

Istraživanje prirodnog starenja elastomernog materijala

Dragana Marković, dipl. hem.¹⁾
Dr Miodrag Stojanović, dipl.inž.¹⁾

Ispitivan je elastomerni materijal na bazi mešavine prirodnog (NR) i 1,4 cis-polibutadijenskog (BR) kaučuka, sastava NR:BR=90:10, pri procesu prirodnog starenja. Paralelno je ispitivana i mogućnost zaštite istog materijala od procesa prirodnog starenja primenom površinskog premaza na bazi polihloroprenskog (CR) kaučuka. Proces starenja je praćen periodičnim ispitivanjem fizičko-mehaničkih svojstava i vizuelnog izgleda opitnih uzoraka, nezaštićenih i zaštićenih površinskim premazom, pre i tokom njihovog šestogodišnjeg izlaganja prirodnom starenju na otvorenom prostoru, u dva klimatski različita područja.

Cljučne reči: Polimeri, elastomeri, prirodni kaučuk, sintetički polibutadijenski i polihloroprenski kaučuci, starenje elastomernog materijala, zaštita od starenja, zaštita PSG sredstvom, fizičko-mehanička svojstva, vizuelna svojstva.

Uvod

STARENJE polimera je proces koji počinje od samog trenutka formiranja makromolekulskih lanaca. Starenje podrazumeva sve procese koji dovode do različitih promena i oštećenja, a koji za posledicu imaju smanjenje veka upotrebljivosti proizvoda.

Uzroci starenja polimernog proizvoda u atmosferskim uslovima mogu da budu: sunčeva svetlost, vlaga, kiša, povišena temperatura, ozon i neki drugi specifični faktori kao što su npr. razni hemijski agensi. U praktičnim uslovima klimatski faktori deluju kombinovano izazivajući starenje uzoraka.

Starenje polimera je prvenstveno posledica cepanja osnovnog polimernog ugljovodoničnog lanca, kao i slabljenja sekundarnih međumolekulskih veza. Tokom starenja dolazi do degradacije pri čemu nastaju isparljivi produkti koji mogu da deluju kao plastifikatori, ili pak da dovedu do ukrućenja umrežene strukture. Bez obzira na to koji se tip degradacionih reakcija odvija, krajnji rezultat je uvek pogoršanje fizičkih, hemijskih, mehaničkih, ili drugih svojstava materijala.

Nastale promene u polimernom materijalu manifestuju se:

- obojenjem materijala ili gubitkom boje,
- pojavom naprslina po površini,
- gubitkom sjaja površine,
- "iscvetavanjem" sumpora na površini,
- deformacijom materijala,
- pogoršanjem mehaničkih, fizičkih i drugih svojstava.

Brzina procesa starenja specifična je osobina svakog polimera i zavisi, ne samo od tipa polimera, već i od niza faktora kao što su: tip i količina punilaca, omekšivača i drugih aditiva (posebno onih za zaštitu polimera od procesa starenja), odnosno mnogobrojnih spoljašnjih faktora (klimatski faktori, hemijski agensi, ...) kojima je izložen polimer u toku eksploatacije ili skladištenja [1-4]. Čak i hemijski istovetni polimeri pokazuju različito ponašanje

prema starenju u istim uslovima primene, što je posledica različitih uslova proizvodnje, prerade ili dorade. U zavisnosti od navedenih i drugih uticajnih faktora, vek bezbedne i zadovoljavajuće upotrebe polimernog proizvoda varira, od relativno kratkog vremenskog perioda do nekoliko decenija.

Otpornost polimernih materijala prema razornom dejstvu atmosferskih i drugih specifičnih faktora, jedna je od najznačajnijih karakteristika o kojoj mora da se vodi računa pri njegovom izboru za određenu namenu. Poznato je da elastomerni materijali na bazi prirodnog kaučuka prirodno stare veoma intenzivno, zbog njegove hemijske strukture. Bez obzira na to, prvenstveno zbog svojih veoma dobrih fizičko-mehaničkih i dinamičkih svojstava, navedeni materijal ima široku primenu.

Pri izradi elastomernih materijala, posebno na bazi prirodnog kaučuka, neophodno je da se pažnja posveti njihovoj zaštiti od štetnih atmosferskih uticaja, i drugih specifičnih faktora koji izazivaju starenje. Kao zaštitna sredstva koriste se različiti dodaci (aditivi): antioksidanti, antiozonanti, UV stabilizatori itd. Pravilan izbor i doziranje ovih i sličnih aditiva, čija je osnovna funkcija da zaštite polimer od procesa starenja, omogućavaju da se svojstva polimernog materijala odrede za svaki specifičan slučaj namene.

Međutim, u nekim slučajevima ovaj način zaštite je ekonomski neopravdan, jer se dešava da recimo izmena postojećeg receptnog sastava elastomernog materijala (preduzeta u cilju postizanja zadovoljavajuće otpornosti prema starenju) zahteva i izmenu tehnološkog postupka proizvodnje. U ovakvim slučajevima celishodnija je primena površinske zaštite premazom na bazi sintetičkih tipova kaučuka, čija je osnovna funkcija da svojim fizičkim prisustvom štiti elastomerni materijal od procesa starenja. Istraživanjima usmerenim u ovom pravcu, došlo se do zaključka da se za ovu namenu koristi elastomer na bazi polihloroprena, koji zbog svoje hemijske strukture poseduje

¹⁾ Vojnotehnički institut VJ, 11000 Beograd, Katanićeva 15

povećanu stabilnost u odnosu na oksidacionu degradaciju.

U okviru ovoga istraživanja ispitivan je elastomerni materijal na bazi mešavine dva kaučuka: prirodnog i 1,4 cis-polibutadijenskog u odnosu 90:10. Sastav odabranog materijala kao i činjenica da je kod elastomera na bazi prirodnog kaučuka proces prirodnog starenja izuzetno intenzivan, ukazali su na neophodnost istraživanja njegove zaštite od uticaja atmosferskih faktora kojima je izložen tokom eksploatacije ili skladištenja na otvorenom prostoru. U tu svrhu preduzeto je istraživanje mogućnosti površinske zaštite premazom na bazi sintetičkog polihloroprenskog kaučuka.

Metode ispitivanja

Proces starenja elastomernog materijala praćen je na osnovu ispitivanja odabranih fizičko-mehaničkih svojstava i vizuelnog izgleda površinskog sloja uzoraka sa i bez primenjene zaštite, pre i nakon planiranog vremenskog perioda njihovog izlaganja starenju.

Ispitivani su:

- Zatezna čvrstoća $\sigma_m = F_m/A_0$ (N/mm²), gde je F_m sila pre ili u momentu kidanja epruvete početnog preseka A_0 .
- Prekidno izduženje $\delta_m = (l_1 - l_0) \cdot 100/l_0$ (%), izraženo u procentima, gde je $(l_1 - l_0)$ promena dužine epruvete u momentu kidanja, u odnosu na prvobitnu mernu dužinu (l_0).
- Otpor prema cepanju $\tau_u = F_{max}/a_0$ (N/mm), predstavlja maksimalno opterećenje (F_{max}) potrebno da tokom istežanja epruvete debljine a_0 uzrokuje njeno cepanje.
- Tvrdoća po Šoru, H_A (H ShA), metodom utiskivanja igle, tvrdomerom tipa A , predstavlja otpor epruvete prema utiskivanju igle pod utvrđenim opterećenjem.
- Izgled površinskog sloja, vizuelnom metodom bez korišćenja uveličavajućeg stakla.

Primenjeni materijali

Elastomerni materijal koji je ispitivan napravljen je na bazi mešavine prirodnog i 1,4 cis-polibutadijenskog kaučuka, u odnosu navedenih komponenti 90:10. Ovaj materijal po kvalitetu zadovoljava zahteve poropisane standardom narodne odbrane. Inače, koristi se za izradu gumeno-me-talnog naplatka kod guseničnih vozila. Uzorci za ispitivanje izuzeti su iz serijske proizvodnje naplatka, iz *Fabrike gumenih proizvoda REKORD*, Rakovica.

Premazno sredstvo primenjeno za zaštitu navedenog elastomernog materijala od procesa prirodnog starenja, predstavlja rastvor gumene smeše na bazi polihloroprenskog kaučuka u tehničkom ksilolu. Poznato je pod trgovačkim nazivom kao "Zaštitno sredstvo PSG".

Plan eksperimentalnog rada

Istraživanja i merenja u okviru ovog rada planirana su tako da se ispita postojanost elastomernog materijala navedenog sastava prema direktnom uticaju atmosferskih faktora, kao i mogućnost njegove zaštite od uticaja istih, primenom površinskog premaza na bazi sintetičkog kaučuka otpornog na oksidacionu degradaciju.

Elastomerni materijal, u obliku folija dimenzija 25x25x2 mm, izlagan je prirodnom starenju, u nenapregnutom stanju, na otvorenom prostoru, u dva klimatski različita

područja, na korozionim stanicama u Nikincima i u Kumboru, tokom šest godina.

Nanošenje zaštitnog premaza na površinu folija vršeno je u dva sloja u međusobno upravnim pravcima, pomoću uređaja – pištolja za pneumatsko raspršivanje tečnosti vazduhom, prečnika dizne 1,5 mm i pri pritisku vazduha 0.33 MPa. Naneti premaz imao je glatku površinu, odnosno bio je bez mehura vazduha, kratera i sličnih nedostataka. Njegov kvalitet kontrolisan je vizuelno bez korišćenja uveličavajućeg stakla.

Tokom planiranog vremenskog perioda starenja, na folijama sa i bez primenjene zaštite ispitivana je vizuelna promena površinskog izgleda. Ostala svojstva ispitivana su na uzorcima od n elemenata – epruveta dobijenih isecanjem folija.

Na osnovu promene ispitivanih svojstava ocenjena je postojanost elastomernog materijala prema starenju u odabranim uslovima. Efikasnost primenjenog premaza kao sredstva za zaštitu elastomernog materijala od procesa prirodnog starenja ispitivana je uporednim praćenjem i poređenjem svojstava uzoraka sa i bez navedene zaštite, nakon istog perioda njihovog izlaganja starenju u istim klimatskim uslovima.

Rezultati ispitivanja

U tabeli 1 prikazani su rezultati ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava i vizuelnog izgleda gumenog materijala bez PSG zaštite, a u tabeli 2 sa zaštitom, pre i tokom šestogodišnjeg izlaganja prirodnom starenju, u nenapregnutom stanju, u oba klimatski različita područja, na korozionim stanicama u Nikincima i u Kumboru.

Obrada i analiza rezultata ispitivanja vršena je primenom statističkih metoda [5] koje se zasnivaju na teoriji uzorka. To znači da nije kontrolisan kvalitet proizvoda u celini nego samo njegov slučajno odabrani deo – uzorak. Na osnovu karakteristika uzoraka donete su ocene o kvalitetu posmatranog skupa, uz određeni rizik.

Ispitivanjem uzorka koji se sastoji od n elemenata, a potom obradom dobijenih n eksperimentalnih rezultata, za svako ispitivano svojstvo, određena je:

$$\text{– aritmetička sredina, } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \text{ i}$$

$$\text{– standardna devijacija, } s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

gde $i=1,2,\dots,n$, a x_i predstavlja vrednost i -tog elementa uzorka.

Promene ispitivanih fizičko-mehaničkih svojstava odabranog gumenog materijala, sa i bez zaštite, u navedenim uslovima prirodnog starenja, prikazane su na slikama 1–4. Na ovim slikama ispitivana svojstva izražena su u procentima, u odnosu na polazno svojstvo pre izlaganja starenju. Aproksimacija prikazanih eksperimentalnih podataka za svako svojstvo pojedinačno vršena je odgovarajućim polinomom trećeg reda.

Radi utvrđivanja efikasnosti primenjenog PSG premaza kao sredstva za zaštitu elastomernog materijala od procesa prirodnog starenja, vršena su uporedna ispitivanja nezaštićenih i zaštićenih uzoraka nakon istog perioda izlaganja starenju, u istim klimatskim uslovima. Uporedo su

ispitivane promene svakog svojstva pojedinačno, a Slika 1. Promene fizičko-mehaničkih svojstava elastomernog materijala u rezultati su prikazani na sl.5.

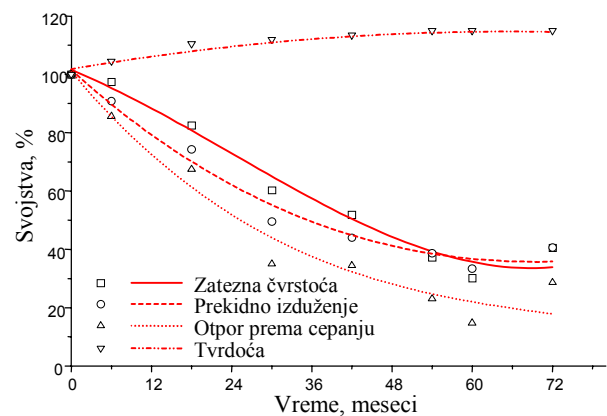
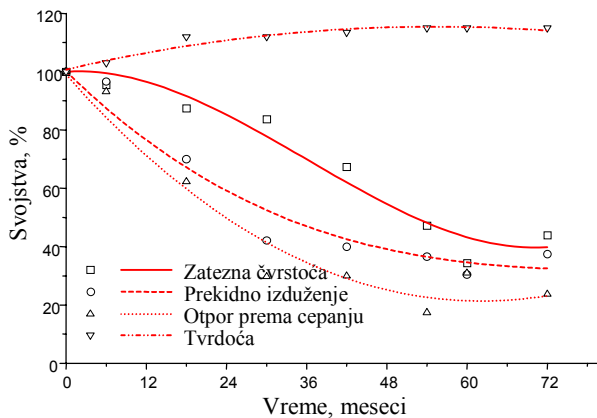
Tabela 1. Rezultati ispitivanja svojstava elastomernog materijala na bazi mešavine kaučuka, sastava NR:BR=90:10 (bez PSG zaštite), pre i tokom šestogodišnjeg izlaganja prirodnom starenju

Vreme izlaganja starenju (meseći)	FIZIČKO-MEHANIČKA SVOJSTVA												Vizuelni izgled
	σ_m (MPa)			δ_m (%)			τ_u (N/mm)			H_A (H Sh A)			
	\bar{X}	s	n	\bar{X}	s	n	\bar{X}	S	n	\bar{X}	s	n	
0	23.9	1.093	40	470	4.65	40	118	16.53	40	67	0.661	40	
Koroziona stanica u Nikincima													
6	22.8	0.772	7	454	18.72	7	110	11.57	7	69	0.707	7	bez promena
18	20.9	0.437	7	329	9.958	7	73.5	17.32	7	75	0.535	7	
30	20.0	0.672	7	198	8.737	7	35.1	7.814	7	75	0.577	7	
42	16.1	0.371	7	188	10.56	7	35.3	2.322	7	76	0.548	7	promene
54	11.3	0.584	5	172	16.25	5	20.5	9.928	5	77	0.837	5	
60	8.23	0.484	5	143	15.93	5	24.7	10.12	5	77	0.837	5	
72	10.5	0.837	5	176	20.15	5	27.9	15.47	5	77	0.707	5	
Koroziona stanica u Kumboru													
6	23.3	0.906	7	427	18.55	7	101	9.83	7	70	0.707	7	bez promena
18	19.7	0.422	7	349	10.60	7	79.5	21.93	7	74	0.655	7	
30	14.4	0.305	7	233	12.22	7	41.3	14.68	7	75	0.488	7	
42	12.4	0.173	7	207	11.55	7	40.7	19.73	7	76	0.837	7	promene
54	8.89	0.344	5	182	9.004	5	27.2	5.538	5	77	0.548	5	
60	7.22	0.334	5	157	14.83	5	17.4	9.932	5	77	0.707	5	
72	9.70	0.733	5	191	22.03	5	33.8	16.28	5	77	0.707	5	

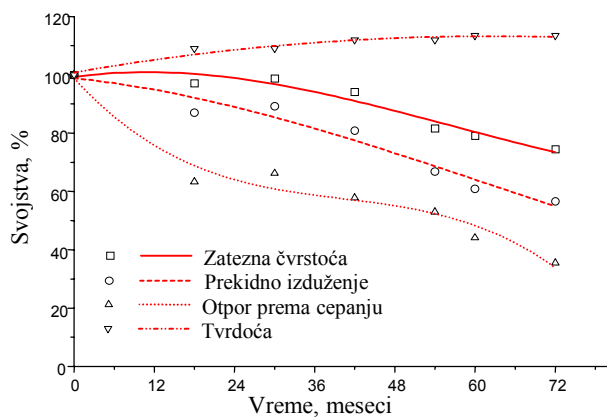
Tabela 2. Rezultati ispitivanja svojstava elastomernog materijala na bazi mešavine kaučuka, sastava NR:BR=90:10, zaštićenog PSG sredstvom, pre i tokom šestogodišnjeg izlaganja prirodnom starenju

Vreme izlaganja starenju (meseći)	FIZIČKO-MEHANIČKA SVOJSTVA												Vizuelni izgled
	σ_m (MPa)			δ_m (%)			τ_u (N/mm)			H_A (H Sh A)			
	\bar{X}	s	n	\bar{X}	s	N	\bar{X}	s	n	\bar{X}	s	n	
0	23.9	1.093	40	470	24.65	40	118	16.53	40	67	0.661	40	
Koroziona stanica u Nikincima													
18	23.2	0.413	7	409	9.544	7	74.7	15.26	7	73	0.655	7	bez promena
30	23.6	0.458	7	419	11.00	7	78.1	12.26	7	73	0.577	7	
42	22.5	0.351	7	380	20.00	7	68.2	2.406	7	75	0.707	7	
54	19.5	0.820	7	314	20.13	7	62.2	5.376	7	75	0.837	7	promene
60	18.9	0.720	5	286	19.15	5	52.1	10.83	5	76	0.837	5	
72	17.8	0.933	5	266	19.17	5	41.9	11.14	5	76	0.707	5	
Koroziona stanica u Kumboru													
18	21.0	0.415	7	416	11.38	7	86.3	23.56	7	72	0.536	7	bez promena
30	22.6	0.504	7	432	10.07	7	89.5	12.35	7	72	0.488	7	
42	20.9	0.153	7	374	24.22	7	66.1	4.878	7	75	0.548	7	
54	17.3	0.320	7	333	34.46	7	73.2	6.276	7	75	0.837	7	promene
60	16.8	0.465	5	291	22.55	5	54.0	10.11	5	76	0.838	5	
72	16.9	0.801	5	261	21.22	5	45.9	13.16	5	76	0.707	5	

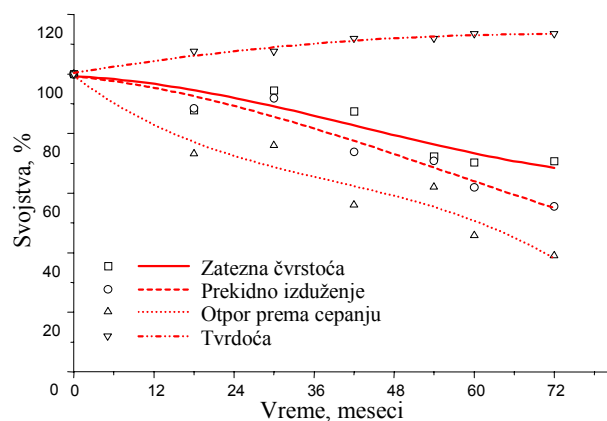
funkciji vremena starenja na korozionoj stanici u Nikincima



Slika 2. Promene fizičko-mehaničkih svojstava elastomernog materijala u funkciji vremena starenja na korozivnoj stanici u Kumboru



Slika 3. Promene fizičko-mehaničkih svojstava elastomernog materijala, sa PSG zaštitom, u funkciji vremena starenja na korozivnoj stanici u Nikincima



Slika 4. Promene fizičko-mehaničkih svojstava elastomernog materijala, sa PSG zaštitom, u funkciji vremena starenja na korozivnoj stanici u Kumboru

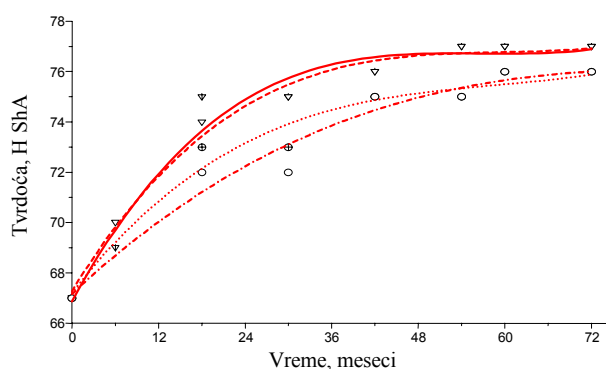
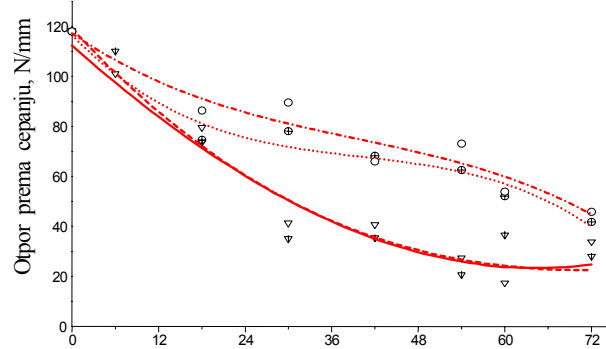
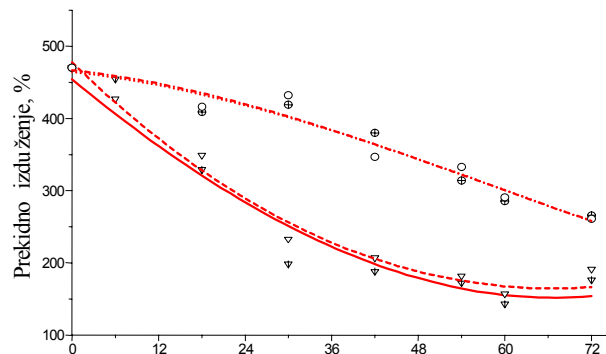
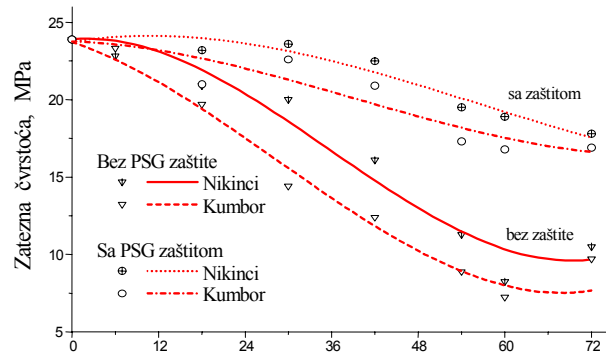
Rezultati ispitivanja fizičko-mehaničkih svojstava ukazuju na kontinualan pad zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja, otpora prema cepanju i porast tvrdće, tokom šestogodišnjeg izlaganja nezaštićenih i zaštićenih uzoraka prirodnom starenju, u oba klimatski različita područja. Pri tome je brzina promene ispitivanih svojstava veća kod uzoraka nezaštićenih PSG sredstvom.

Vizuelnim pregledom stanja površinskog sloja folija (uzoraka) bez zaštitnog premaza već nakon 30 meseci njihovog izlaganja prirodnom starenju, u oba klimatska područja, konstatovana je pojava hrapavosti i izdvajanja finog crnog praha. Navedena promena po površini postaje sve intenzivnija s povećanjem vremena izlaganja uzoraka starenju, što je u skladu s prirodom osnovnog NR kaučuka korišćenog za izradu ispitivanog materijala.

Kod uzoraka sa PSG premazom, čija je osnovna funkcija da svojim fizičkim prisustvom zaštiti elastomerni materijal od procesa ubrzanog prirodnog starenja, prve promene na površinskom sloju su uočene tek u periodu 5-6 godina od momenta izlaganja. Te promene su se manifestovale u delimičnoj promeni boje, odnosno mestimičnoj pojavi takozvanih "mrlja", što je istovremeno ukazivalo na početak procesa degradacije zaštitnog polihloroprenskog premaza

S produženjem vremena izlaganja prirodnom starenju, razlika u kvalitetu odnosno u fizičko-mehaničkim

svojstvima i vizuelnom izgledu uzoraka sa i bez zaštitnog PSG postaje sve izraženija što jasno ukazuje na efikasnost navedene zaštite.



Slika 5. Promene svojstava zatezne čvrstoće, prekidnog izduženja, otpora prema cepanju i tvrdće elastomernog materijala, sa i bez PSG zaštite, u funkciji vremena starenja na korozivnim stanicama u Nikincima i Kumboru

Zaključak

Na uzorcima ispitivanog materijala, zaštićenog i nezaštićenog PSG sredstvom, tokom ispitivanog perioda

izlaganja na korozionim stanicama u Nikincima i Kumboru, uočene su permanentne promene ispitivanih svojstava u odnosu na početno stanje. Te promene se ogledaju u opadanju vrednosti zatezne čvrstoće, relativnog izduženja, otpora prema cepanju, kao i u porastu tvrdoće, uz napomenu da su promene izraženije kod nezaštićenih uzoraka.

Prve vizuelne promene na nezaštićenim uzorcima su uočene nakon 30 meseci, a na zaštićenim uzorcima nakon 60 meseci od momenta izlaganja. Promene na nezaštićenim uzorcima manifestuju se u obliku pojave hrapavosti i izdvajanja finog crnog praha po površini, dok su promene na zaštićenim uzorcima mestimične i u obliku mrlja.

Rezultati ispitivanja su nedvosmisleno pokazali da je korišćenje ispitivanog materijala na otvorenom prostoru

nepoželjno bez dopunske zaštite.

Literatura

- [1] DAVIS,A., SIMS,D. *Weathering of Polymers*. Applied science publishers, London and New York, 1983.
- [2] SCHNABEL,W. *Polimer Degradation*. Principles and Practical Applications, Academie-Verlag, Berlin, 1981.
- [3] JELLINEK,H.H.G. *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- [4] DOLEŽAL,B. *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. Carl Hanser Verlag, München, 1978.
- [5] IVANOVIĆ,B. *Teorijska statistika*. Naučna knjiga, Beograd, 1979.

Rad primljen: 4.12.2001.god.

