

## RAPORT

### Z BADAŃ STARZENIOWYCH I BADANIA PALNOŚCI PRÓBEK MODYFIKOWANYCH KAUCZUKÓW SILIKONOWYCH

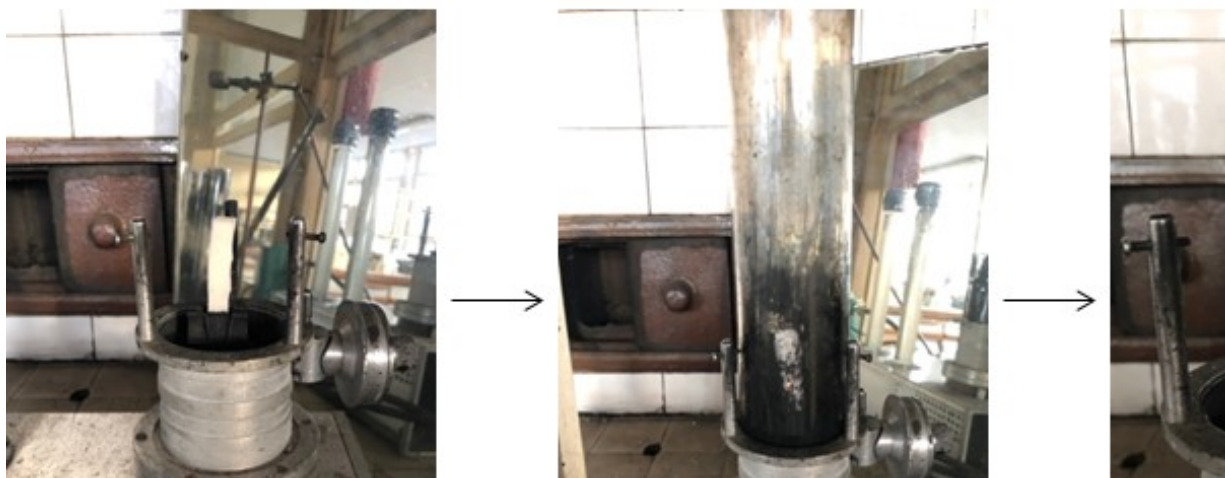
Badaniom poddano 6 próbek kauczków silikonowych LSR, zawierających różnego rodzaju nanonapełniacze oraz próbkę odniesienia bez dodatków.

#### Oznaczenie próbek

- A- LSR z nano Ag/SiO<sub>2</sub> – 300 ppm
- B- LSR z nano Ag/TiO<sub>2</sub> – 300 ppm
- C- LSR z nano Ag/TiO<sub>2</sub> – 100 ppm
- D- LSR z nano Cu/SiO<sub>2</sub> – 300 ppm
- E- LSR z nano Cu/SiO<sub>2</sub> – 100 ppm
- F- LSR bazowy bez dodatków
- G- LSR z nano Ag/SiO<sub>2</sub> – 100 ppm

#### 1. BADANIA PALNOŚCI (PRÓBY WYZNACZENIA INDEKSU TLENOWEGO)

Przeprowadzono pomiary palności dostarczonych płytek gumowych na bazie kauczuku silikonowego. W tym celu z otrzymanych płytek wycięto próbki w kształcie belek do pomiarów palności. Następnie przy pomocy aparatu do pomiaru indeksu tlenowego wykonano pomiar czasu palenia (lub żarzenia się) badanych próbek przy maksymalnym natężeniu przepływu tlenu (tj. 240 L/h) oraz stałej wartości natężenia przepływu azotu (Zdjęcie 1). Wyznaczone czasy (po 3 pomiary), niezbędne do całkowitego spalania próbek w omówionych warunkach zestawiono w Tabeli 1.



*Pomiar palności badanych próbek.*

*Czasy po których zaobserwowano spalanie się badanych próbek w ustalonych warunkach*

Próbka	Czas spalania próbki		
	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3
A	5 min. 35 sek.	4 min. 58 sek.	5 min. 47 sek.
B	4 min. 50 sek.	4 min. 55 sek.	4 min. 40 sek.
C	4 min. 32 sek.	4 min. 20 sek.	4 min. 25 sek.
D	5 min. 12 sek.	5 min. 03 sek.	5 min. 00 sek.
E	4 min. 26 sek.	4 min. 15 sek.	4 min. 13 sek.
F	4 min. 34 sek.	4 min. 20 sek.	4 min. 30 sek.
G	4 min. 30 sek.	4 min. 25 sek.	4 min. 34 sek.

Aby wyznaczyć indeks tlenowy LOI należy dobrać takie natężenie przepływu tlenu w mieszaninie z azotem aby próbka spaliła się w ciągu 3 minut. W przypadku naszego aparatu maksymalne możliwe natężenie przepływu tlenu wynosi 240 L/h i nawet przy takim badane próbki paliły się znacznie dłużej niż 3 minuty (4-6 minut). Dlatego też z przeprowadzonych pomiarów niestety nie da się wyznaczyć wskaźnika tlenowego.

Na podstawie uzyskanych rezultatów można przypuszczać, iż próbki, które w tych samych warunkach pomiarowych paliły się dłużej, wykazywałyby wyższe wartości indeksu tlenowego. Ponadto, różnica kilkudziesięciu sekund w pomiarze można traktować, jako granicę błędu. Dlatego też, określić, iż próbki C, D, E, F oraz G charakteryzują się taką samą bądź bardzo zbliżoną palnością (aczkolwiek nie są to materiały palne, raczej o utrudnionej palności). Nieznaczne obniżenie palności widać natomiast w przypadku próbek B i D, a najmniej palną próbką, która charakteryzowałaby się również największą wartością indeksu tlenowego, jest próbka A.

## 2. TESTY STARZENIOWE

Płytki podzielono na 4 części i poddano starzeniom:

Części A1,B1,C1,D1,E1,F1,G1 – **klimatyczne**

Części A2,B2,C2,D2,E2,F2,G2 – **termooksydacyjne**

Części A3,B3,C3,D3,E3,F3,G3 – **szoki termiczne**

Części A4,B4,C4,D4,E4,F4,G4 – **ozonowe**

### Starzenie termooksydacyjne

**Starzenie termooksydacyjne** próbek przeprowadzono zgodnie z normą PN-82/c-04216. Płytki umieszczono w aparaturze firmy Binder i poddane zostały starzeniu w temperaturze 100°C. Całkowity czas starzenia wyniósł 300 h.

### Badanie starzenia klimatycznego

Płytki w zostały umieszczone w specjalnych metalowych folderach, a następnie mocowane w aparacie „Weather Ometer Ci 4000” firmy Atlas.

Całkowity pomiar trwał 450 h. Składał się on z dwóch powtarzających się na przemian segmentów, przy żądanych następujących parametrach:

- segment dzienny
  - 240 minut (4h),
  - natężenie promieniowania 0,78 W/m<sup>2</sup>,
  - wilgotność 60%,
  - temperatura 70 °C
- panel nocny
  - 120 minut (2h),
  - wilgotność 60%
  - brak promieniowania,
  - temperatura 60 °C

### Badanie starzenia za pomocą szoków termicznych

Testy przeprowadzono w komorze szoków termicznych TSE-1 produkcji ESPEC (Kompaktowa, 2-strefowa komora z ruchomym koszem o pojemności 11 litrów przeznaczona do badania

materiałów. Komora sterowana jest nowoczesnym, mikroprocesorowym sterownikiem z graficznym ekranem dotykowym.

Badania próbek pod kątem odporności na działanie nagłych zmian temperatury przeprowadzono według parametrów:

- 600C czas trwania: 30 minut w komorze grzejnej (1/2 cyklu)
- do -50C czas trwania: 6 godzin w komorze chłodzącej(1/2 cyklu)
- czas starzenia próbek 30 dni.

## Starzenie ozonowe

Testy przeprowadzono w komorze Anseros Nonnenmacher SIM 6050 T. Komora służy do badania odporności materiałów na starzenie ozonowe. Aparat wyposażony w analizator oraz generator ozonu. Za pomocą regulacji stężenia ozonu oraz temperatury ustalane są dokładne parametry procesu starzenia. Ozon jako jeden z najsilniejszych utleniaczy ma ogromny wpływ na degradację materiałów polimerowych w szczególności atakuje powierzchnię materiałów powodując degradację struktury zewnętrznej materiałów. Badania wykonane zostały przy odkształceniu statycznym oraz przy ustawieniach:

- Stężenie ozonu to 300 pphm.
- Czas starzenia 100h

### Oznaczenie zmiany barwy

Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 105 – J01, w celu oznaczenia zmiany koloru próbek po starzeniach. Pomiary przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru CM-3600d firmy Konica Minolta. Badanie zmiany barwy opiera się na przeliczeniu światła odbitego od powierzchni badanej próbki na barwę, jaka jest odbierana przez fotoreceptory w ludzkim oku. Wynik stanowi barwa opisana w przestrzeni CIE-Lab oraz współrzędne, które umożliwiają wyznaczenie barwy w układzie trzech współrzędnych: L, a i b, gdzie: L - parametr jasności [-], a – oś czerwieni – zieleni, b – oś żółcieni – błękitów. Wartości L zawierają się w przedziale od 0 (czerni) do 100 (biel), między nimi znajdują się wszystkie odcienie szarości. Osie a i b nie mają określonych limitów liczbowych. Zmiana koloru  $\Delta E$  [-] została obliczona według wzoru:

$$\Delta E^*ab = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2(\Delta b^*)^2}$$

Średnia zmiana barwy po starzeniu dE*ab [-]							
Rodzaj starzenia/Próbka	A	B	C	D	E	F	G
Klimatyczne (Cz1)	1,32	3,36	2,47	2,75	3,16	1,22	1,06
Termooksydacyjne (Cz2)	1,32	1,51	1,30	4,33	2,00	2,92	1,97
Szoki termiczne (Cz3)	9,98	9,59	10,37	11,06	10,74	11,57	9,11
Ozonowe (Cz4)	1,45	1,11	1,03	0,18	1,16	1,27	0,61

Największym zmianom barwy uległy próbki poddane działaniu szoków termicznych. Wartość współczynnika zmiany barwy  $dE^*ab > 5$  świadczy o bardzo wyraźnej zmianie kolorów, a barwa próbek przed i po starzeniu jest odbierana jako zupełnie inna.

Statystycznie przyjmuje się, że:

- barwy się nie różnią, gdy  $dE^*ab < 1$
- gdy  $1 < dE^*ab < 2$  różnicę zauważa tylko doświadczony obserwator
- gdy  $2 < dE^*ab < 3.5$  różnicę zauważa przeciętny obserwator
- gdy  $3.5 < dE^*ab < 5.0$  zauważa się wyraźną różnicę barw
- gdy  $dE^*ab > 5$  barwy odbiera się jako zupełnie różne

### Oznaczenie twardości

Pomiar twardości wykonano metodą Shore'a, stosując twardościomierz typu A, zgodnie z normą PN – ISO 868, wgłębniakiem wg normy PN – 93/C04206. Oznaczenie polega na pomiarze oporu, jaki stawia badana próbka podczas zagłębiania w niej iglicy o określonym kształcie i wymiarach.

Średnia twardość, skala Shore'a A							
Próbka	A	B	C	D	E	F	G
Cz1 przed starzeniem	37,9	37,5	37,0	37,6	36,6	36,2	37,6
Cz1 Starzenie <b>klimatyczne</b>	44,0	43,2	43,1	43,8	42,7	41,8	42,7
Cz2 przed starzeniem	38,7	37,6	37,2	37,1	36,9	36,1	37,6
Cz2 Starzenie <b>termooksydacyjne</b>	45,4	44,3	43,5	46,6	42,9	45,6	43,5
Cz3 przed starzeniem	38,8	37,6	36,9	37,0	36,7	36,0	37,1
Cz3 Starzenie <b>szoki termiczne</b>	43,6	41,7	41,9	44,5	41,0	41,3	41,5
Cz4 przed starzeniem	38,1	37,7	37,3	36,8	36,6	35,7	37,7
Cz4 Starzenie <b>ozonowe</b>	43,0	42,1	41,6	41,6	41,1	40,2	40,8

Twardość próbek po wszystkich starzeniach uległa zmianom. Stwierdzono wzrost wartości twardości po starzeniach klimatycznym, termooksydacyjnym, szokach termicznych oraz po starzeniu ozonowym.

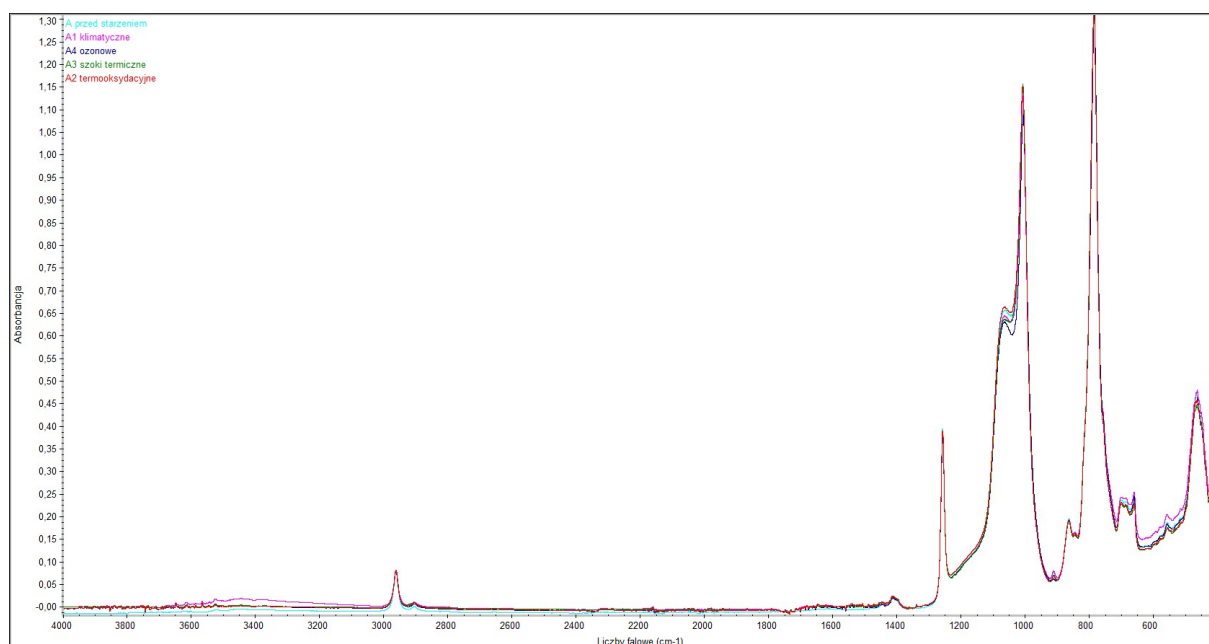
### Spektroskopia FTIR

Do pomiarów użyto spektrofotometru Nicoled 670. Próbki umieszczano na wyjściu wiązek promieniowania podczerwonego. Jako wynik badania otrzymano widma oscylacyjne, których analiza pozwala określić grupy funkcyjne, z którymi oddziaływało promieniowanie.

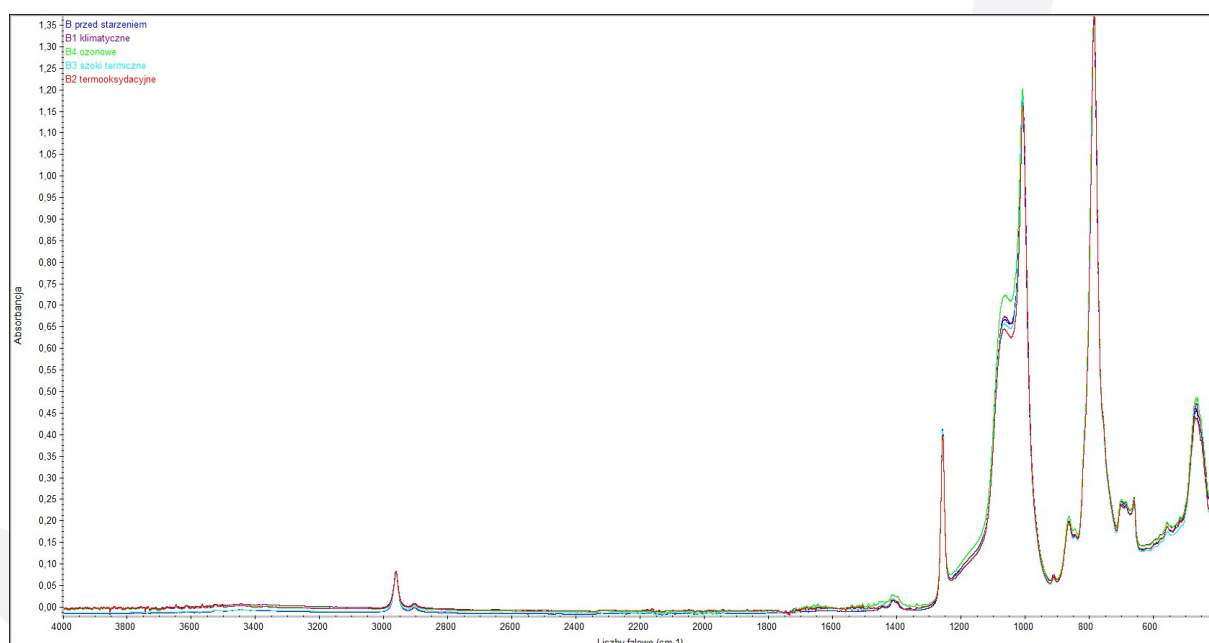
Na widmach zestawiono próbkę przed starzeniem oraz próbki poddane starzeniu klimatycznemu, termooksydacyjnemu, szokom termicznym oraz starzeniu ozonowemu.



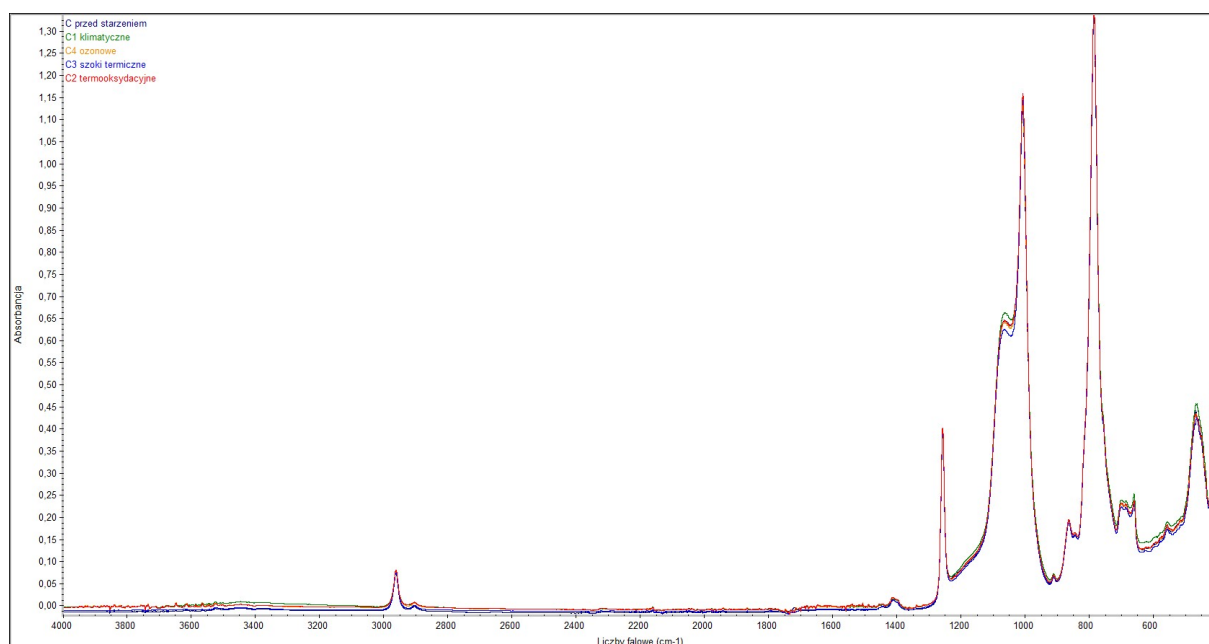
## Próbka A



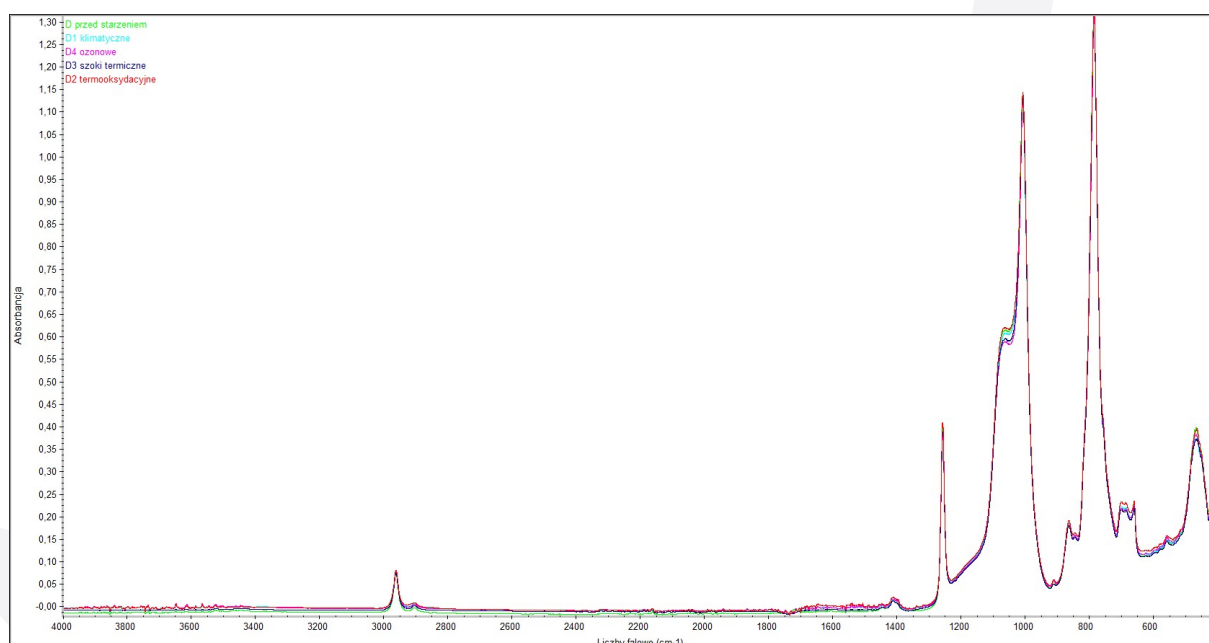
## Próbka B



## Próbka C

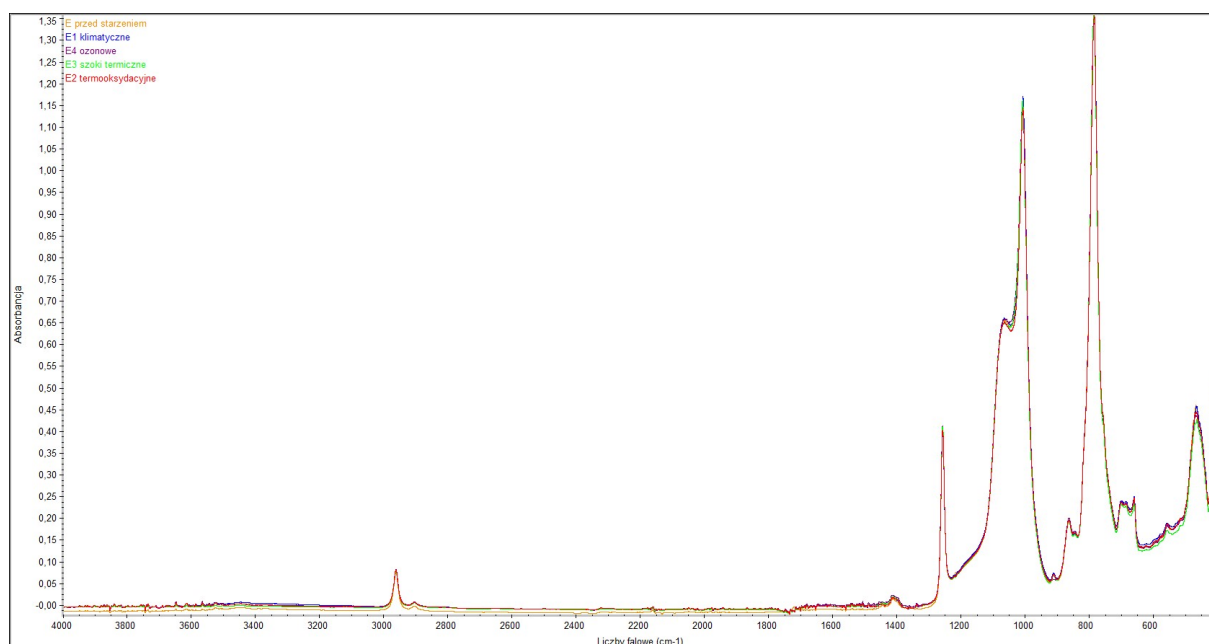


## Próbka D

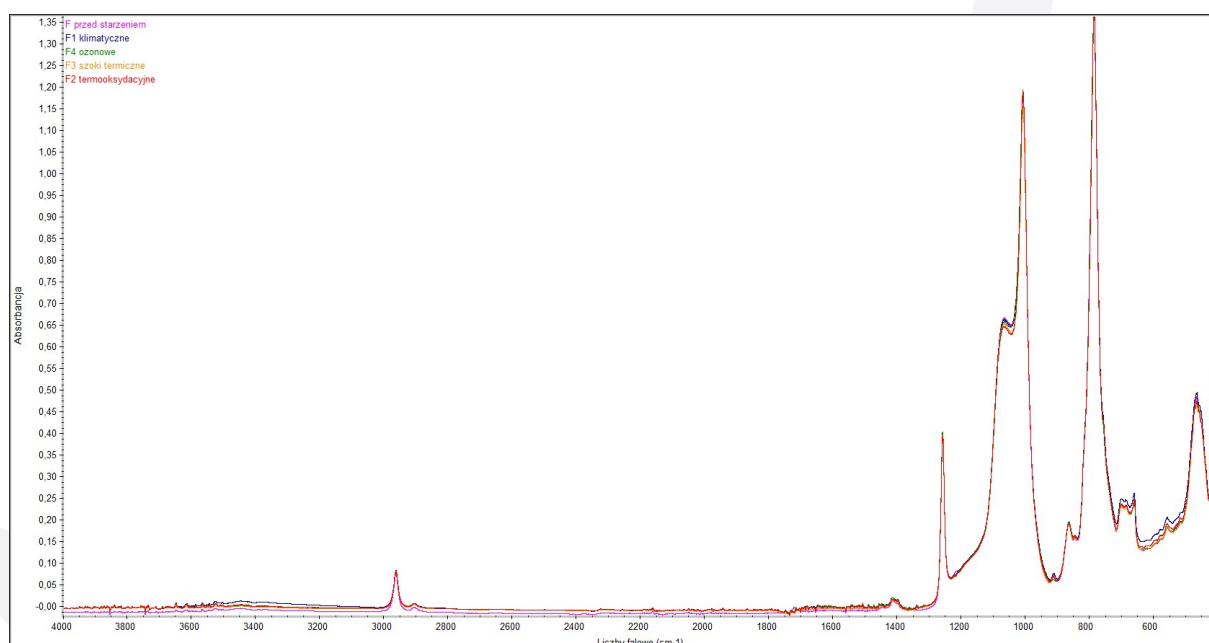




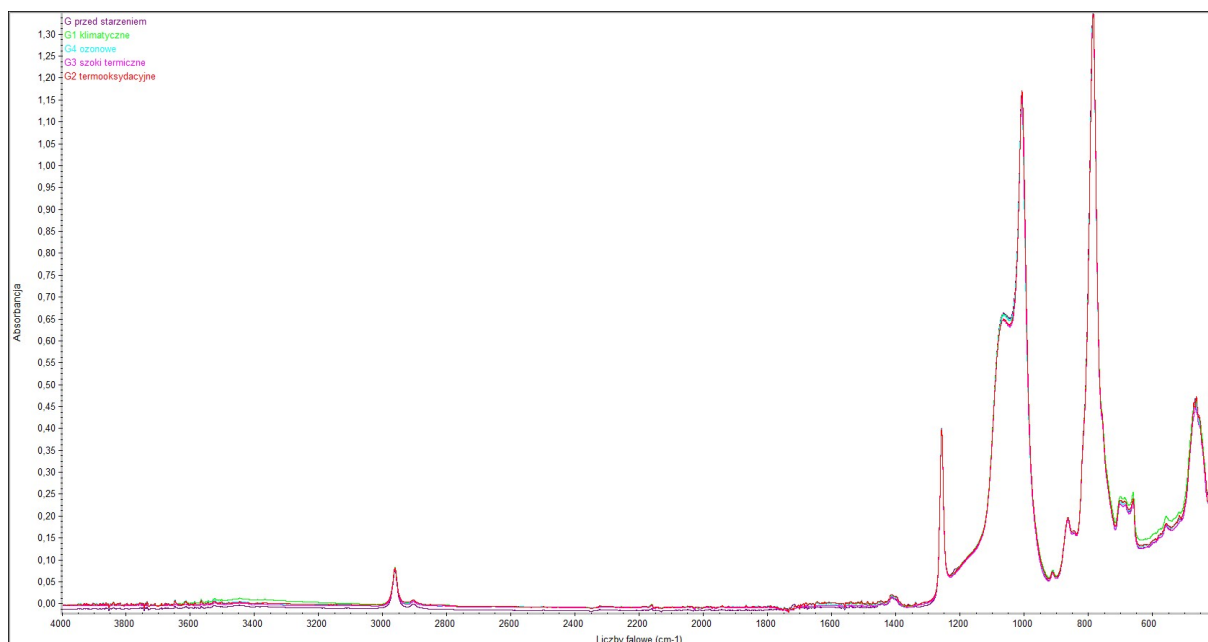
## Próbka E



## Próbka F



## Próbka G



Badanie FTIR nie wykazało znaczących zmian strukturalnych próbek, wywołanych starzeniem klimatycznym, termooksydacyjnym, szokami termicznymi i starzeniem ozonowym.

## POMIAR ENERGII POWIERZCHNIOWEJ BADANYCH PRÓBEK SILIKONU

### 1) Metodyka badania

Energia powierzchniowa oznacza pracę niezbędną do rozdzielenia dwóch faz, m. in. cieczy i ciała stałego. W celu określenia energii powierzchniowej ciała stałego mierzy się kąty zwilżania badanych cieczy, których napięcia powierzchniowe, w tym ich części dyspersyjne i polarne, są znane. Te części dyspersyjne i polarne są wykorzystywane do obliczania napięcia międzyfazowego  $\sigma_{SL}$  pomiędzy ciałem stałym a cieczą w oparciu o odpowiedni model.

W niniejszym badaniu zastosowano model Owensa, Wendta, Rabela i Kaelble'a (model OWRK), który uwzględnia średnią geometryczną dyspersyjnych i polarnych składowych napięcia powierzchniowego cieczy  $\sigma_L$  i energii powierzchniowej ciała stałego  $\sigma_S$ .

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2\sqrt{\sigma_S^d \sigma_L^d} - 2\sqrt{\sigma_S^p \sigma_L^p}$$

gdzie:

$\sigma_{SL}$  - napięcie międzyfazowe na granicy ciała stałego i cieczy  $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$  lub  $\left[\frac{mN}{m}\right]$ ,

$\sigma_S$  - energii powierzchniowej ciała stałego  $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$  lub  $\left[\frac{mN}{m}\right]$ ,

$\sigma_L$  - napięcie powierzchniowe cieczy  $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$  lub  $\left[\frac{mN}{m}\right]$ ,

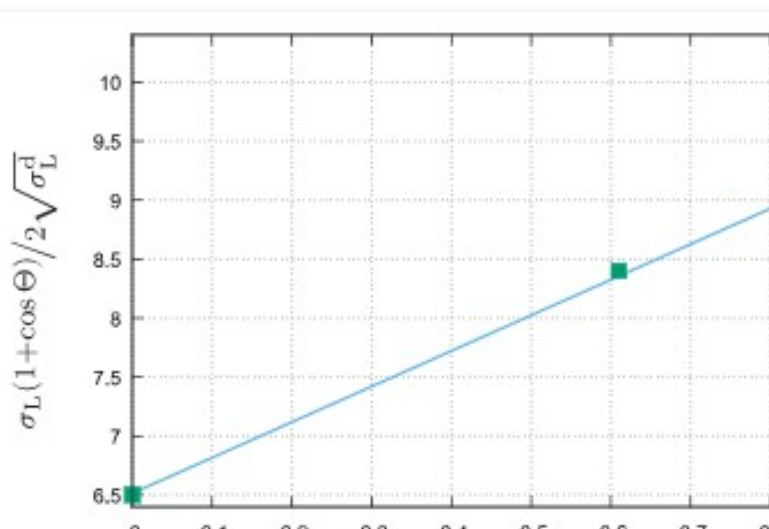
$\sigma_S^d$  - składowa dyspersyjna energii powierzchniowej ciała stałego  $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$  lub  $\left[\frac{mN}{m}\right]$ ,

$\sigma_S^p$  - składowa polarna energii powierzchniowej ciała stałego  $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$  lub  $\left[\frac{mN}{m}\right]$ ,

$\sigma_L^d$  - składowa dyspersyjna napięcia powierzchniowego cieczy  $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$  lub  $\left[\frac{mN}{m}\right]$ ,

$\sigma_L^p$  - składowa polarna napięcia powierzchniowego cieczy  $\left[\frac{mJ}{m^2}\right]$  lub  $\left[\frac{mN}{m}\right]$ .

Podstawiając to wyrażenie w równaniu Younga, polarną i dyspersyjną część energii powierzchni ciała stałego można wyznaczyć z linii regresji na odpowiednim wykresie.



*Linia regresji do określania energii powierzchniowej*

Regresja liniowa wymaga pomiarów kąta zwilżania za pomocą co najmniej dwóch różnych cieczy testowych. Ponieważ jednak linia regresji oparta na zaledwie dwóch punktach nie zawiera informacji o dokładności wyniku, zaleca się pomiary kąta zwilżania przy użyciu co najmniej trzech badanych cieczy w celu określenia energii powierzchniowej ciał stałych. Do niniejszego badania

wybrano 3 ciecze o różnej polarności tj.: wodę destylowaną, diiodometan oraz glikol etylenowy, które wykorzystano w pierwszej kolejności do wyznaczenia kątów zwilżania.

Jako kąt zwilżania uważa się kąt utworzony między płaską powierzchnią ciała stałego, a styczną do powierzchni cieczy w punkcie zetknięcia się tych dwóch faz. Pomiar kąta zwilżania obejmował stawianie kropeł wybranych cieczy na płaskiej, gładkiej powierzchni próbki przy użyciu goniometru firmy dataphysics OCA15EC wyposażonego w kamerę i strzykawkę Braun DS-D 1000 SF z igłą o wymiarach OD=0,51 mm, ID=0,25mm, L=38,10mm. W pierwszej kolejności do badania użyto wodę destylowaną, następnie stosowano: diiodometan, glikol etylenowy. Stawiane krople można było dokładnie obserwować na ekranie monitora i mierzyć kąt za pomocą programu SCA20.. Jako wynik pomiaru kąta danego materiału przyjęto średnią z 6 pomiarów przy zastosowaniu wybranej modelowej cieczy. Wyniki pomiarów kątów zwilżania posłużyły następnie do wyznaczenia przez program SCA20 swobodnej energii powierzchniowej badanych próbek. Wyniki pomiarów kąta zwilżania oraz energii powierzchniowej zostały przedstawione w tabeli.

## 2) Wyniki pomiarów

Uwaga: Próbkę podczas badania często się elektryzowała, natomiast przedstawione wyniki dotyczą badanych fragmentów powierzchni po ustaniu tego zjawiska.

Próbki niestarzone								
Próbka	Ozn.	średni kąt zwilżania			swobodna energia pow. [mN/m]			błąd $\chi^2$
		woda	glikol etylenowy	diiodometan	całkowita	składowa dyspersyjna	składowa polarna	
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	A	112,67	98,60	95,41	10,33	9,34	0,98	0,58
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 300 ppm	B	118,06	103,97	97,88	9,32	8,98	0,34	0,64
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 100 ppm	C	107,61	93,67	93,73	11,41	9,36	2,04	0,98
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	D	118,49	102,75	92,95	11,51	11,44	0,07	0,42
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	E	116,05	100,56	92,49	11,53	11,30	0,23	0,12
LSR bazowy bez dodatków	F	118,12	103,79	97,15	9,61	9,32	0,29	0,17

LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	G	116,28	101,65	95,32	10,30	9,92	0,38	0,13
Próbki starzone klimatycznie								
Próbka	Ozn.	średni kąt zwilżania			swobodna energia pow. [mN/m]			błąd X <sup>2</sup>
		woda	glikol etylenowy	dijodometan	całkowita	składowa dyspersyjna	składowa polarna	
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	A1	118,72	103,08	93,42	11,31	11,24	0,07	0,42
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 300 ppm	B1	120,67	104,36	92,39	12,08	12,08	0,00	0,83
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 100 ppm	C1	114,76	99,22	91,70	11,82	11,50	0,32	1,16
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	D1	117,44	101,95	93,20	11,30	11,15	0,14	1,22
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	E1	117,29	102,14	94,19	10,83	10,63	0,20	0,12
LSR bazowy bez dodatków	F1	118,50	101,89	90,26	12,90	12,89	0,01	0,49
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	G1	119,18	103,60	93,82	11,17	11,11	0,06	1,06
Próbki starzone termooksydacyjnie								
Próbka	Ozn.	średni kąt zwilżania			swobodna energia pow. [mN/m]			błąd X <sup>2</sup>
		woda	glikol etylenowy	dijodometan	całkowita	składowa dyspersyjna	składowa polarna	
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	A2	117,66	103,16	96,39	9,91	9,62	0,29	0,23
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 300 ppm	B2	116,81	104,36	92,39	9,20	8,68	0,53	0,45
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 100 ppm	C2	113,73	99,48	95,31	10,32	9,55	0,77	0,54
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	D2	113,50	99,29	95,34	10,31	9,50	0,81	0,94

LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	E2	118,38	102,26	91,73	12,11	12,07	0,04	0,05
LSR bazowy bez dodatków	F2	117,84	103,27	96,26	9,97	9,70	0,26	0,57
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	G2	113,02	98,73	94,86	10,51	9,65	0,86	0,46
Próbki starzone poprzez szoki termiczne								
Próbka	Ozn.	średni kąt zwilżania			swobodna energia pow. [mN/m]			błąd X <sup>2</sup>
		woda	glikol etylenowy	dijodometan	całkowita	składowa dyspersyjna	składowa polarna	
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	A3	117,31	102,54	95,40	10,31	10,04	0,27	0,24
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 300 ppm	B3	116,81	103,01	98,17	8,55	7,92	0,63	0,30
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 100 ppm	C3	117,10	101,26	91,94	11,87	11,75	0,12	0,16
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	D3	117,23	102,30	94,86	10,53	10,29	0,25	0,16
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	E3	118,36	101,26	88,74	13,71	13,71	0,00	0,38
LSR bazowy bez dodatków	F3	119,41	105,45	98,99	8,93	8,66	0,26	0,29
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	G3	116,28	100,45	91,52	9,33	8,24	1,09	0,61
Próbki starzone poprzez działanie ozonem								
Próbka	Ozn.	średni kąt zwilżania			swobodna energia pow. [mN/m]			błąd X <sup>2</sup>
		woda	glikol etylenowy	dijodometan	całkowita	składowa dyspersyjna	składowa polarna	
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	A4	115,57	99,27	89,72	12,83	12,69	0,14	0,35
LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 300 ppm	B4	119,01	103,27	93,26	11,42	11,37	0,05	0,56



LSR z nano Ag/TiO <sub>2</sub> – 100 ppm	C4	118,88	102,34	90,68	12,73	12,72	0,01	0,87
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 300 ppm	D4	117,72	101,38	90,69	12,56	12,52	0,04	0,28
LSR z nano Cu/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	E4	116,10	100,71	92,86	11,36	11,11	0,25	0,47
LSR bazowy bez dodatków	F4	116,28	100,45	91,52	12,00	11,84	0,16	1,08
LSR z nano Ag/SiO <sub>2</sub> – 100 ppm	G4	118,37	104,10	97,47	9,49	9,21	0,28	0,78

## WNIOSKI

Przeprowadzone procesy starzenia pokazują, że dostarczone próbki są odporne na działanie czynników degradujących takich jak: promieniowanie, podwyższona temperatura, działanie ozonu. Jednak badane materiały nie są odporne na działanie szoków termicznych. Wyniki badań wskazują na heterogeniczny układ próbek badanych silikonów. Najprawdopodobniej takie wyniki badań są spowodowane różnymi współczynnikami rozszerzalności termicznej badanych próbek. Wyliczona energia powierzchni jest mała, a składowa polarna nieoczekiwanie zmalała pod wpływem starzenia. Najprawdopodobniej na powierzchni próbek jest sam polimer, a nie zastosowane dodatki modyfikujące próbki (nano Ag/SiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, nano Ag/TiO<sub>2</sub>, nano Cu/SiO<sub>2</sub>, nano Cu/SiO<sub>2</sub>).

Największe zmiany, szczególnie wizualne (barwy, współczynnik dE\*ab) próbek zaobserwowano po starzeniu szokami termicznymi.

Zatwierdził: Prof. dr hab. inż. Hieronim Maciejewski