utilizate următoarele materiale:

- polietilenă de joasă densitate (LDPE) de tip B21/2 produsă de Rompetrol Petrochemicals (România) cu următoarele caracteristici: densitate – $0,9077 \text{ g/cm}^3$, cristalinitate – 42 %, indice de topire – $3,25 \text{ g/10 minute}$ ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$), număr de grupări $\text{CH}_3/100$ atomi de carbon – 3,05.

- polipropilenă izotactică (i-PP) de tip TATREN HG 10.07 achiziționată de la Rompetrol Petrochemicals (România) cu următoarele caracteristici: densitate $0,8994 \text{ g/cm}^3$, indice de topire $1,498 \text{ g/10 minute}$ ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$).

- elastomer etilen-propilenic (EPDM) furnizat de Arpechim Pitești (Romania). Raportul de etilenă/polipropilenă a fost de 3/2, iar cantitatea inițială de dienă (etiliden norbornenă - ENB), a fost de 3,5 phr.

- nanoparticule de SiO_2 de tipul Aerosil 380 furnizate de Degussa, ca vapori de silice cu o suprafață specifică de $380 \text{ m}^2/\text{g}$ și un diametru cuprins între 3 și 15 nm.

În cazul amestecurilor de EPDM și cauciuc butilic materialele polimerice utilizate au fost:

- EPDM cu un conținut de 29 % polipropilenă și 3,5 % etiliden norbornenă furnizat de Arpechim Pitești;

- Cauciuc butilic tip BK2045 (Rusia) cu un conținut de nesaturare de 2%.

Materialele studiate pentru realizarea experimentelor privind modificarea unor matrici polimerice de tip PA-6 și diferite tipuri de elastomeri (Cap. 9) au fost următoarele:

- EPDM tip Nordel IP 3745IP nefuncționalizat. Amestecurile au fost iradiate la diferite doze de iradiere (pana la 160 kGy) la următoarele concentrații de PA-6:EPDM - 100:0, 90:10, 80:20, 70:30. Caracterizarea acestor materiale din punct de vedere al influenței concentrației de elastomer și al comportării la iradiere a fost realizată prin spectroscopie ATR/FTIR.

- Exxelor VA 1801 funcționalizat cu anhidridă maleică în scopul compatibilizării chimice a amestecului celor doi polimeri nemiscibili. Amestecurile au fost iradiate la diferite doze (până la 800 kGy) la diferite concentrații de PA-6 : Exxelor – 100:0, 95:5, 90:10, 80:20. Caracterizarea comportării acestor materiale a fost realizată prin Spectroscopie ATR/FTIR și calorimetrie diferențială (DSC).

În cadrul experimentelor privind utilizarea unor antioxidanți naturali la stabilizarea unui substrat organic (Cap. 10) au fost utilizate următoarele materiale:

- flavonoide pure de proveniență comercială: Naringenină (5,7,4'-trihydroxiflavononă), Hesperetină (5,7,3'-trihidroxi - 4'metoxiflavononă), Epicatechină (3,5,7,4',5'-pentahydroxiflavan), Epigallocatechină (3,5,7,3',4',5'-hexahydroxiflavan), Quercitină (3,5,7,3',4'-pentahydroxiflavonă), Morin (3,5,7,2',4'-pentahydroxiflavonă);
- acizi fenolici (reactivi chimici): m-hidroxi benzoic; chlorogenic; galic; sinapic; cafeic, carnosic;
- BHT - hidroxitoluen butilat - 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol)
- extracte din plante obținute în laborator din familia Apiaceae (țelină, leuștean, mărar, pătrunjel) și din familia Labiatae (salvie, rozmarin, cimbru, Oregano).

5.2 Îmbătrânirea probelor

Materialele polimerice studiate au fost supuse îmbătrânirii în diferite condiții de solicitare, și anume:

5.2.1 Îmbătrânire termică, în etuvă cu circulație de aer

Într-o serie de experimente, s-a procedat conform normei IEC 60811-408, realizându-se îmbătrânirea termooxidativă (la 100 °C, timp de 1008 h, adică 42 de zile). Pentru studii cinetice, au fost extrase și caracterizate probe supuse solicitării în aceste condiții la timpi intermediari.

Într-o altă serie de experimente, a fost studiată influența temperaturii de solicitare termooxidativă în domeniul 70 - 100 °C.

5.2.2 Îmbătrânirea fotooxidativă

Îmbătrânirea probelor utilizate la realizarea experimentelor din capitolul 7 a fost realizată în următoarele condiții:

- în condiții de mediu interior la lumina vizibilă emisă de o lampă fluorescentă (2x18W), în curent de aer;
- în condiții de mediu exterior prin expunere directă la lumina solară.

5.2.3 Îmbătrânirea în medii de radiații ionizante

Solicitarea radiativă a reprezentat forma principală de îmbătrânire a materialelor polimerice studiate, experimentele efectuate putând fi împărțite în două categorii, anume îmbătrânirea în condiții controlate de doză debit și îmbătrânirea în condiții reale de exploatare în sistemele de accelerare a particulelor de la CERN (SPS – *Super Proton Synchrotron*).

Materialele polimerice ale cablurilor electrice au fost iradiate cu radiații gama în condiții controlate de temperatură și doză debit:

- Iradiere gama cu o sursă de ^{137}Cs , la temperatura camerei, doză debit de 0,4 kGy/h, (Universitatea din București);
- Iradiere gama ^{60}Co , $D_r = 1,5$ kGy/h (Ionisos, Dagneaux, Franța);
- Iradiere gama ^{60}Co , $D_r = 21,1$ kGy/h (Wiehl, BGS - Beta-Gamma-Service, Germania);
- iradierea în sistemele de accelerare a particulelor CERN: SPS (*Super Proton Synchrotron*).

Tabelul 5.6 – Doza totală de iradiere a cablurilor iradiate în SPS

Punct fierbinte	Doza totală (kGy)/Doza debit medie (kGy/an)	
	2 ani	3 ani
P1-MSE	22/10,5	24/8
P2-EMSE	11/5,3	14/4,6
P3-MST	6/2,9	11/2,6
P4-ZS	105/50,4	144/48
P5-EZS	26/12,4	31/10,3

5.3 Prelevarea și pregătirea probelor din materialele îmbătrânite pentru caracterizarea fizico-chimică

Probele supuse iradierii (Fig. 5.2) au fost sub formă de benzi (obținute prin strunjirea izolatorilor masivi ai cablurilor HV) sau fragmente de cablu cu capetele libere (notate V1), sau cu acces limitat al aerului (capetele fragmentelor fiind încapsulate în ceară parafinică pe o distanță cca. 10 mm; probe de tip V2). În cazul cablului **HV2** încapsularea cu ceară nu a fost eficientă din cauza diametrului mare al cablului, astfel că, în locul probelor de tip V2, s-au folosit fragmente de izolator și manta iradiată în atmosferă inertă (azot), în fiole din sticlă (probe tip V3, Fig. 5.2-3).

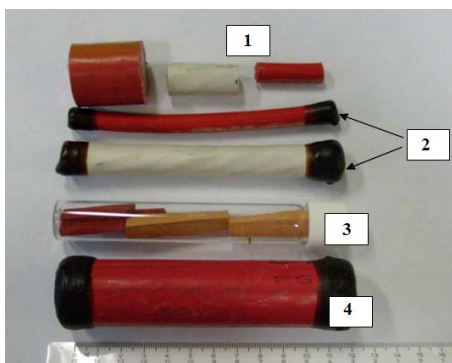


Fig. 5.2 – Probe de cabluri pregătite pentru iradiere: 1 - fragmente de cablu cu capetele libere (acces liber al aerului; probe tip V1); 2, 4 - fragmente de cablu cu capetele încapsulate cu ceară (probe tip V2); 3 - Izolație și manta de EPR în atmosferă inertă (azot)

5.4 Instrumente și aparatură

Pentru caracterizarea diferitelor tipuri de materiale polimerice (îmbătrânite în diferite medii și neîmbătrânite) utilizate în cadrul experimentelor au fost utilizate mai multe tipuri de tehnici de măsură, individual sau combinate, precum: Calorimetria diferențială – DSC, Chemiluminescența – CL, Spectroscopia în infraroșu, Duritatea Shore D, Spectroscopie dielectrică, Microscopie Electronică de baleiaj – SEM.

6. CONTRIBUȚII LA CARACTERIZAREA STĂRII DE DEGRADARE ȘI EVALUAREA DURABILITĂȚII MATERIALELOR ELECTROIZOLANTE

Scopul lucrărilor realizate în cadrul acestui capitol a fost acela de a propune și verifica un model cinetic simplu de evaluare a duratei de viață a materialelor electroizolante în mediu de radiații ionizante, atât în condiții controlate cât și în condiții de utilizare.

Acest model simplu are la bază următoarele premise:

- sub acțiunea unor factori de stres, indiferent de natura lor, au loc scindări moleculare care conduc la formarea radicalilor liberi; aceste specii reacționează rapid cu oxigenul din aer declanșând reacții de oxidare în lanț și ducând la deteriorarea materialului și căderea lui;
- chiar în absența oxigenului, radicalii liberi radio-induși produc degradarea polimerului (scindare) sau reticulare; expunerea ulterioară la aer va duce la oxidare datorită radicalilor liberi trapați în polimer;
- introducerea în matricea polimerică a unor aditivi de tipul antioxidanților va crește rezistența acestuia la oxidare (implicit și durata de viață) datorită competiției dintre reacțiile de degradare prin radicalii liberi și neutralizarea acestora de către antioxidant;
- antioxidanții (alături de alți aditivi) sunt consumați în reacțiile cu radicalii liberi rezultând o scădere continuă a cantității de antioxidant introdusă inițial în materialul polimeric;

- când antioxidantul este complet consumat, bariera chimică nu mai există, polimerul rămâne neprotejat, iar procesul de oxidare avansează în material;

- durata de viață a materialului poate fi considerată ca fiind timpul necesar consumării totale a cantității de antioxidant în condițiile de operare specifice, iar cinetica de scădere a duratei de viață reziduale a polimerului coincide, practic, cu cinetica de scădere a antioxidantului.

- diagnoza degradării poate fi obținută din analiza stabilității termice: determinarea OIT (Oxidation Induction Time) sau OOT (Oxidation Onset Temperature); o probă îmbătrânită prezintă valori scăzute ale OIT și OOT.

În general, stabilitatea materialelor polimerice supuse iradierii (Fig. 6.1) scade progresiv cu creșterea dozei de iradiere. Valorile parametrilor cinetici (OIT și $t_{\max}$ – măsurători izoterme; OOT și $T_{\max}$ - măsurători neizoterme) depind de cantitatea de antioxidant din probă și scad cu creșterea dozei de iradiere (Fig. 6.2) datorită consumării progresive a antioxidantului prin reacțiile cu radicalii liberi radio-induși (alchil, alcoxi, alchil-peroxi, etc.).

Valoarea timpului de inducție al oxidării (OIT), care este corelabil cu concentrația de antioxidant, scade în funcție de doza de iradiere (sau de timpul de iradiere, urmând o ecuație exponențială (Fig. 6.2).

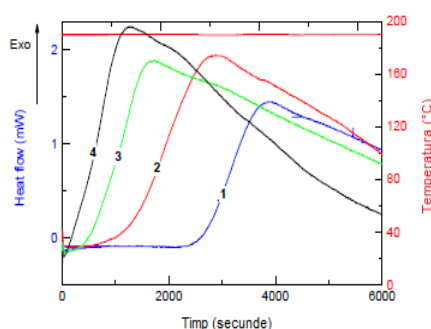


Fig. 6.1 – Curbe DSC (190°C, aer) obținute pe izolația de LDPE (bandă) a cablului HV1: 1 - 0 kGy (inițial); 2 – 9,6 kGy; 3 – 28,8 kGy; 4 - 96 kGy

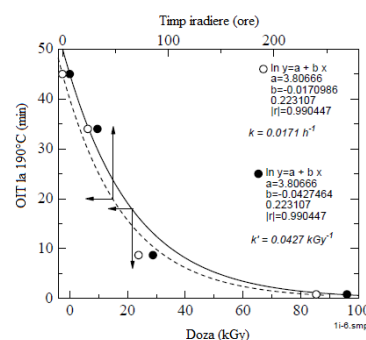


Fig. 6.2 - OIT (la 190 °C, aer) vs. doza de iradiere ($\gamma^{137}\text{Cs}$, $D_d = 0.4 \text{ kGy/h}$) pentru izolația LDPE a cablului HV1 (bandă)

Bazat pe aceste date experimentale, ecuațiile modelului cinetic propus pentru evaluarea duratei de viață a materialelor polimerice și a dozei maxime absorbite de acestea, au forma:

$$OIT = OIT_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

$$OIT = OIT_0 \cdot e^{-k'D} \quad (2)$$

Unde: OIT – timpul de inducție al oxidării la un moment dat “t”; OIT_0 – OIT pentru materialul neîmbătrânit; k, k' – constante de viteză de oxidare, dependente de structura materialului și de condițiile de iradiere (timp, doză); t - timp de iradiere, D – doză absorbită.

Modelului cinetic propus a fost verificat pe principalele tipuri de materiale polimerice electroizolante utilizate la producerea de cabluri ca: LDPE, XLPE, PE expandată, HDPE, EPR și EVA.

Procedura de evaluare a duratei de viață și a dozei maxime absorbite este similară pentru toate tipurile de polietilenă, valorile OIT fiind obținute direct prin măsurători DSC în regim izoterm. Totuși, PE expandată a prezentat un comportament diferit la oxidare în sensul că termograma DSC a prezentat mai multe maxime de oxidare (probabil datorită agenților de

gonflare), făcând dificilă determinarea cu exactitate a valorii OIT. Pentru acest tip de materiale a fost dezvoltată o metodă de obținere a valorilor OIT din valori OOT (Oxidation Onset Temperature) bazată pe măsurători DSC neizoterme și metode izoconversionale.

Metodologia de obținere a duratei de viață pentru o izolație de cablu pe bază de polietilenă de înaltă densitate este prezentată în tabelul 6.4, fiind pusă în evidență scăderea exponențială a valorilor OIT în funcție de debitul dozei de iradiere și de tipul probei (încapsulată sau cu acces liber al oxigenului) (Fig. 6.11, 6.12)

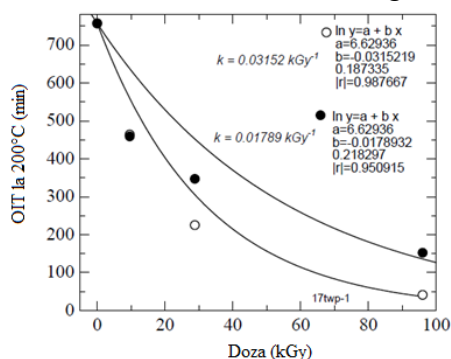


Fig. 6.11 - OIT (la 200 °C in aer) vs. doza de iradiere ($\gamma^{137}\text{Cs}$, $D_d = 0.4 \text{ kGy/h}$) pentru izolația de HDPE a cablului S1 iradiat ca V1 (○) și V2 (●)

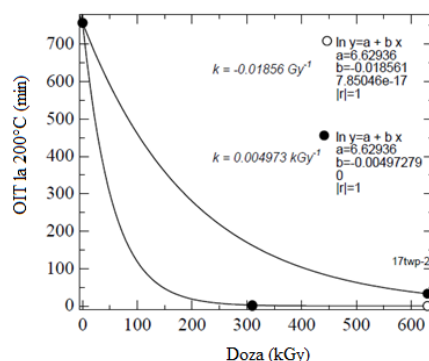


Fig. 6.12 - OIT (la 200 °C in aer) vs. doza de iradiere ($\gamma^{60}\text{Co}$, $D_d = 1.5 \text{ kGy/h}$) izolația de HDPE a cablului S1 iradiat ca V1 (○) și V2 (●)

În cazul polietilenei expandate valorile OIT au fost determinate utilizând ecuația lui Gimzewski:

$$e^{-\frac{E_a}{RT_{iso}} t_{ind}} \int_0^{t_{ind}} dt = \frac{1}{\beta} \int_0^{T_{ind}} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (20)$$

Unde: E_a - energia de activare, T - temperatura; T_{iso} - temperatura experimentului izotermic; T_{ind} - valoarea OOT; R - constanta gazelor rare; t - timpul; β - viteza de încălzire; t_{ind} - timpul de inducție. Integrala definită $\int_0^{t_{ind}} dt$ reprezintă valoarea OIT (obținută în regim izoterm). Integrala definită $\int_0^{T_{ind}} e^{-\frac{E_a}{RT}} dT$ este rezolvabilă numeric.

Tabelul 6.4 - Evaluarea duratei de viață pe izolația HDPE a perechilor răsucite a cablului S1 (măsurători DSC izoterme, $T=200^\circ\text{C}$, aer)

Condiții de iradiere	Doză (kGy)	Doza debit (kGy/h)	OIT (min.)	k' (kGy ⁻¹)	D_x (kGy)	RI	t_x (ore)
V1	0		757				
	9.6	0.4	464	$3.152 \cdot 10^{-2}$	267	5.4	668
	28.8	0.4	225				
	96	0.4	41				
V2	0		757				
	9.6	0.4	459	$1.789 \cdot 10^{-2}$	471	5.7	1178
	28.8	0.4	347				
	96	0.4	152				
V1	0		757				
	310	1.5	2.4	$1.856 \cdot 10^{-2}$	454	5.7	303
	630	1.5	0*				
V2	0		757				
	310	1.5	1.9	$4.973 \cdot 10^{-3}$	1693	6.2	1129
	630	1.5	33				

* casant

Energia de activare a oxidării E_a (de fapt E_a/R ; R = constanta gazelor) a fost determinată prin metoda Kissinger [254], fiind panta curbei $\ln(OOT^2/\beta)$ vs. $1/OOT$, unde β este viteza de încălzire (Fig. 6.18). Obținerea E_a implică realizarea de măsurători DSC neizoterme la 4 viteze de încălzire (în cazul nostru: 2,5; 5; 10 și 15°C/min).

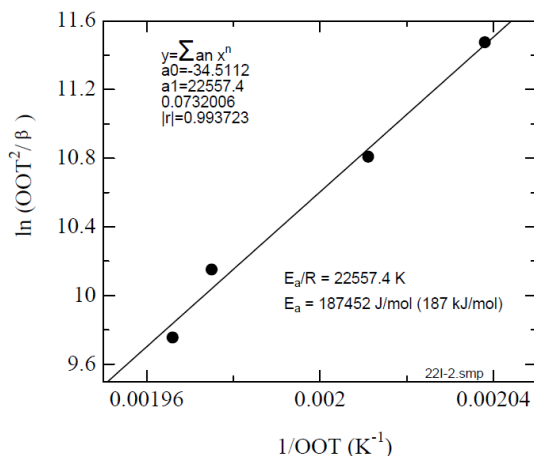


Fig. 6.18 – Determinarea energiei de activare din valorile OOT utilizând metoda Kissinger pentru izolația de PE celulară a cablului S3 iradiată la 310 kGy ca V_2

În tabelul 6.9 este prezentat un exemplu de obținere a valorilor OIT din valorile OOT pentru o izolație de PE expandată îmbătrânită în diferite condiții. Cu aceste valori OIT s-a putut evalua durata de viață și doza maximă suportată utilizând aceeași procedură ca în cazul LDPE.

Analizele DSC efectuate pe materiale polimerice electroizolante pe bază de etilenă-acetat de vinil (EVA) au pus în evidență un comportament diferit la oxidare al acestor materiale în funcție de concentrația de acetat de vinil din sistemul polimeric. Astfel, aceste materiale au fost împărțite în două clase:

- EVA tip I: cu valori mici pentru ΔH_D (entalpia de descompunere, de eliminare a acidului acetic) (<200 J/g) și OOT: <275 °C
- EVA tip II: cu valori mari pentru ΔH_D (>300 J/g) și OOT: >300 °C.

În cazul materialelor de tip I valorile OIT pot fi determinate direct prin măsurători DSC izoterme, iar modalitatea de evaluare a duratei de viață și a dozei maxime suportate este similară cu cea a polietilenei. În cazul materialelor de tip II, din cauza valorilor foarte mari ale OIT ceea ce face ca metoda să nu fie avantajoasă din punct de vedere al timpului de achiziției a datelor, valorile OIT au fost determinate din valori OOT printr-o procedură similară polietilenei expandate.

Tabel 6.9 – Evaluarea valorilor OIT la 200°C din valorile OOT pentru izolația de PE expandată a cablului S2

Doza (kGy)/ Condiții de iradiere	β (K/min)	OOT (K)	1/OOT (K ⁻¹)	OOT ² / β (K·min)	ln (OOT ² / β)	E _a /R	T _{iso} (K)/ T _{iso} (°C)	$-\frac{E_a}{e RT_{iso}}$	T ₀ (K)	$\int_{T_0}^{T_{ind}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$	OIT calc. (min)	OIT med. (min)
0 /inițial	2.5	511.4	0.0019	104592	11.55782	28961.6	473.15/200	2.61·10 ⁻²⁷	303	2.22·10 ⁻²⁴	340	335
	5	521.2	0.0019	54319	10.90264					6.68·10 ⁻²⁴	335	
	10	523.5	0.00191	27400	10.21830					8.60·10 ⁻²⁴	330	
	15	527.4	0.001893	18540	9.82768					13.1·10 ⁻¹⁴	335	
310 /V2	2.5	490.7	0.002038	96250	11.47517	22557.4	473.15/200	1.97·10 ⁻²¹	303	1.11·10 ⁻¹⁹	22.5	22
	5	497.3	0.002011	49452	10.80875					2.10·10 ⁻¹⁹	21.3	
	10	506.4	0.001975	25639	10.15187					4.91·10 ⁻¹⁹	24.9	
	15	508.7	0.001966	17248	9.75547					7.26·10 ⁻¹⁹	20.5	
310 /V1	2.5	481.0	0.002079	92525	11.43524	18918.1	473.15/200	4.32·10 ⁻¹⁸	303	9.67·10 ⁻¹⁷	9.0	9.5
	5	491.8	0.002033	48364	10.78650					23.1·10 ⁻¹⁷	10.7	
	10	497.9	0.002008	24785	10.11801					39.3·10 ⁻¹⁷	9.1	
	15	503.1	0.001987	16871	9.73333					59.4·10 ⁻¹⁷	9.2	
630 /V2	2.5	481.1	0.002078	92564	11.43565	18945.9	473.15/200	4.07·10 ⁻¹⁸	303	9.19·10 ⁻¹⁷	9.0	9.1
	5	489.9	0.002041	47991	10.77876					19.3·10 ⁻¹⁷	9.5	
	10	496.8	0.002013	24676	10.11359					34.0·10 ⁻¹⁷	8.4	
	15	503.4	0.001986	16891	9.73452					57.5·10 ⁻¹⁷	9.4	

7. CONTRIBUȚII LA CARACTERIZAREA DEGRADĂRII ÎN DIFERITE CONDIȚII A UNOR MATERIALE COMPOZITE ELECTROIZOLANTE CU MATRICE DIN LDPE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în cazul unor materiale de izolație ale unor cabluri de instrumentație și control. Acestea, deși expuse în condiții puțin severe de exploatare [temperatura camerei, absența luminii UV, intensitate scăzută a luminii naturale, curent electric de intensitate scăzută (mA) și tensiuni mici (< 100 V)], au prezentat în mod neașteptat semnele unei degradări intense, manifestate prin apariția unor fisuri, specifice degradării fotooxidative. Materialele de izolație au prezentat culori diferite (alb, maron, roșu, galben și oranj), sugerând materiale diferite (cel puțin din punctul de vedere al colorantului), însă apariția de fisuri s-a observat întotdeauna la materialul de culoare albă, fenomenul survenind după 5-7 ani de utilizare, și doar în zona neprotejată de mantaua externă a cablului (Fig. 7.1).

Analiza ATR-FTIR (Fig. 7.2) a materialului de izolație de culoare albă, a indicat cu claritate în ambele cazuri (1) și (2) prezența unor grupări oxidate, cum sunt cele de la 1770 cm^{-1} (peroxiesteri) 1749 cm^{-1} (posibil esteri), sau 1715 (acizi carboxilici).



Fig. 7.1 – Efectul îmbătrânirii în condiții puțin severe de solicitare. Toți conductorii din imagine fac parte dintr-un același cablu; materialele de culoare albă prezintă numeroase fisuri (marcate cu săgeți)

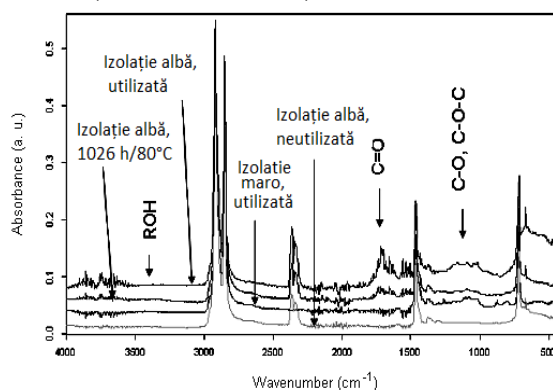


Fig. 7.2– Grupele oxidate evidențiate prin spectroscopia ATR-FTIR: benzi relativ intense pentru OH și CO în izolația albă îmbătrânită; benzi mai puțin intense sau chiar lipsă pentru izolația maro, precum și izolația albă îmbătrânită termic

Stabilitatea la oxidare a fost evaluată prin măsurători de DSC în regim izoterm (200°C , în atmosferă de aer) și DSC în regim neizoterm (cu viteză de încălzire constantă, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, în atmosferă de aer), atât pe cablurile utilizate cât și cele neutilizate (Tabelul 7.2).

Cu ajutorul datelor din Tab. 7.2 și a modelului cinetic propus, se poate evalua durata de viață în stocare (echivalentă duratei de viață în condiții moderate, a materialului aflat sub manta) a acestor cabluri folosind următoarele date:

- pentru materialul de izolație de culoare albă: OIT după 1 an de stocare: 59 minute; OIT după 5 ani de stocare: 25 minute. Durata de viață estimată este de cca. 27 de ani, iar durata de viață remanentă este 22 de ani;
- pentru materialul de izolație de culoare maron, OIT după un an de stocare: 60 minute, OIT după 5 ani de stocare: 28 minute. Durata de viață estimată este de cca. 31 de ani, iar durata de viață rămasă este de cca. 26 de ani.

Tabelul 7.2 – Parametrii DSC pe izolațiile de cablu inițiale, stocate și utilizate

Material electroizolant	Vechimea cablului (ani de la data de producție)	Starea cablului	OIT (minute)	t _{max} (minute)	ΔH _h (J/g)
Albă	1	neutilizat	59	71	0
	5	neutilizat	25	43	-0.9
	5	îmbătrânit în serviciu, utilizat fără manta (proba 1)	0	3.7	-19.6
	7	îmbătrânit în serviciu, utilizat fără manta (proba 2)	0	3.1	-28
Maron	1	neutilizat	60	70	0
	5	neutilizat	28	39	-0.75
	5	îmbătrânit în serviciu, utilizat, fără manta (proba 1)	4.6	13.4	-3.8

Rolul protector al mantalei a fost ilustrat prin trasarea unui profil de oxidare de-a lungul unui cablu de tip IC2 îmbătrânit în condiții de serviciu (Tabelul 7.3). Eșantionul folosit pentru studiu a avut următoarele caracteristici: lungimea părții protejate cu manta 112 cm; la unul din capetele cablului conductorul a fost fără protecția mantalei, iar la celălalt se termina cu un conector semi-etanș pentru aer. Rezultatele obținute susțin de asemenea ipoteza pierderii fizice a antioxidantului.

Tabelul 7.3 – Stabilitatea și profilul de oxidare pentru izolația albă de-a lungul unui cablu utilizat, descrise de parametrii DSC. Vechimea cablului: 7 ani.

Poziția probei	OIT (minute)	t _{max} (minute)	ΔH _h (J/g)
Fără manta	0	4.1	-12.3
Manta, 2 cm de zona fără manta	3.4	14.4	-5.0
Manta, 30 cm de zona fără manta	5.6	16.0	-2.2
Manta, 60 cm de zona fără manta	13.3	20.9	-2.1
Manta, 90 cm de zona fără manta	8.8	17.1	-1.3
Manta, 110 cm de zona fără manta și la 2 cm de conector	6.4	14.4	-2.1
Fără manta, în conector	2.1	9.4	-7.9

Scăderea în timp a stabilității a fost observată și la cablurile aflate în depozitare (după cum a fost prezentat mai sus), în condiții de exterior (capetele fiecărui cablu fiind încapsulate): valorile OIT măsurate descresc cu vechimea cablului (Fig. 7.6). În fiecare caz, probele de izolație au fost prelevate din zona aflată sub manta, la 30 cm de capătul liber al cablului. În aceste condiții, au fost obținute valori mici ale parametrului ΔH_h, ceea ce sugerează mai degrabă o pierdere fizică a antioxidantului decât o consumare chimică a acestuia (prin oxidare).

Dovezi pentru scăderea concentrației antioxidantului și pentru instabilitatea amestecului polimer-antioxidant au fost aduse de asemenea prin diferite teste de îmbătrânire în laborator. Rezultatele obținute prin aceste teste au indicat următorul comportament al materialelor studiate:

- în toate cazurile, OIT a scăzut cu creșterea timpului de îmbătrânire;
- în condiții de întuneric, la temperatura camerei, polietilena de bază își pierde mult mai repede stabilitatea comparativ cu materialul de izolație: după mai puțin de doi ani de stocare în laborator (la întuneric) o bandă de polietilenă prezintă un OIT de 24 minute, în timp ce valoarea

inițială a fost de 116 minute; acest comportament ilustrează, în mod clar, instabilitatea antioxidantului în matricea de polietilenă: antioxidantul este pierdut rapid prin migrarea la temperatura camerei și mecanisme de volatilizare;

- retenția mai mare a antioxidantului în materialele izolatoare poate fi datorată interacțiunilor dintre antioxidant și alte componente precum pigmentii, în cazul masterbatch-urilor;

- la întuneric, scăderea valorii OIT (diminuarea concentrației de antioxidant) este comparabilă sau chiar mai mică pentru izolația albă față de cea maro (Tabelul 7.4); acest comportament poate fi atribuit influenței particulelor de TiO_2 care pot fixa moleculele de antioxidant, posibil, prin mecanisme de adsorbție sau de barieră; diferențele în valorile OIT dintre izolația albă și maro sunt mai mari atunci când îmbătrânirea are loc la temperatura camerei și mai mici când îmbătrânirea este realizată la temperaturi ridicate, când, probabil, contribuția absorbției și a barierei scade;

- prezența luminii contribuie la diminuarea accelerată a concentrației de antioxidant pentru materialul electroizolant de culoare albă. Procesul este mult mai rapid decât pentru cel de culoare maron și chiar decât polietilena de bază sugerând un mecanism de destrucție fotochimică în care intervine efectul fotocatalitic al particulelor de TiO_2 .

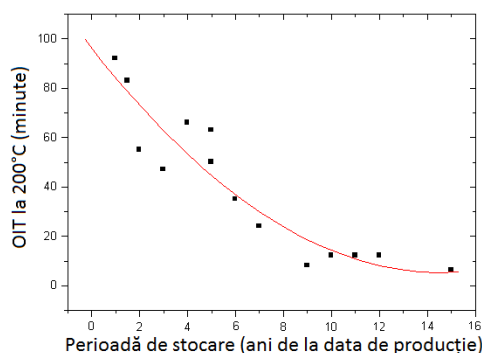


Fig. 7.6 – OIT la 200°C în funcție de vechimea cablului pentru materialul electroizolant de culoare albă

Analiza elementală a reziduului de calcinare al materialului electroizolant de culoare albă a indicat faptul că TiO_2 este componentul majoritar (în jur de 95 %). Prin micrografie SEM au fost observate particule rotunde de TiO_2 mai mari de 300 nm. Este cunoscut că încorporarea unor pudre fine de TiO_2 în polietilenă conferă culoare alb-strălucitor materialelor și determină îmbunătățirea anumitor proprietăți cum sunt rezistența la abraziune sau comportamentul în flacără. Este cunoscut de asemenea că particulele de TiO_2 pot juca un rol complex în fotodegradarea polietilenei: pe de o parte prezintă un efect de ecranare, lumina fiind absorbită și dispersată, protejând astfel polimerul la fotooxidare. Pe de altă parte, particulele de TiO_2 catalizează oxidarea printr-un mecanism ce implică electroni foto-induși, generarea de goluri și formarea de radicali liberi reactivi (OH) prin interacția cu moleculele de apă adsorbite. Acești radicali liberi fiind foarte mobili și reactivi pot iniția oxidarea matricei polimerice.

Analiza DSC a materiilor prime, anume a concentratelor folosite pentru colorare (masterbatch), a arătat că acestea au grade de stabilitate diferite, reflectate de valorile diferite ale OOT și OIT (Fig. 7.8 și 7.9), masterbatch-ul maron pare a fi foarte stabilizat, în timp ce masterbatch-ul alb este practic nestabilizat (OIT = 0 s la 200 °C); alte masterbatch-uri utilizate pentru cabluri similare au prezentat valori intermediare ale stabilității (Fig. 7.9). Cum gradul de stabilitate al masterbatch-urilor variază, contribuția lor la stabilitatea izolațiilor ar trebui să fie diferită: masterbatch-ul alb nu va aduce o stabilitate suplimentară, iar materialul de izolație nu va fi protejat după consumul concentrației inițiale de antioxidant. Stabilizatorii pentru masterbatch-

uri sunt probabil diferiți și mai puțin volatili decât cei utilizați la stabilizarea LDPE. Datorită contribuției suplimentare a acestor stabilizatori și a concentrației scăzute de Ti (sau TiO_2), materialele de izolație diferit colorate prezintă un comportament mai bun la îmbătrânire și în special la fotodegradare, proces responsabil de scăderea masei moleculare și apariția fisurilor.

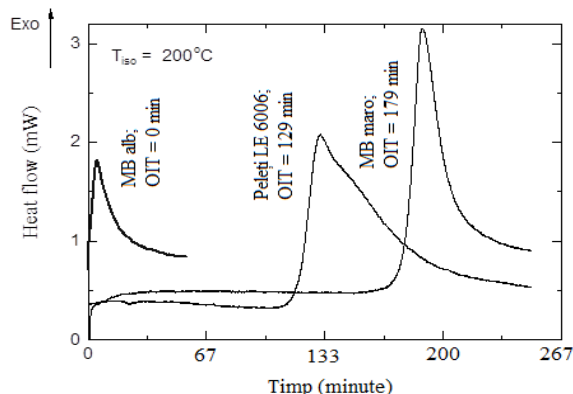


Fig. 7.8 – Curbe DSC izoterme la 200°C pentru polietilena de bază și masterbatch-urile utilizate în producția materialelor electroizolante studiate ($T_{iso} = 200^\circ\text{C}$, aer)

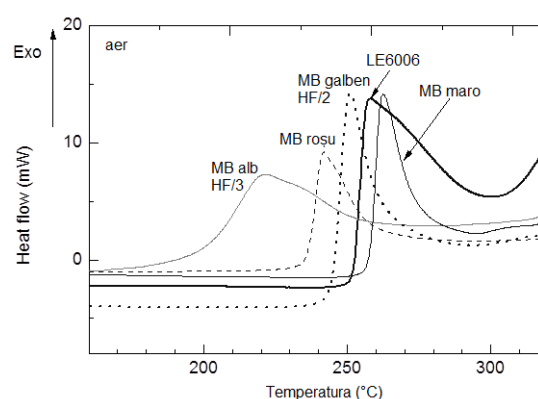


Fig. 7.9 – Curbe DSC neizoterme pentru materiile prime utilizate la producerea cablului de tip IC2 studiat și similare cu acesta (viteza de încălzire 10°C/min. , aer)

8. STUDIUL COMPORTĂRII LA IRADIERE A UNOR NANOCOMPOZITE ȘI AMESTECURI POLIMERICE PE BAZĂ DE EPDM

Potențialul de utilizare al materialelor polimerice și limitele aplicațiilor acestora în câmpuri de radiații ionizante sunt legate de caracteristicile lor structurale, definite prin evoluția nivelului de degradare. În cazul unor interacțiuni favorabile între matricea polimerică și elementul de ranforsare, materialele compozite pot prezenta o rezistență la radiații considerabil mai mare decât polimerii puri, ceea ce lărgeste considerabil domeniul aplicațiilor materialelor polimerice în domeniul nuclear.

În cadrul acestui capitol a fost studiată, prin diferite metode de analiză, stabilitatea termică și la radiații a unor materiale nanocompozite pe bază de EPDM și nano-silice și a unor amestecuri de EPDM-cauciuc izobutlic (IIR).

Au fost realizate studii comparative de stabilitate la radiooxidare între nanocompozitele pe bază de EPDM/nano- SiO_2 și nanocompozitele pe bază de LDPE/nano- SiO_2 și PP/nano- SiO_2 .

Curbele de CL (Fig. 8.1-8.3) înregistrate pe materialul de EPDM neaditivată și aditivată cu nano silice au pus în evidență, în urma iradierii, existența unui maxim la temperaturi joase (cca. 100°C) datorat formării unei cantități importante de radicali peroxi ca urmare a scindării radioinduse a dublei legături a componentei dienice. Acest maxim de temperatură joasă apare la temperaturi din ce în ce mai joase odată cu creșterea dozei de iradiere în timp ce valorile intensității maxime de CL se deplasează spre valori mai mari și nu pare a fi influențat de prezența șarjei minerale, deci se poate conchide că umplutură anorganică prezintă o influență scăzută asupra formării radicalilor peroxi.

A fost observată o stabilitate mai mare a probei cu 5 % SiO_2 comparativ cu proba neaditivată, ce poate fi explicată prin aceea că stabilitatea la termooxidarea postiradiere a compozitelor poliolefinice este determinată nu doar de prezența antioxidantului captor de radicali sau descompunător de hidroperoxizi ci și de prezența șarjei minerale. În cazul unei interacțiuni favorabile cu matricea polimerică, aceasta poate determina o pondere mare a reacțiilor de

terminare la interfața polimer-particulă minerală, precum și o reducere importantă a difuziei oxigenului în material, ambele procese contribuind la reducerea vitezei de oxidare.

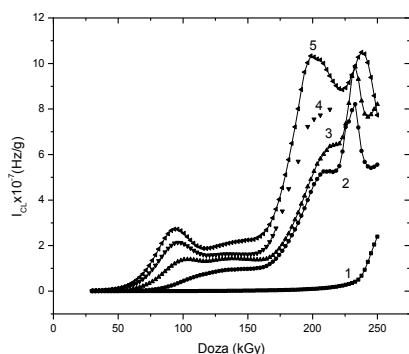


Fig. 8.1 –Curbele de CL înregistrate de EPDM inițial: 1 – 0 kGy; 2 – 10 kGy; 3 – 20 kGy; 4 – 50 kGy; 5 – 100 kGy

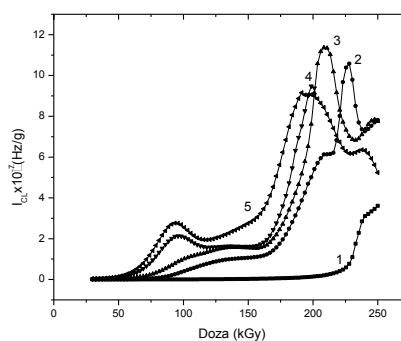


Fig. 8.2 –Curbele de CL înregistrate de EPDM modificat cu 2% nanosilice: 1 – 0 kGy; 2 – 10 kGy; 3 – 20 kGy; 4 – 50 kGy; 5 – 100 kGy

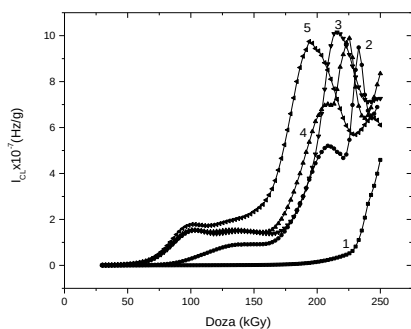


Fig. 8.3 –Curbele de CL înregistrate de EPDM modificat cu 5 % nanosilice: 1 – 0 kGy; 2 – 10 kGy; 3 – 20 kGy; 4 – 50 kGy; 5 – 100 kGy

Analiza FTIR a relevat o creștere a absorbăței cu timpul de iradiere, deci cu doza de iradiere a principalelor grupări oxigenate (hidroxil și carbonil). Banda corespunzătoare dublei legături dienice a fost identificată la $\sim 810 \text{ cm}^{-1}$, intensitatea acesteia scăzând cu creșterea timpului de iradiere ca urmare a consumului acestei componente.

Din analiza indicilor de carbonil și hidroxil pot fi observate doua efecte:

- o creștere puternică și cu aceeași rată (raportat la doză) a gradului de oxidare pentru LDPE și EPDM și o creștere surprinzător de mică pentru PP, toate materialele fiind neaditivate cu particule. Acest comportament poate fi explicat prin contribuția sistemelor de stabilizare uzinală, materialele polimerice fiind utilizate în starea în care au fost primite, fără a se interveni asupra lor, cu excepția compoundării cu silice;

- creșterea indicelui de carbonil care urmează o tendință similară pentru PE și EPDM, sugerând că interacțiunea cu particulele de SiO_2 este mică; în cazul PP, se observă că indicele de carbonil tinde să rămână constant, deși se cunoaște că susceptibilitatea la iradiere a PP este considerabil mai mare decât a PE. Acest comportament se poate explica printr-o interacțiune favorabilă a radicalilor liberi induși ai PP cu nanoparticulele de SiO_2 și, posibil, cu sistemul de stabilizare inițial, care conduce la o radiostabilizare mai eficientă a materialului cu matrice polipropilenă.

Analiza datelor de spectroscopie dielectrică a pus în evidență o creștere a rezistivității electrice, la doze mari de iradiere, pentru materialul de EPDM aditivat cu diferite concentrații de nano silice, adică materialul nanocompozit prezintă proprietăți izolatoare mai bune. Rezistivitatea electrică a materialelor nanocompozite pe bază de LDPE și PP este mai mică.

În cazul amestecurilor polimerice de EPDM/IIR, datele de CL (Fig. 8.14-8.16) obținute sugerează faptul că amestecurile polimerice prezintă o stabilitate la radiații mai bună decât polimerul EPDM individual, atât la probele neiradiate cât și la cele iradiate. Acest lucru poate fi pus pe seama radicalilor liberi produși de cauciucul butilic (acesta fiind mai susceptibil la iradiere decât EPDM) care se grezează pe macromoleculele de EPDM sau prin recombinarea acestora pentru a reface structura inițială.

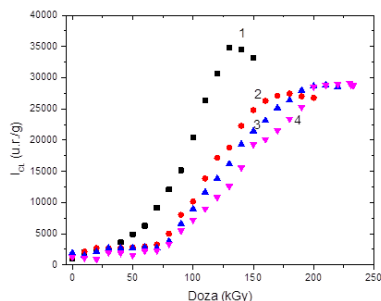


Fig. 8.14 – Curbele de CL (200°C, aer) înregistrate pe amestecuri **neiradiate** de EPDM/IIR la diferite concentrații EPDM/IIR: 1 – 100:0; 2 – 25:75; 3 – 50:50; 4 – 75:20

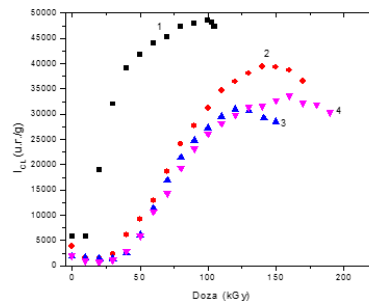


Fig. 8.15 – Curbele de CL (200°C, aer) înregistrate pe amestecurile EPDM/IIR iradiate în aer (doza = 10 kGy) la diferite concentrații EPDM/IIR: 1 – 100:0; 2 – 25:75; 3 – 50:50; 4 – 75:20

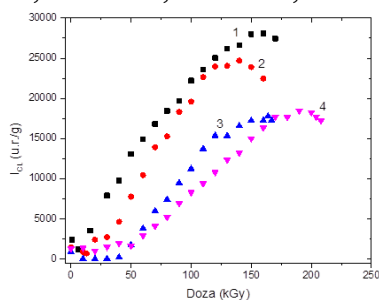


Fig. 8.16 – Curbele de CL (200°C, aer) ale amestecurilor EPDM/IIR iradiate în aer (doza = 20 kGy) la diferite concentrații EPDM/IIR: 1 – 100:0; 2 – 25:75; 3 – 50:50; 4 – 75:20

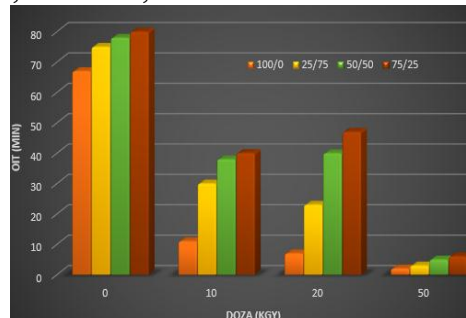


Fig. 8.17 – Dependența valorilor OIT de doză și concentrația de IIR din amestecul EPDM/IIR

În cadrul acestui studiu a fost pus în evidență și efectul mediului de iradiere asupra stabilității la oxidare a amestecurilor polimerice EPDM/IIR.

Viteza de propagare a reacției de oxidare la termooxidarea amestecurilor EPDM/IIR iradiate în mediu apos și salin prezintă valori mai mari decât probele iradiate în aer. În funcție de tipul de mediu, viteza de propagare a oxidării caracterizează capacitatea materialului de a rezista la atacul simultan al temperaturii, radiații ionizante și a agenților oxidanți (oxigenul, produși de radioliză ai apei).

Expunerea la radiații γ a amestecurilor polimerice în soluție salină conduce la obținerea unor valori OIT apropiate, deoarece ionii de clor pot favoriza reacțiile de reticulare în faza EPDM.

Conținutul diferit de IIR din amestecurile studiate determină obținerea unor viteze de propagare a oxidării diferite pentru fiecare tip de macromoleculă. Degradarea termică a amestecurilor neiradiate sau γ -iradiate urmează un mecanism de tip Bolland-Gee [34], dovedind că acest proces este unul radicalic.

Interacțiunile între cei doi componenți ale amestecurilor sunt reflectate de diferențele dintre parametrii cinetici obținuți. Susceptibilitatea la oxidare a componentelor crește atât datorită creșterii dozei cât și mediului de iradiere.

Iradierea amestecurilor polimerice dintre terpolimerul etilen-propilen-dienic și cauciuc butilic conduce la obținerea unui material cu proprietăți ameliorate, comparativ cu polimerii individuali, ca stabilitatea termică și la radiații, în special la doze mici de iradiere.

9. STUDIUL COMPORTĂRII LA IRADIERE A UNOR MATERIALE COMPOZITE DE TIP PA6/ELASTOMER

În cadrul acestui capitol a fost realizat un studiu de stabilitate la radiații a unor amestecuri polimerice de PA-6/elastomer: PA-6/EPDM și PA-6/Exxelor (tip de EPDM funcționalizat cu anhidridă maleică).

Studiul comportării la iradiere a PA-6 neaditivată, realizat prin analize FTIR și DSC au pus în evidență existența unor procese de reticulare ca urmare a modificărilor benzilor de absorbție de la 1100 și 1118 cm^{-1} , creșterea concentrației de compuși carbonilici ca urmare a oxidării radioinduse are loc până la aproximativ 600 kGy, când se ajunge la saturare, datorită consumului oxigenului dizolvat în material, precum și creșterea concentrației de formă cristalină γ .

În cazul amestecului PA-6/EPDM s-a observat faptul că valorile indicilor de carbonil scad cu creșterea concentrației de EPDM din amestecul poliamidic pentru probele iradiate, în timp ce la probele neiradiate efectul este invers (Fig. 9.9). Acest comportament poate fi o explicat prin faptul ca iradierea favorizează apariția unor procese de reticulare în structura amestecului poliamida/EPDM și contribuie la obținerea unor materiale cu rezistență la iradiere îmbunătățită. Acest fapt a fost pus în evidență și prin teste de stabilitate realizate prin chemiluminescență, fiind observată o scădere a vitezei de propagare a oxidării și a concentrației de hidroperoxizi de la o concentrație de EPDM în PA-6 de 30 % la 10 %.

În cazul amestecului PA-6/Exxelor se poate observa, din analiza indicilor de carbonil (Fig. 9.16), o scădere a stabilității la oxidare de la 5% la 20 % PA-6/Exxelor până la doze de iradiere mai mici de 100 kGy. La doze mai mari de 100 kGy, sensul stabilității este invers, adică concentrația mai mare de elastomer maleinizat în Pa-6 induce o stabilitate mai mare decât la concentrații mici, chiar la doze foarte mari de iradiere (800 kGy).

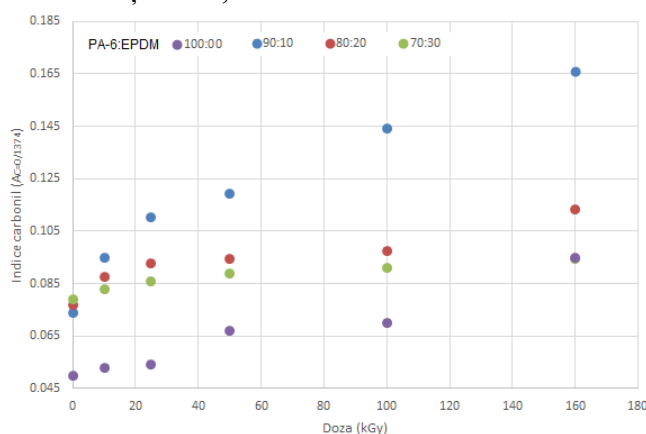


Fig. 9.9 – Variația indicelui de carbonil cu doza de iradiere și cu concentrația de EPDM

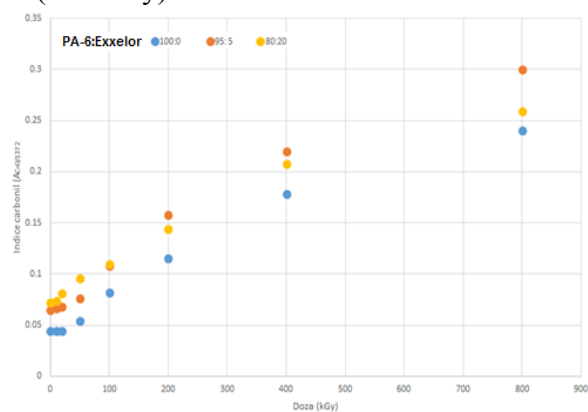
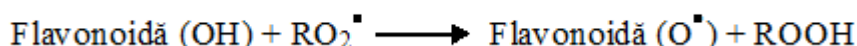


Fig. 9.16 – Variația indicilor de carbonil cu doza de iradiere și concentrația de Exxelor

Acest studiu a pus în evidență posibilitatea utilizării unor amestecuri de PA-6/elastomer în scopul obținerii unor materiale electroizolante cu stabilitate ridicată la radioxidare, chiar la doze mari de iradiere și proprietăți mecanice (precum flexibilitatea amestecului, indusă de componenta elastomerică) îmbunătățite.

10. STUDIUL CAPACITĂȚII ANTIOXIDANTE A UNOR COMPUȘI NATURALI

În cadrul acestui capitol a fost pusă în evidență posibilitatea utilizării unor compuși naturali obținuți din plante la stabilizarea unui substrat organic de tip poliolefinic la termooxidare, activitatea antioxidantă a acestor compuși fiind datorată unui conținut ridicat de flavonoide. Aceste flavonoide conțin grupe hidroxil foarte reactive care interacționează cu radicalii liberi formați în diferite procese de degradare după următorul mecanism:



Tehnica de chemiluminescență a fost utilizată la studiul eficacității antioxidante a unor compuși naturali disponibili comercial (Fig. 10.2) și extrași în laborator din plante din familia Apiaceae (pătrunjel, mărar, leuștean și țelină) (Fig. 10.4) și din familia Labiatae (salvie, rozmarin, cimbru, oregano) (Fig. 10.5).

Capacitatea antioxidantă a acestor extracte din plante este datorată existenței în structura lor a două clase de compuși fenolici: acizii fenolici (acizi hidroxicinamici: acid cafeic, acid clorogenic, acid sinapic; acizi hidroxi benzoici: acid galic, acid o-hidroxi benzoic, m-hidroxi benzoic) și a diterpenelor fenolice (acidul carnosic). Dintre acești compuși cea mai mare activitate antioxidantă o prezintă acidul cafeic și acidul carnosic. Activitatea antioxidantă a acidul carnosic este datorată posibilității de oxidare în cascada a acestui compus, fiecare compus intermediar fiind la rândul său un antioxidant eficient.

Antioxidanții polifenolici obținuți din plante pot constitui o alternativă antioxidantilor sintetici, ca BHT (Fig. 10.11), la întârzierea începerii procesului de oxidare, fiind demonstrată ca existența lor în substratul organic contribuie la extinderea perioadei de inducție a oxidării.

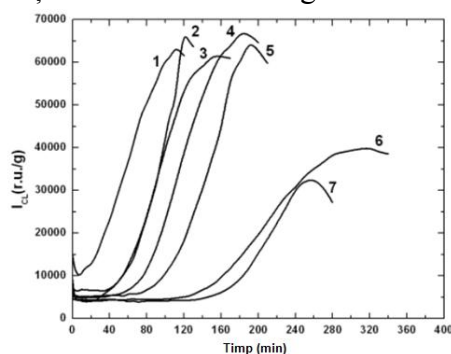


Fig. 10.2 – Curbe de CL izoterme (150°C, aer) pentru parafina nestabilizată (1) și stabilizată cu 0,25% flavonoide: (2) – Naringenina; (3) – Hesperidina; (4) – Epicatechina; (5) – Epigallocatechina; (6) – Morin; (7) – Quercitina

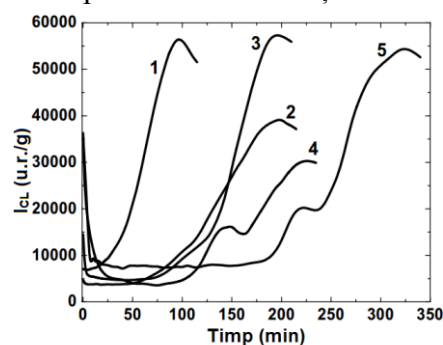


Fig. 10.4 – Curbe de CL izotermă (150°C, aer) înregistrate pe parafină aditivată (0,25% w/w) cu diverse extracte de plante din familia Apiaceae: 1 – neaditivată; 2 – țelină; 3 – leuștean; 4 – mărar; 5 – pătrunjel

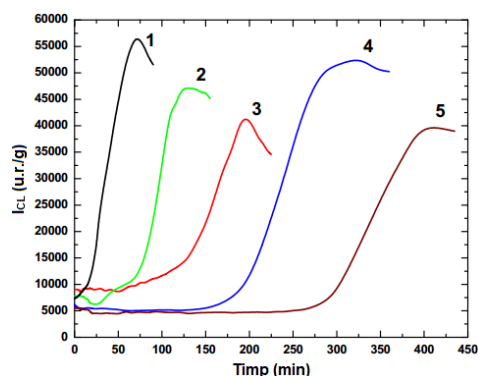


Fig. 10.7 – Curbe de CL izotermă (150°C, aer) înregistrate pe parafină aditivată (0,25% w/w) cu diverse extracte de plante din familia Labiatae: 1 – neaditivată; 2 – Oregano; 3 – Cimbru; 4 – Rozmarin; 5 – Salvie

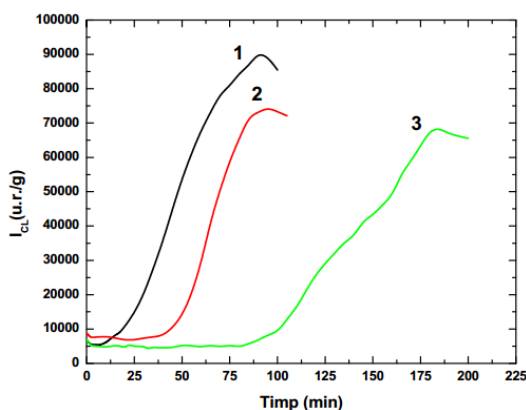


Fig. 10.11 - Curbe de CL izotermă (168°C, aer) înregistrate pe parafină neaditivată (1) și aditivată (0,25% w/w) cu BHT (2) și acid carnosic (3)

11. MĂSURĂTORI DOZIMETRICE PE SISTEME ECB PRIN OSCILOMETRIE LA FRECVENȚE ÎNALTE

Pentru evaluarea duratei de viață a materialelor polimerice electroizolante utilizate în medii de radiații ionizante, prin aplicarea modelului cinetic simplu propus (Cap. 6), este necesară cunoașterea condițiilor de îmbătrânire la iradiere, precum doza totală absorbită de aceste materiale.

În acest sens a fost dezvoltată o metodă de determinare a dozei absorbite de un dozimetru pe bază de etanol-monoclorbenzen (ECB) prin utilizarea oscilometriei la frecvențe înalte. Metodologia de determinare a dozei absorbite de sistemele de ECB are la bază concentrația de HCl produsă în timpul iradierii ca măsură a dozei absorbite.

În cadrul acestor lucrări au fost utilizate trei tipuri de celule de măsură (Fig. 11.1) proiectate și construite în cadrul CERN, iar măsurătorile au fost realizate cu un dispozitiv format dintr-un generator de semnal și un analizor vectorial.

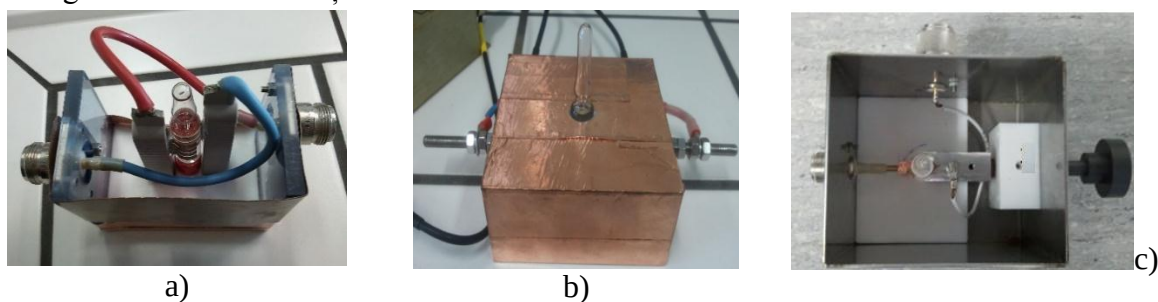


Fig. 11.1 – Celule de măsură: a) semi-ecranată, electrozi din Cu; b) celula din macor ecranată cu folie de Cu; c) celulă metalică cu capac, complet ecranată

Etapele de obținere a dozei absorbite de sistemul dozimetric ECB pot fi sumarizate astfel:

- determinarea frecvenței la care se poate realiza măsurătoarea oscilometrică. Acest lucru se realizează prin baleierea frecvenței și alegerea frecvenței la care răspunsul analizorului este maxim (200 MHz, în cazul de față);
- realizarea curbei de calibrare utilizând fiole de ECB cu doză cunoscută (Fig. 11.2)
- realizarea de măsurători pe sisteme ECB cu doză necunoscută.

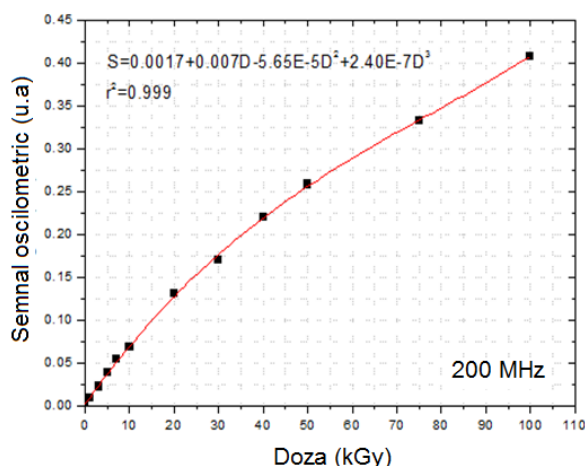


Fig. 11.2 – Variația semnalului oscilometric cu doza de iradiere. Determinarea curbei de calibrare

Principalul avantaj al acestei metode este dat de lipsa contactului între electrozii celulei de măsură cu soluția de ECB, fiind nedistructivă, contribuind la posibilitatea realizării de măsurători dozimetrice în orice moment după iradiere. Acest lucru este posibil și datorită stabilității în timp a soluției dozimetrice de ECB. Domeniu de doză în care soluția ECB este eficientă poate merge până la 300 kGy.

Fiabilitatea metodei oscilometrice propuse, aplicată soluțiilor ECB, a fost pusă în evidență prin compararea rezultatelor obținute pe sisteme ECB cu cele obținute pe dozimetre pe bază de alanine, gradul de corelare fiind de 0,99.

CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE

O primă direcție de cercetare a constat în propunerea și verificarea unui model cinetic simplu de degradare care să permită evaluarea duratei de viață și a duratei de viață reziduale a materialelor expuse în câmpuri de radiații, dar și în diferite alte condiții (medii nenucleare), direct pe materialele expuse în condițiile de exploatare, fără a fi necesară efectuarea unor teste accelerate în condiții simulate.

Deși foarte simplu, modelul ia în considerare efectul combinat al tuturor factorilor de solicitare care acționează în condițiile de serviciu.

Metoda propusă, se bazează pe determinarea (prin tehnica DSC sau CL) valorilor OIT ale unor probe de mici dimensiuni și permite evidențierea și monitorizarea punctelor fierbinți de-a lungul cablurilor aflate în utilizare.

Deoarece influența factorilor de mediu, cum sunt umiditatea sau temperatura, se regăsește în nivelul general de degradare a materialului în condițiile respective, influența acestor factori asupra rezultatului prognozei este minimă.

Metoda propusă este aplicabilă pentru toate materialele polimerice de izolație (pe bază de LDPE, HDPE, XLPE, copolimeri EPR și EVA, etc) a căror stabilitate este controlată prin utilizarea unor captori de radicali cum sunt fenolii împiedicați steric sau aminele secundare. O comportare specifică a fost observată pentru materialele polimerice expandate (cum PE expandată) pentru care investigarea comportării la oxidare s-a dovedit mai adecvată prin măsurători neizoterme. În cadrul lucrării a fost pusă la punct o metodologie de conversie a datelor obținute din măsurători neizoterme (OOT) în date de timp de inducție a oxidării (OIT) pentru orice temperatură de măsurare.

Modelul cinetic a fost aplicat cu succes în evaluarea duratei de viață a izolațiilor de cablu pe bază de polietilenă expandată atât pe cabluri iradiate în condiții controlate cât și pe cele în condiții de utilizare în SPS, susceptibilitatea la radiooxidare a polietilenei expandate fiind mai mare decât la celelalte tipuri de polietilenă, datorită prezenței agenților de gonflare.

Modelul cinetic poate fi aplicat și pentru materialele pe bază de copolimer EVA, fiind identificate în acest caz două tipuri de materiale, în funcție de parametri de oxidare obținuți din măsurătorile DSC. O primă categorie (materiale de tip I) se caracterizează prin valori mai mici ale ΔH_D (< 200 J/g) și OOT (≤ 275 °C), pentru acestea fiind aplicabil determinarea directă a OIT din măsurători izoterme. Pentru materialele din cea de a doua categorie (materiale de tip II) caracterizate de valori ΔH_D (> 300 J/g) și OOT (≥ 300 °C) este aplicabilă măsurare neizotermă a OOT, urmată de conversia OOT la OIT menținută mai sus.

O a doua direcție de cercetare a constatat în caracterizarea la degradare în diferite condiții a unor materiale electroizolante polimerice cu structură compozită pe bază de LDPE prin utilizarea metodei DSC.

Tehnica DSC a fost aplicată pentru diagnoza degradării și investigarea diferențelor dintre diferite materiale compozite electroizolante cu matrice din LDPE supuse îmbătrânirii în serviciu în condiții de interior sau îmbătrânirii în laborator în diferite condiții. A fost pusă în evidență o susceptibilitate mai mare la degradare a materialelor electroizolante de culoare albă, care au conținut o cantitate mare de TiO₂ comparativ cu cele colorate.

Pentru evaluarea duratei de viață a acestor materiale în condiții nenucleare fără expunere directă la lumina solară s-a aplicat modelul cinetic propus în cadrul prezentei lucrări fiind estimate durate de viață de cca. 11 ani pentru izolația maron și < 5 ani pentru izolația albă. Aceste valori sunt bine corelate cu observațiile directe asupra acestor cabluri, fiind observate fisuri pe izolația albă după timpi de serviciu mai mari de 5 ani. Aceste diferențe de comportare au fost atribuite prezenței particulelor de TiO₂ cu un efect fotocatalitic intens, chiar în condițiile unor intensități slabe ale radiației luminoase. Influența decisivă a efectului fotocatalitic al TiO₂ asupra duratei de viață a materialului alb este dovedită de faptul că, în stare protejată cu mantaua din EVA, durata de viață a acestuia depășește 25 de ani, la fel ca și în cazul celorlalte materiale, diferit colorate. Prezența unor cantități mici de titan în celelalte materiale, identificată prin analiză elementală, poate explica diminuarea observată a duratei de viață a acestor izolații atunci când se găsesc în stare liberă, comparativ cu starea complet ferită de acțiunea luminii (sub manta).

În afara împiedicării efectului luminii asupra materialului de izolație, mantaua pare să contribuie și la limitarea pierderii de antioxidant la temperatura ambiantă prin procese fizice. Durata de viață a materialului electroizolant situat în atmosferă deschisă de aer (cum este cazul sectoarelor neprotejate ale cablurilor multiconductor – în zona conexiunilor) va fi în consecință mai mică datorită scăderii treptate a concentrației stabilizatorului.

Diferențele de comportare între materialele studiate își au originea în diferențele semnificative dintre concentratele (masterbatch) folosite pentru aditivarea matricei de LDPE. Compoziția masterbatch-ului alb și a materialelor izolatoare rezultate din acesta este semnificativ diferită de celelalte, atât din punctul de vedere al polimerului de bază, precum și al compoziției chimice (nivelului de stabilizare, natura colorantului, natura componentei anorganice), rezultând de aici diferențe semnificative în comportamentul la îmbătrânire.

Studiul experimental efectuat a dovedit că tehnica DSC este un instrument util în caracterizarea calitativă și cantitativă a diferențelor dintre materialele polimerice utilizate în construcția cablurilor, cât și a diferențelor în comportamentul la îmbătrânire a acestora în condiții de laborator, în depozitare sau în exploatare.

O altă direcție de cercetare a constatat în studiul comportamentului la oxidare unor matrici polimerice pe bază de EPDM, modificată cu particule de nano-silice (comparativ cu PE și PP) și cu cauciuc izobutilic (IIR) și PA-6, modificată cu două tipuri de elastomeri (EPDM și Exxelor – funcționalizat cu anhidridă maleică).

Au fost realizate studii comparative de stabilitate la radiooxidare între nanocompozitele pe bază de EPDM/nano-SiO₂ și nanocompozitele pe bază de LDPE/nano-SiO₂ și PP/nano-SiO₂.

Curbele de CL înregistrate pe materialul de EPDM neaditivată și aditivată cu nano silice au pus în evidență, în urma iradierii, existența unui maxim la temperaturi joase (cca. 100 °C) datorat formării unei cantități importante de radicali peroxi ca urmare a scindării radioinduse a

dublei legături a componentei dienice. Acest maxim de temperatură joasă apare la temperaturi din ce în ce mai joase odată cu creșterea dozei de iradiere în timp ce valorile intensității maxime de CL se deplasează spre valori mai mari și nu pare a fi influențat de prezența șarjei minerale, deci se poate conchide că umplutură anorganică prezintă o influență scăzută asupra formării radicalilor peroxi.

A fost observată o stabilitate mai mare a probei cu 5 % SiO₂ comparativ cu proba neaditivată, ce poate fi explicată prin aceea că stabilitatea la termooxidarea postiradiere a compozitelor poliolefinice este determinată nu doar de prezența antioxidantului captor de radicali sau descompunător de hidroperoxizi ci și de prezența șarjei minerale. În cazul unei interacțiuni favorabile cu matricea polimerică, aceasta poate determina o pondere mare a reacțiilor de terminare la interfața polimer-particulă minerală, precum și o reducere importantă a difuziei oxigenului în material, ambele procese contribuind la reducerea vitezei de oxidare.

Analiza FTIR a relevat o creștere a absorbției cu timpul de iradiere, deci cu doza de iradiere a principalelor grupări oxigenate (hidroxil și carbonil). Banda corespunzătoare dublei legături dienice a fost identificată la ~ 810 cm⁻¹, intensitatea acesteia scăzând cu creșterea timpului de iradiere ca urmare a consumului acestei componente.

Din analiza indicilor de carbonil și hidroxil pot fi observate doua efecte:

- o creștere puternică și cu aceeași rată (raportat la doză) a gradului de oxidare pentru LDPE și EPDM și o creștere surprinzător de mică pentru PP, toate materialele fiind neaditivat cu particule;

- creșterea indicelui de carbonil care urmează o tendință similară pentru PE și EPDM, sugerând că interacțiunea cu particulele de SiO₂ este mică; în cazul PP, se observă că indicii de carbonil tind să rămână constant, deși se cunoaște că susceptibilitatea la iradiere a PP este considerabil mai mare decât a PE.

Analiza datelor de spectroscopie dielectrică a pus în evidență valori mai mari ale rezistivității electrice pentru probele cu concentrație mai mare a șarjei minerale și indică faptul că prezența nanoumpluturii determină o conservare mai bună a proprietăților izolatoare ale materialului supus iradierii.

În cazul amestecurilor polimerice de EPDM/IIR, datele de CL obținute sugerează faptul că amestecurile polimerice prezintă o stabilitate la radiații mai bună decât polimerul EPDM individual, atât la probele neiradiate cât și la cele iradiate.

Viteza de propagare a reacției de oxidare la termooxidarea amestecurilor EPDM/IIR iradiate în mediu apos și salin prezintă valori mai mari decât probele iradiate în aer.

Iradierea amestecurilor polimerice dintre terpolimerul etilen-propilen-dienic și cauciuc butilic conduce la obținerea unui material cu proprietăți ameliorate, comparativ cu polimerii individuali, ca stabilitatea termică și la radiații, în special la doze mici de iradiere.

În cazul amestecului PA-6/EPDM s-a observat faptul că valorile indicilor de carbonil scad cu creșterea concentrației de EPDM din amestecul poliamidic pentru probele iradiate, în timp ce la probele neiradiate efectul este invers.

Din analiza indicilor de carbonil, o scădere a stabilității la oxidare de la 5% la 20 % PA-6/Exxelor până la doze de iradiere mai mici de 100 kGy. La doze mai mari de 100 kGy, sensul stabilității este invers, adică concentrația mai mare de elastomer maleinizat în Pa-6 induce o stabilitate mai mare decât la concentrații mici, chiar la doze foarte mari de iradiere (800 kGy).

Acest studiu a pus în evidență posibilitatea utilizării unor amestecuri de PA-6/elastomer în scopul obținerii unor materiale electroizolante cu stabilitate ridicată la radioxidare, chiar la doze mari de iradiere și proprietăți mecanice (precum flexibilitatea amestecului, indusă de componenta elastomerică) îmbunătățite.

În ultima parte a tezei este analizată prin CL eficiența unor antioxidanți naturali obținuți prin extracție din plante din familia Apiaceae (pătrunjel, mărar, leuștean și țelină) și din familia Labiatae (salvie, rozmarin, cimbru, oregano). Activitatea antioxidantă a acestor compuși, dovedită prin stabilizarea la termooxidare a unor materiale poliolefinice este datorată unui

conținut ridicat de flavonoide, substanțe care conțin grupări hidroxil foarte reactive care pot capta radicalii liberi după următorul mecanism:

Antioxidanții polifenolici obținuți din plante pot constitui o alternativă la antioxidanții sintetici (ca BHT), nu doar pentru stabilizarea unor produse alimentare (cum sunt uleiurile pentru prajire), dar și a ambalajelor pentru produsele alimentare și farmaceutice, precum și a unor materiale polimerice mai puțin agresive față de mediul ambiant.

De asemenea este prezentată și o metodă oscilometrică dezvoltată în cadrul laboratorului de determinare a dozei absorbite de o soluție dozimetrică pe bază de etanol-monoclorbenzen (ECB) la frecvențe înalte. Această metodă se bazează pe modificările radionduse în soluția de ECB, anume creșterea conductivității electrice cu doza absorbită.

Principalul avantaj al acestei metode este dat de lipsa contactului între electrozii celulei de măsură cu soluția de ECB, fiind nedistructivă, contribuind la posibilitatea realizării de măsurători dozimetrice în orice moment după iradiere. Acest lucru este posibil și datorită stabilității în timp a soluției dozimetrice de ECB. Domeniu de doză în care soluția ECB este eficientă poate merge până la 300 kGy.

Fiabilitatea metodei oscilometrice aplicate soluțiilor ECB a fost pusă în evidență prin compararea rezultatelor obținute pe sistemul ECB cu cele obținute pe dozimetre pe bază de alanină.

Contribuțiile originale ale prezentei teze pot rezumate astfel:

- punerea la punct și testarea pe un număr mare de cabluri și într-o varietate de condiții de solicitare a unui model cinetic de degradare simplu, care permite evaluarea duratei de viață reziduale a cablurilor în condițiile unor cantități foarte mici de probă (de ordinul miligramelor) fără a fi absolut necesară existența datelor de referință (valorilor inițiale) ale materialului supus evaluării;

- comparativ cu metodele clasice utilizate pentru evaluarea stării cablurilor, metoda propusă permite o evaluare precisă a stării de degradare a acestora și a duratei de viață reziduale pe baza datelor de stabilitate termooxidativă obținute din măsurători de DSC sau CL;

- metoda propusă este aplicabilă pentru gestionarea cablurilor în instalații de iradiere complexe, facilitând decizia de înlocuire a cablurilor uzate pe baza evaluării duratei de viață reziduale a acestora din date obținute pe cabluri reale sau pe probe martor;

- este propusă o cale originală de măsurare a dozei absorbite în materialele iradiat folosind sistemul etanol-monoclorbenzen (ECB) și detecția oscilometrică prin spectroscopie la frecvențe înalte;

- obținerea unor materiale noi (cum sunt amestecurile polimerice dintre PA6/elastomer și EPDM/cauziuc izobutilic) cu proprietăți fizice și chimice ameliorate prin procesare radiochimică a acestora;

- rezultatele originale obținute au făcut obiectul unor rapoarte tehnice (elaborate la CERN), 6 lucrări publicate în reviste cotate ISI și 5 lucrări comunicate în cadrul unor conferințe internaționale. O serie de lucrări sunt în prezent în stadiu avansat de elaborare sau au fost deja transmise spre evaluare în vederea publicării.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

[34] Bolland JL (1949). *Q. Rev. Chem. Soc.*, **3**, p. 1-21

[160] Zaharescu T, Jipa S, Mantsch A, Henderson D (2013). *Radiat. Phys. Chem.* **84**(1), p. 35–38

[171] Ilie SD, Setnescu R, **Lungulescu EM**, Marinescu V, Ilie D, Setnescu T, Mares G (2011). *Polym. Testing* **30**, p. 173

[172] Jipa S, **Lungulescu ME**, Setnescu T, Ilie D, Mantsch A, Zaharescu T (2008). MoDeSt 2008, Septembrie 7 – 11, Liege, Palais de Congres, Belgium

[234] **Lungulescu ME**, Zaharescu T, Pleșa I, Podina C (2014). *J. Optoelectron. Adv. M.*, **16** (5-6), p. 719-725

- [235] **Lungulescu M**, Zaharescu T, Jipa S, Setnescu R, Setnescu T (2008). *J. Optoelectron. Adv. M.*, **10**, p. 834 – 836
- [236] Zaharescu T, **Lungulescu EM**, Caramitu A, Plesa I, Marinescu V (2013) *International Meeting on Radiation Processing - IMRP Shanghai 2013*
- [237] Maris DA, Maris M, Jipa S, Zaharescu T, Kappel W, Mantsch A, **Lungulescu M** (2008). *J. OPTOELECTRON. ADV. M.*, **10** (12), p. 3364-3367
- [238] Jipa S, Zaharescu T, Kappel W, Dumitrescu C, Mariş M, Mantsch A, **LUNGULESCU M** (2008). *Optoelectr. Adv. Mater. Rapid Commun.*, **2**(10), p. 669 – 673
- [240] Ilie SD, **Lungulescu EM**, Teissandier B, Jaquenod FR, Trummer J (2012). RIAC-WG 19.04.2012 <https://indico.cern.ch/event/184877/>
- [244] Gimzewski E (1992). *Thermochim. Acta*, **198**, p. 133-140
- [254] Kissinger HE (1957). *Analyt. Chem.* **29**(11), p. 1702-1706
- [279] Dintcheva NT, Alessi S, Arrigo R, Przybytniak G, Spadaro G (2012). *Radiat. Phys. Chem.* **81**, p. 432-436
- [325] Vértes A, Nagy S, Klencsár Z, Lovas RG, Rösch F (2010). *Handbook of Nuclear Chemistry* (2nd ed). Springer, Londra, p. 2296