

14. KAPITOLA

ZKOUŠKY STÁRNUTÍ

Zkoušky změny vlastností materiálů v čase vlivem okolního prostředí jsou důležité především z pohledu reálných aplikací. Proto se provádí různé zkoušky, kdy jsou zkušební tělesa sledovaného materiálu nejprve vystaveny povětrnostním podmínkám (světlo, teplo,...) a následně se měří změny jejich vlastností a srovnávají se s výsledky neexponovaných zkušebních těles.

Nevratné změny polymerních materiálů, které jsou vyvolány fyzikálními, chemickými či biologickými vlivy v delším časovém období se označují jako stárnutí polymerů. Chemickým či fyzikálně-chemickým působením okolního prostředí na materiál, a tím jeho znehodnocování, se definuje jako koroze. Světelné či tepelné namáhání není nezbytné, ale může korozi výrazně urychlit.

Pokud dochází k rozkladným reakcím při kterých se polymer chemicky mění, tak se jedná o degradaci (odbourávání). Například depolymerace, kdy dochází k rozpadu polymerního řetězce na menší úseky (monomery, oligomery). Výrazné chemické změny ve struktuře polymerního materiálu potom vypovídají o jeho destrukci, čili rozkladu.

Životnost materiálu se definuje jako doba jeho použitelnosti s ohledem na jeho funkčnost a je dána jeho odolností proti stárnutí. Aby se tato doba prodloužila na požadovanou délku anebo alespoň co nejvíce zpomalila, tak se do polymerů anebo kaučuků přidávají prostředky proti stárnutí, tak zvané antidegradanty. Podle jejich účinku se rozlišují antioxidanty (proti působení kyslíku), antiozonanty (ozón), UV absorbéry a další. Vedle toho se používají přísady (stabilizátory), které slouží k zachování původních vlastností jednotlivých materiálů během zpracování, skladování a zejména použití.

Další z aplikačního hlediska důležité parametry, jako jsou například nasákavost, propustnost (plynů i kapalin), rozpustnost a botnění sesíťovaných polymerů jsou většinou silně ovlivněny působením chemikálií. Proto je žádoucí znát účinek těchto vlivů a tomu se přizpůsobit při konkrétní aplikaci.

Vzhledem k náročnosti, a to zejména časové, zkoušek stárnutí přirozenou cestou, využívá se také zrychleného stárnutí při použití umělého světla, tepla či působení chemikálií, které více či méně přesně ukazují na chování materiálu v čase za daných povětrnostních podmínek.

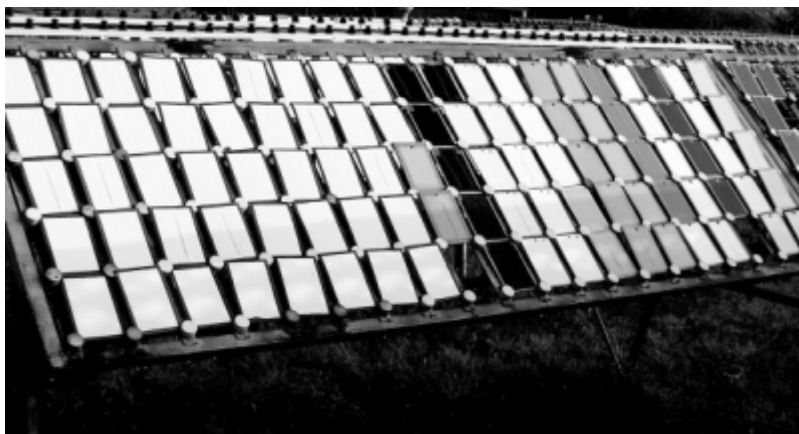
Zkoušky přirozeného stárnutí

Zkušební tělesa se upevňují do rámečků anebo na podložky tak, aby mohl kolem vzorku proudit vzduch, ale aby nedocházelo k jejich prověšování. Takto upevněný vzorek se nakloní pod úhlem 45 ° a nasměruje se k jihu, aby se dosáhlo maximální intenzity slunečního záření (obrázek 14.1). Například při vodorovném uložení by bylo stárnutí rychlejší v důsledku intenzivnějšího působení vody a vlhkosti a následnému vyluhování antioxidantů, změkčovadel a dalších přísad.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 14.1: Zkouška chování nátěrů v atmosférických podmínkách.

Zkoušky lze provádět jak bez napětí, tak při konstantní deformaci (zejména při sledování odolnosti pryže vůči ozónu) i dynamickém namáhání.

Sledované vzorky se odebírají v přesně definovaných intervalech a srovnávají se jejich povrchové a vzhledové (tvorba trhlin, barevné) změny a změny v mechanických vlastnostech oproti neexponovaným vzorkům (tabulka 14.1).

Přitom je však nutné pozorně zapisovat podmínky, při kterých docházelo ke stárnutí. jedná se zejména o denní teploty, relativní vlhkost, množství srážek, délku slunečního svitu, směr a sílu větru, koncentraci ozónu. K urychlení zkoušek, které jsou časově velice náročné se využívá například soustavy zrcadel k zintenzivnění osvětlení, anebo pravidelného sprchování.

Srovnávací zkoušky, tedy jejich četnost je ovlivněna délkou stárnutí. Pokud se sleduje stárnutí po dobu tří let, tak se zkoušky provádí při změně ročního období (jaro, léto, podzim, zima), anebo pololetně, když je zkouška pětiletá. U delších už pouze jednou ročně. Důležitá je také velikost vzorků, množství plniv, změkčovadel, barviv, antioxidantů, stabilizátorů. Například folie do 0,3 mm tloušťky by se měly sledovat každých deset dnů po dobu jednoho roku. Obecně je základním kritériem předpokládaná rychlost změny sledovaných veličin.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tabulka 14.1: Kritéria pro hodnocení stárnutí

Sledovaný faktor	Hodnocení
vnější vzhled ozařované části	ztráta lesku, změna barvy, vznik trhlin, vznik propadlin a nerovností, rozvrstvení, eroze vodou, prachem, prasknutí, objevení plísně
hmota	absolutní či poměrná změna hmoty materiálu, procentuální změna obsahu změkčovadel v polymeru
lineární rozměry	délka, šířka, tloušťka, průměr,...
mechanické vlastnosti	mez pevnosti v tahu, pevnost v ohybu, rázová houževnatost, tažnost, průtažnost
dielektrické vlastnosti	povrchový izolační odpor, objemový elektrický odpor, ztrátový činitel $\tan \delta$, elektrická průrazová pevnost
mechanické vlastnosti ozařovaného povrchu	tvrdost povrchové vrstvy, křehkost povrchové vrstvy (trhliny, praskliny při ohybu zkušební tělesa)

Před samotným srovnávacím měřením je však nezbytné zkušební tělesa (exponovaná i neexponovaná) kondicionovat za společných podmínek. Z výsledků měření se potom stanoví součinitel stárnutí

$$s_p = \frac{\psi}{\psi_0}, \quad s_p = \frac{\psi}{\psi_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

kde

s_p ... koeficient přirozeného stárnutí po určité době

ψ ... sledovaná veličina materiálu po určité době stárnutí

ψ_0 ... sledovaná veličina materiálu před stárnutím

Některé vlastnosti jako změna barvy, či lesku, které se mohou zdát být na první pohled banální z pohledu životnosti materiálu, mohou být pro vybrané aplikace naprosto nevhodné, protože je kladen velký důraz kromě funkčnosti také na estetický vzhled. Přísnost kritérií je tedy dána volena s ohledem na zamýšlenou aplikaci.

U pryžových výrobků se často provádí zkoušky stárnutí na deformovaném vzorku. Například metoda podle van Rossema, kdy se sledují fyzikální vlastnosti zkušebních těles ujišťují před a po působení okolního prostředí.

Jako zkušební tělesa se používají oboustranných lopatek pro tahové zkoušky. Doba stárnutí se určí podle doby, kdy se na povrchu zkušebních těles objeví viditelné praskliny (obvykle 3, 6, 9, 12, 18 nebo 24 měsíců). Po odležení se u zkušebních těles provedou stanovené fyzikální vlastnosti.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Zkoušky zrychleného stárnutí

Zkoušky zrychleného stárnutí umožňují výrazně zkrátit dobu degradace materiálu použitím umělým zesílením vybraného faktoru stárnutí. Podle povahy se tyto zkoušky dají rozdělit na chemické (stanovení absorpce kyslíku) a fyzikální (zvýšená teplota, tlak kyslíku či vzduchu, vyšší koncentrace ozónu, zesílení světla).

Zrychlené stárnutí pryže v horkém vzduchu

Srovnávají se fyzikální vlastnosti zkušebních těles před a po vystavení účinkům horkého vzduchu po určitou dobu, nejčastěji metodou A podle Geera. Z rozdílů obou hodnot a celkové změny vzhledu se usuzuje na odolnost materiálu proti stárnutí.

Zkušební tělesa u pryže mají tvar kroužků či lopatek (jako pro tahové zkoušky), u polymerních materiálů se používají tvary a rozměry normované pro konkrétní materiál.

Zkušební tělesa se umístí do vytemperované komory (70 °C) tak, aby zabíraly maximálně 10 % prostoru a přitom se nedotýkaly stěn. Zkoušený vzorek se ponechá temperovat po 24, 48, 72, 144 a další násobky 24 hod. Po vyjmutí a odležení (nejméně 6 a nejvíce 48 hod) se provedou srovnávací zkoušky, kdy se srovnává zejména změna pevnosti a tažnosti.

Z výsledků měření se potom stanoví součinitel stárnutí

$$s_G = \frac{\psi_0 - \psi}{\psi_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

kde

s_p ... změna sledovaných parametrů po sledované době stárnutí

ψ ... sledovaná veličina materiálu po určité době stárnutí

ψ_0 ... sledovaná veličina materiálu před stárnutím

$$s_G = \frac{A_s}{A_{s0}} = \frac{\sigma \cdot \varepsilon}{\sigma_0 \cdot \varepsilon_0} \quad [\%]$$

kde

A_{s0} ... tahový součin před stárnutím

A_s ... tahový součin po stárnutím

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

K objektivnímu zhodnocení odolnosti se však doporučuje provést měření při několika teplotách. Další nevýhodou je únik těkavých směsí a jejich případná difundace do ostatních zkušebních vzorků. Tomu lze zabránit použitím pouze jednoho druhu zkušebních těles anebo takzvané zkumavkové metody (metoda B podle Geera), kdy jsou jednotlivá tělesa (po 4 ks) umístěna do vytemperovaných skleněných válců (300 mm dlouhé a 40 mm v průměru), kterými se prohání horký vzduch. Vedle vlivu migrace příměsí lze přesněji regulovat výměnu vzduchu a pracovat při vysokých teplotách.

Zrychlené stárnutí v kyslíku

Zkouška stárnutí v kyslíkové láhvi metodou podle Bierera-Davise klade zvýšené nároky na zkušební zařízení, což limituje její použití.

Zkušební tělesa se umístí do tlakové nádoby (20 atm.) tak, aby zabírala maximálně 10 % prostoru. Rozměry zkušebních těles stejně jako postup měření je podobný jako u stárnutí horkým vzduchem. Zkouška je vhodná zejména pro málo plněné pryže z přírodních kaučuků. Změny vlastností se hodnotí změnou pevnosti a tažnosti anebo koeficientem stárnutí.

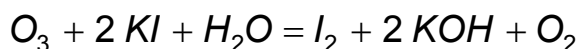
Odolnost pryže proti ozonu

Ozón je další výrazným vlivem při stárnutí polymerů, zejména pryžových výrobků, který se projevuje praskáním povrchu v místech vystavených napětí. Sleduje se tedy doba, za kterou se objeví trhliny na povrchu zkušebního tělesa anebo stupeň popraskání za definovanou dobu.

Zkoušky se provádí na zkušebních zařízeních takzvaných ozonizátorech, které se skládají z výroby ozónu z kyslíku a ozonizační skříně.

Jako zkušební tělesa se používají především pásky (tloušťka 2 mm). Pokud má dojít ke srovnáním, musí mít tělesa stejný tvar i rozměry. Zkušební tělesa se pomocí svorek napnou do rámu (konstantní napětí) anebo zatíží (konstantní deformace).

Stanovení koncentrace ozónu během zkoušky je založena na absorpci jodidu draselného a měření uvolněného jodu titrací thiosíranem sodným



Hodnocení odolnosti se stanoví jako doba potřebná ke vzniku praskliny při dané koncentraci ozónu a namáhání zkušebního tělesa.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Zkoušky stárnutí v veterometru

Zkoušky stárnutí ve veterometru představují zkrácenou variantu časově náročných zkoušek přirozeného stárnutí použitím veterometru, který obsahuje umělé zdroje povětrnostních vlivů.

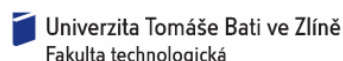
Tato zkušební zařízení jsou konstruována tak, že se zkušební tělesa otáčejí v určité vzdálenosti od zdroje světla, což může být například uhlíková oblouková lampa, jejíž spektrum je doplňováno ultrafialovým a infračerveným zářením). Současně zkušební tělesa během jedné otáčky prodělávají suchý (sušárna) a mokrý (sprcha) cyklus. Navíc se na několika místech měří teplota, kterou lze snížit cirkulací vzduchu. Podmínky veterometru se snaží co nejvíce přiblížit přirozeného stárnutí (obrázek 14.2).

Změny vlastností zkušebních vzorků se vyhodnocují jako u zkoušek přirozeného stárnutí, to znamená změny pevnosti a tažnosti, hodnocení povrchu a optických vlastností.

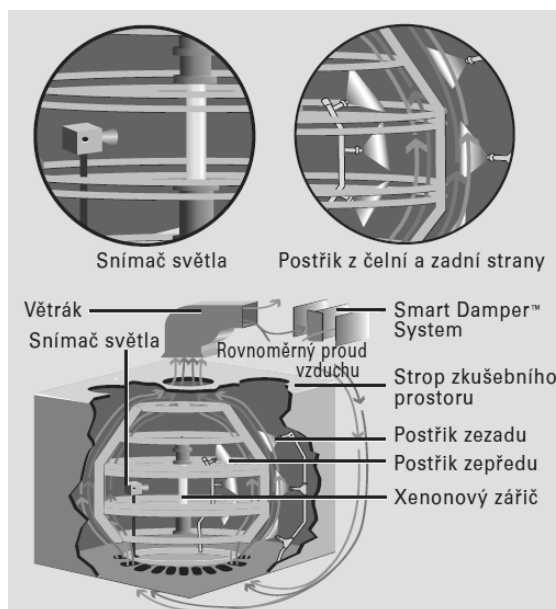
Přirozené a zrychlené zkoušky chemické koroze

Zkoušky chemické koroze slouží k namodelování chování daného materiálu, pokud je vystaven okolí se zvýšenou koncentrací chemických látek. Zkoušky se provádí tak, že se na zkušební těleso vystaví těmito podmínkám, v případě zrychlené zkoušky se ponoří do koncentrovaných či zředěných chemických látek po definovanou dobu a při určité teplotě.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem
a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ



Obrázek 14.2: Komerčně dostupný veterometr.

U měkkých pryží se potom sleduje procentuální změna v hmotnosti, pevnosti a tažnosti, u tuhých polymerů se sleduje změna pevnosti v ohybu a průhybu. Pokud se zkouška provádí v kapalině, sleduje se také její změna barvy, opalescence a sediment v porovnání s výchozím stavem (tabulka 14.2).

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Ke zkoušce se používají skleněné nádoby (průměr 45 mm, maximální délka 300 mm). Nádoba musí být dostatečně objemná, aby byl poměr zkušební kapaliny a vzorku 12:1.

Volba zkušební kapaliny vychází z požadavků zkoušky. Pro polymery se k třídění a ke kontrole jakosti standardně používá 20 % kyselina chlorovodíková, 20 % kyselina dusičná, 20 % kyselina octová, 50 % kyselina sírová, 30 % hydroxid sodný, anebo destilovaná voda.

Pro stanovení chemické odolnosti v silně agresivních kapalinách se pak používá 37 % kyselina chlorovodíková, 65 % kyselina dusičná, 98 % kyselina octová, 60 % hydroxid sodný, 20 % hydroxid amonný, 5 % roztok fenolu, 10 % kyselina citronová, 3 % peroxid vodíku, 10 % chlorid sodný.

Vždy se zkouška provádí na nejméně 4 zkušebních těles (2 × 25 × 120 mm) při smluvních teplotách 23 ± 1, 70 ± 1, 100 ± 1, 125 ± 1 °C po dobu 7, 14, 28 či násobků 28 dní. Před vlastním zkoušením se jednotlivé vzorky vždy změří a zváží a rovnoměrně rozloží do zkumavky (maximálně po 4) tak, že jsou ponořené 1 cm pod hladinu zkušební kapaliny. Takto nachystané zkumavky se vloží do temperační lázně společně se slepým vzorkem. V prvním týdnu měření se musí zkumavka jednou za den promíchat, při delší zkoušce alespoň jednou týdně.

Po zkoušce se během 20 až 30 min vzorky ochladí na pokojovou teplotu, opláchnou se zbytek zkušební kapaliny a vzorky se osuší, změří se jejich rozměry a zváží se. Připraví se z nich zkušební tělesa pro mechanické zkoušky a uzavřené ve váženkách se nechají po nejméně 4 až 24 hod kondicionovat.

Tabulka 14.2: Hodnocení vzhledu kapaliny po zkoušce chemické koroze

Číselný znak	Hodnocení
0	žádná opalescence, žádný sediment, žádná anebo nepatrná změna barvy
1	mírná opalescence, žádný sediment, mírná změna barvy, případně současná změna barvy a vznik opalescence v malé míře
2	střední opalescence nebo malý sediment, možná změna barvy, případně současný vznik sedimentu, opalescence a změny barvy
3	značná opalescence, žádný sediment, značná změna barvy, popřípadě současná změna barvy, dosti značná změna barvy, dosti značná opalescence a sediment

Změna pevnosti v tahu anebo tažnost a pevnost v ohybu po zkoušce chemické odolnosti se počítá

$$K_{ch} = \frac{\psi}{\psi_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

kde

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

ψ_0 ... sledovaná veličina materiálu před zkouškou

ψ ... sledovaná veličina materiálu po zkoušce

Změna hmotnosti a délky se stanoví podle vzorce

$$K_{ch} = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

$$K_{ch} = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad [\%]$$

kde

l ... délka zkoušeného materiálu po zkoušce [mm]

l_0 ... délka zkoušeného materiálu před zkouškou [mm]

m ... hmotnost zkoušeného materiálu po účinku korozního prostředí [g]

m_0 ... hmotnost zkoušeného materiálu před vložením do korozního prostředí [g]

Stanovení odolnosti pryže proti botnání

Zkoušky stanovení odolnosti pryže proti botnání jsou důležité zejména pro praktické aplikace, kdy dochází ke kontaktu pryže s vybranou kapalinou, například olejem. Výsledky těchto zkoušek však neposkytují úplnou informaci, protože v reálném prostředí je botnání ovlivněno více faktory, které nelze nikdy stoprocentně předpovědět (mechanického namáhání, stupeň vulkanizace, působení světla, ozonu, a dalších).

Podstatou těchto zkoušek je sledování objemových a hmotnostních změn a některých fyzikálních vlastností před a po botnání v předepsané zkušební kapalině za předem specifikovaných podmínek. Zkušební kapalina se volí s ohledem na zamýšlené aplikaci konkrétní pryže, tak například pro provozní podmínky se používá toluen, cyklohexan, etylalkohol, aceton, keton. Vzhledem k jejich proměnnému složení, je nezbytné uvést charakteristiky zkušební kapaliny jako jsou teplota anilinového bodu a vzplanutí, viskozita, hustota, index lomu a další. Ke kontrole jakosti a klasifikací pryží se používají speciální kapaliny (tabulka 14.3 a 14.4).

Jako zkušební tělesa se používají čtverce (obvykle $20 \times 20 \times 2$ mm, maximálně však $50 \times 50 \times 2$ mm). Tělesa jiných rozměrů nelze normovaně srovnávat. Vedle rozměrů je definována i doba mezi vulkanizací a vlastním zkoušením. Před samotným měřením se zkušební tělesa kondicionují za daných podmínek po dobu 3 hod.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Tabulka 14.3: Předepsané kapaliny pro botnání pryží

Číslo kapaliny	Složení
1	benzín 80 – 100
2	benzín 80 – 100 + toluen 70: 30 (obj)
3	benzín 80 – 100 + toluen 50: 50 (obj)
4	toluen

Tabulka 14.4: Předepsané kapaliny pro botnání pryží

Název	Teplota anilinového bodu [°C]	Kinematická viskozita [m ² s ⁻¹]	Teplota vzplanutí [°C]
olej č.1	123,9 ± 1	(19,5 ± 2) × 10 ⁻⁶	245
olej č.2	93 ± 1	(20 ± 2) × 10 ⁻⁶	246
olej č.3	69,5 ± 1	(32 ± 2) × 10 ⁻⁶	166

Zkušební tělesa se nejprve zváží metodou dvojího vážení na vzduchu a v destilované vodě anebo etylalkoholu s přesností na 0,001 g při 20 °C.

Zvážená a osušená zkušební tělesa se vloží do nádoby s 15-násobným objemem zkušební kapaliny, nežli je objem tří zkoušených těles stejného typu materiálu. Nádoba se uzavře a temperuje na předepsanou teplotu.

Doba zkoušky a teplota závisí na účelu zkoušky a typu zkoušeného materiálu. Obvykle se měří při teplotě 20, 50, 70, 100, 125, 150, 175, 200 °C po dobu 24, 72, 144, 672, případně násobků 24 hod.

Pro stanovení tahových vlastností pryže po botnání se využívá změn pevnosti, tažnosti, modulu, tvrdosti v závislosti na čase a teplotě zkoušení.

Po uplynutí doby botnání se zkušební tělesa ochladí nejlépe ve stejné zkušební kapalině. Potom se opláchnou (metanol, benzin, aceton) a osuší. Takto připravená zkušební tělesa se opět zváží metodou dvojího vážení.

Změna objemu a hmotnosti se spočítá podle vztahu

$$\Delta V = \frac{(m_3 - m_4) - (m_1 - m_2)}{\rho_k \cdot (m_1 - m_2)} \cdot 100 \quad [\%]$$

$$\Delta m = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \cdot 100 \quad [\%]$$

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

kde

m_1 ... hmotnost zkušebního tělesa na vzduchu před botnáním [g]

m_2 ... hmotnost zkušebního tělesa ve vodě před botnáním [g]

m_3 ... hmotnost zkušebního tělesa na vzduchu po botnání [g]

m_4 ... hmotnost zkušebního tělesa ve vodě po botnání [g]

ρ_k ... hustota kapaliny použité pro vážení (voda) [g cm⁻³]

Změna hodnot fyzikálních vlastností (pevnost v tahu, tažnost, modul při daném prodloužení, a jiné) se vyjadřuje jako procentuální změna původních hodnot

- pevnost v tahu a modul po botnání se počítají na původní průřez zkušebního tělesa před bobtnáním
- tažnost se vypočítá jako změna měřené délky zkušebního tělesa po botnání
- změna tvrdosti po botnání se vyjadřuje ve stupních Shore A a Shore D.

Tento projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ