

Badania zmian właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej powłok elastomerowych w następstwie procesu starzenia

Dariusz M. Bieliński*¹ **
 Joanna Kleczewska*² *
 Krzysztof Majewski*³ **
 Maria Rajkiewicz*

Przedstawiono metodykę badawczą dotyczącą zmian właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej materiałów elastomerowych w następstwie ich starzenia. Zaprezentowano budowę i zasadę działania aparatu Nano Test 600 brytyjskiej firmy Micro Materials Ltd, który został wykorzystany do oznaczeń mikrotwardości, jej powierzchniowego gradientu oraz badań relaksacji naprężeń i pełzania.

Na wybranych przykładach materiałów powłokowych stosowanych w technice zbrojeniowej przeanalizowano możliwość zastosowania nowych parametrów, odnoszących się do zmian właściwości mechanicznych rejestrowanych w warstwie wierzchniej, jako nowych wskaźników służących ocenie stopnia starzenia materiałów polimerowych. Zaproponowano, aby wykorzystać w tym celu zmianę mikrotwardości, jej powierzchniowego gradientu, powrotu elastycznego oraz tzw. bezwymiarowego parametru pełzania.

Słowa kluczowe: elastomery, warstwa wierzchnia, starzenie, mikroindentacja

Studies on changes to micromechanical characteristics of the surface layer of elastomer coatings due to ageing

Experimental methodology on monitoring changes to mechanical properties of the surface layer of elastomers accompanying ageing has been presented. Construction and principles of operation of a Micro Materials Ltd. Nano Test 600 instrument, used for microhardness and its surface gradient determinations as well as stress relaxation and creep, have been demonstrated.

Possibility of application for new parameters, related to changes of mechanical properties taking place in the surface layer, as indicators of ageing progress, has been analyzed on some examples of military purpose elastomer coatings. Changes to microhardness, its surface gradient, elastic recovery and dimensionless creep parameters have been proposed to apply.

Key words: elastomers, surface layer, ageing, microindentation

1. Wprowadzenie

Proces starzenia materiałów polimerowych jest efektem zachodzących w nich reakcji chemicznych oraz następujących w ich wyniku zmian morfologicznych i strukturalnych [1]. Przemiany są inicjowane w warstwie wierzchniej, stopniowo propagując w głąb, stąd uchwycenie zmian zachodzących w tym fragmencie materiału

dotarczyć informacji o rozpoczęciu procesu starzenia. Wykorzystanie w tym celu mikroindentacji pozwala uzyskać dane dotyczące zmian parametrów mikromechanicznych warstwy wierzchniej materiału [2]: twardości (H), modułu mechanicznego (E), powrotu elastycznego (ERP) i ich profili wglębnych oraz pełzania i zdolności materiału do relaksacji naprężeń.

Zarejestrowane zmiany wyżej wymienionych parametrów pozwalają nie tylko na wykrycie procesu starzenia, ale również są pomocne w podjęciu decyzji co do możliwości dalszej eksploatacji wyrobów. Zaprezentowane podejście różni się od obecnie obowiązujących standardów: ISO 2578 i ISO 11346, według któ-

* IIMPiB, Toruń – Oddział Zamiejscowy Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie

** Instytut Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej, Łódź

*** Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii, Warszawa

rych odporność polimerów na starzenie ocenia się na podstawie zmian właściwości mechanicznych zachodzących w całej objętości materiału.

1.1. Zmiana właściwości mechanicznych materiału towarzysząca starzeniu

W zależności od składu chemicznego kompozycji, budowy makrocząsteczki polimeru, warunków przetworstwa oraz rodzaju zewnętrznego czynnika wywołującego starzenie, materiał polimerowy może w różny sposób reagować na jego działanie. Może się ono objawiać:

- degradacją – obniżeniem twardości ($H \downarrow$), modułu mechanicznego ($E \downarrow$) – zwykle idącą w parze ze wzrostem plastyczności (wielkość powrotu sprężystego po odkształceniu – $ERP \downarrow$) i tendencją do odkształcenia trwałego, lub
- dosięciowaniem materiału – przejawiającym się podwyższeniem twardości ($H \uparrow$), modułu mechanicznego ($E \uparrow$) oraz z reguły wzrostem sprężystości ($ERP \uparrow$).

1.2. Pełzanie i relaksacja naprężeń

Pełzaniem nazywamy zjawisko polegające na wydłużaniu się obciążonej stałą siłą próbki w miarę upływu czasu. Granica pełzania jest to wartość stałego obciążenia, poniżej granicy plastyczności, które po upływie określonego czasu działania w danej temperaturze spowoduje trwałe wydłużenie próbki o pewną określoną wartość. W miarę wzrostu temperatury obniża się zarówno granica plastyczności, jak i granica pełzania, co należy wziąć pod uwagę przy konstruowaniu elementów maszyn pracujących w podwyższonych temperaturach.

Relaksacja naprężeń jest zjawiskiem odwrotnym do pełzania. W materiale poddanym działaniu naprężeń zewnętrznych, przy stałym odkształceniu, obserwuje się zanik naprężeń w czasie. Zjawisko może mieć zarówno podłoże fizyczne – relaksacja fizyczna, jak i chemiczne – relaksacja chemiczna. Ze względu na postępującą destrukcję materiału znaczenie praktyczne – szczególnie w technice uszczelniania – ma pierwsze zjawisko. Siła docisku uszczelki do powierzchni zmienia się w czasie w wyniku zachodzenia procesu relaksacji naprężeń w materiale polimerowym.

1.3. Modele matematyczne opisujące relaksację naprężeń i pełzanie w materiale

W odniesieniu do polimerów najczęściej zmianę wartości naprężenia w czasie (relaksację) opisuje się za pomocą funkcji wykładniczej [3]:

$$\sigma_t = \sigma_0 t^{-n} \quad (1)$$

gdzie:

- σ_t – naprężenie w materiale po czasie t ,
- σ_0 – początkowe naprężenie w materiale,
- n – współczynnik relaksacji.

Współczynnik relaksacji wyznacza się jako kąt nachylenia prostej wykresu sporządzonego w układzie podwójnie logarytmicznym:

$$\log \sigma_t = \log \sigma_0 t^{-n} \quad (2)$$

Z własności działań na logarytmach:

$$\log \sigma_t = \log \sigma_0 + \log t^{-n}, \quad \log \sigma_t = -n \log t + \log \sigma_0 \quad (3)$$

Pełzanie, podobnie jak i relaksację polimerów, próbuje się modelować za pomocą kombinacji elementów sprężystych (typu sprężyna) i tłumiących (typu tłumik), połączonych równolegle i szeregowo (superpozycja klasycznych modeli Kelvina i Maxwella-Voigta) [4-5]. Równania spełnione w przypadku deformacji objętościowych nie zawsze zdają egzamin, gdy odkształcenie ogranicza się do warstwy wierzchniej materiału. W przypadku danych uzyskanych za pomocą mikroindentacji lepsze dopasowanie można uzyskać stosując zależność logarytmiczną, oryginalnie zaproponowaną dla miękkich metali [6-8]:

$$\Delta h = A \ln(Bt+1) \quad (4)$$

gdzie:

Δh – wzrost zagłębienia penetratora w warstwę wierzchnią badanego materiału,

A, B – parametry pełzania,

t – czas.

Szczególnie istotny jest parametr A , który po znormalizowaniu do początkowej głębokości penetracji A/h_0 , został ostatnio zaproponowany jako bezwymiarowy parametr pełzania [9-10]:

$$h/h_0 = (A/h_0) \ln(Bt+1) \quad (5)$$

gdzie:

h_0 – początkowa deformacja (odpowiadająca maksimum siły obciążającej),

h/h_0 – względny przyrost deformacji.

Wartość A/h_0 dla większości materiałów polimerowych koreluje z wartością tangensa ich kąta stratności [9].

2. Metodyka badań

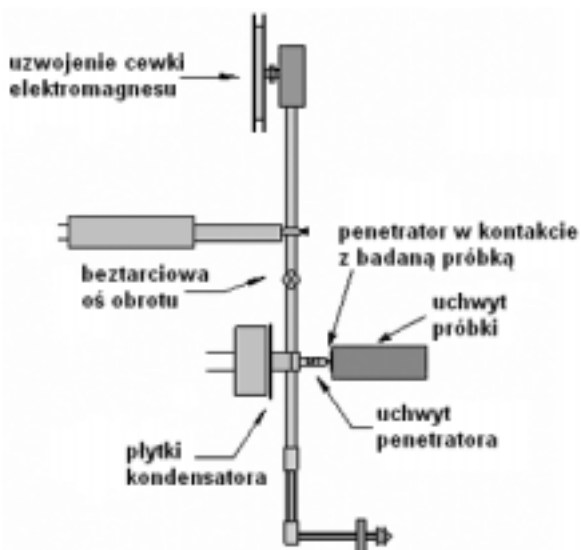
2.1. Aparatura

Oznaczenia prowadzono za pomocą aparatu do badań mikromechanicznych Nano Test 600 (Micro Materials Ltd, Wlk. Brytania), wyposażonego w penetrator diamentowy o geometrii Berkovitcha. Schemat układu pomiarowego, wyjaśniający zasadę pracy oraz sposób rejestracji zmiany głębokości i odpowiadającej jej naprężenia, przedstawia rys. 1 [11].

Z kolei na rys. 2 przedstawiono przebieg krzywej obciążanie-zatrzymanie przy stałej maksymalnej sile-odciążaniu, z której można odczytać:

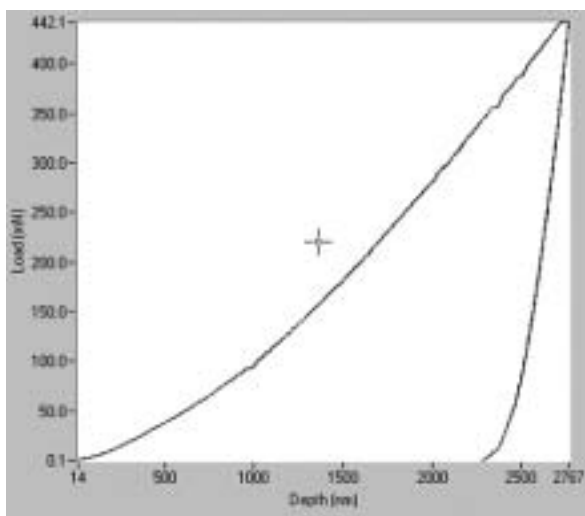
- naprężenie zredukowane (proporcjonalne do modułu mechanicznego polimeru) lub twardość na danej głębokości oraz

- przebieg pełzania polimeru.



Rys. 1. Schemat układu pomiarowego aparatu Nano Test 600

Fig. 1. Experimental setup of a Nano Test 600 instrument



Rys. 2. Przebieg eksperymentu rejestrowany przez aparat Nano Test 600

Fig. 2. Experimental data registered by a Nano Test 600 instrument

2.2. Próbkki do badań

Próbkki do badań, w postaci płytek o powierzchni ok. 1 cm², przygotowano poprzez losowe wycięcie z badanych materiałów powłokowych. Próbkki powinny być płasko-równoległe i odznaczać się gładką powierzchnią (parametr chropowatości $R_a \leq 5 \mu\text{m}$). Powierzchnię próbek przemywano wstępnie rozpuszczalnikiem w celu usunięcia zanieczyszczeń. Rozpuszczalnik był chemicznie obojętny w stosunku do polimeru próbek,

nie spęczniając badanego materiału ani nie ekstrahując innych substancji w nim zawartych. Po zabiegu „oczyszczania” rozpuszczalnik odparowywano, intensywnie przedmuchując powierzchnię próbek strumieniem czystego (wolnego od oleju) powietrza.

Próbkki mocowano do stolika pomiarowego aparatu przez przyklejenie:

- za pomocą kleju szybko wiążącego (typu cyjanopan), w przypadku próbek o grubości < 1 mm, lub
- taśmy dwustronnie klejącej, w przypadku próbek grubszych.

2.3. Wykonanie pomiarów

Mikroindentacja – pomiar profilu twardości i modułu zredukowanego

Za pomocą aparatu Nano Test (Micro Materials Ltd, Wlk. Brytania), wyposażonego w penetrator diamentowy o geometrii Berkovitcha, dokonano pomiaru profilu twardości materiału przed i po starzeniu, porównując zmiany będące konsekwencją starzenia.

Jako wynik oznaczeń przyjęto średnią z dwóch najbardziej zbliżonych do siebie serii spośród przynajmniej trzech pomiarów. Kolejne pomiary wykonywane były w punkcie odległym od poprzedniego o 20-50 μm .

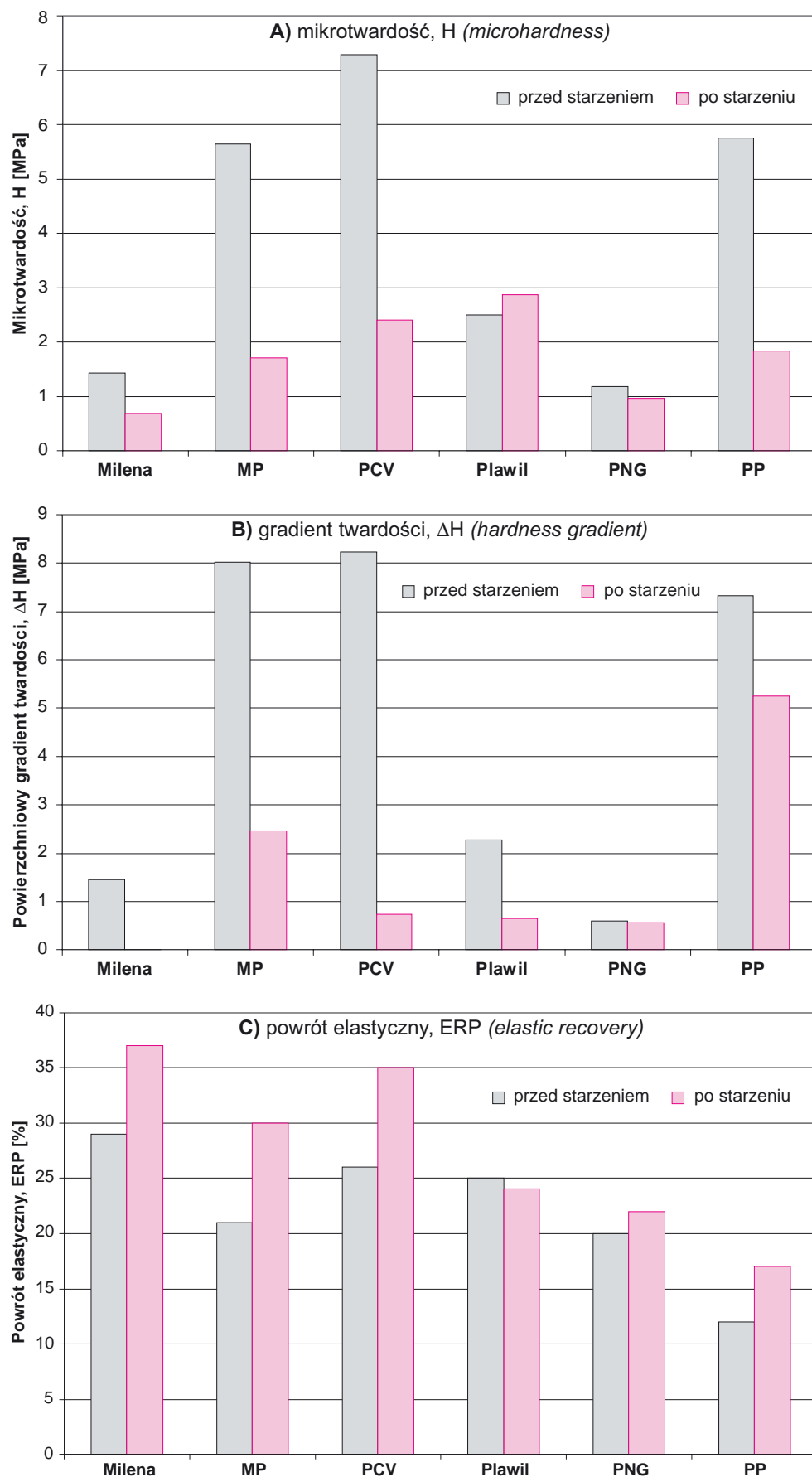
Parametry eksperymentu przeprowadzonego w układzie obciążenie-odciążenie (histeresa):

- szybkość narastania siły $dP/dt = 0,01 \text{ mN/s}$,
- siła początkowa (tzw. „zerowa”) – $P_0 = 0,05 \text{ mN}$,
- siła maksymalna. – P_{max} , ustalona indywidualnie tak, aby pod wpływem jej działania penetrator nie zagłębiał się więcej niż na głębokość $h = 5-6 \mu\text{m}$ od powierzchni,
- czas zatrzymania przy obciążeniu siłą P_{max} . – tzw. „hold time” = 30 s,
- temperatura $T = 21^{+2} \text{ }^\circ\text{C}$,
- wilgotność $45^{+3}\%$.

Do obliczeń twardości i modułu zredukowanego badanego materiału wykorzystano oprogramowanie, w które został wyposażony aparat, oparte na procedurze zaproponowanej przez Olivera i Pharra [12].

Badanie pełzania i relaksacji naprężeń

Na podstawie uzyskanych wyników (pkt. 2.3), w każdym przypadku (tzn. przed i po starzeniu) wyznaczano taką wartość siły P_{max} , która odpowiada zbliżonej głębokości penetracji igły Berkovitcha w materiał. W analogicznych warunkach zewnętrznych (pkt. 2.3), przeprowadzono badania pełzania, wykorzystując oprogramowanie znajdujące się w wyposażeniu aparatu [11].



Rys. 3. Wpływ starzenia w warunkach naturalnych na właściwości mikromechaniczne warstwy wierzchniej badanych materiałów powłokowych

Fig. 3. Influence of "natural" ageing on micromechanical characteristics of the surface layer of coating materials studied

Parametry eksperymentu w układzie stałej siły (pełzanie):

- stała siła – P_{max} ,
- czas trwania pomiaru min. 30 min.

3. Wyniki badań i dyskusja

Uzyskane wyniki badań zaprezentowano na wybranych, charakterystycznych przykładach elastomerowych materiałów powłokowych stosowanych do celów wojskowych. Mikromechaniczne zmiany w warstwie wierzchniej (dotyczące twardości – H , powierzchniowego jej gradientu – ΔH i powrotu elastycznego – ERP) w następstwie starzenia atmosferycznego zestawiono dla następujących materiałów: Milena, MP, PCV, Plawil, PNG i PP. Natomiast wywołane starzeniem termicznym lub ozonowym zmiany charakterystyki pełzania nanokompozytów powłokowych zilustrowano na przykładzie wulkanizatów kauczuku butylowego (IIR) napełnionego 5 cz. wag. eksfoliowanych glinokrzemianów warstwowych (Nanofil). Dodatkowo zweryfikowano technologię wprowadzania nanonapełniacza do matrycy kauczukowej (z roztworu lub bezpośrednio na walcach), z punktu widzenia odporności gumy na starzenie.

3.1. Mikroindentacja

Zmiany właściwości mikromechanicznych warstwy wierzchniej (o grubości ok. $6 \mu\text{m}$) wybranych materiałów powłokowych w następstwie procesu ich starzenia w warunkach naturalnych przedstawiono na rys. 3.

Z przedstawionych danych (rys. 3A) wynika, że generalnie pod wpływem starzenia baza polimerowa powłok ulega degradacji, o czym świadczy obniżenie twardości materiałów. Jedynymi wyjątkami są Plawil i PNG, dla których zarejestrowane zmiany są niewielkie.

Można również zaobserwować znaczące obniżenie powierzchniowego gradientu twardości (rys. 3B), który w przypadku Mileny praktycznie znika w następstwie powstania zdegradowanej „skórki” materiału o znacznej grubości. Jedynie PNG zachowuje wartość ΔH na praktycznie niezmiennym poziomie, potwierdzając wysoką odporność na starzenie.

Wielkość powrotu elastycznego generalnie rośnie w wyniku starzenia (rys. 3C), co w skrajnym przypadku może doprowadzić do nadmiernej kruchości warstwy wierzchniej materiału. Znowu najmniejsze zmiany w porównaniu ze stanem materiału przed starzeniem wykazywały Plawil i PNG.

3.2. Pełzanie

Tym razem obiektem badań były nanokompozyty kauczuku butylowego (IIR) zawierające 5 cz. wag. interkalowanego glinokrzemianu warstwowego o nazwie handlowej Nanofil 5 lub Nanofil 15 (Süd Chemie,

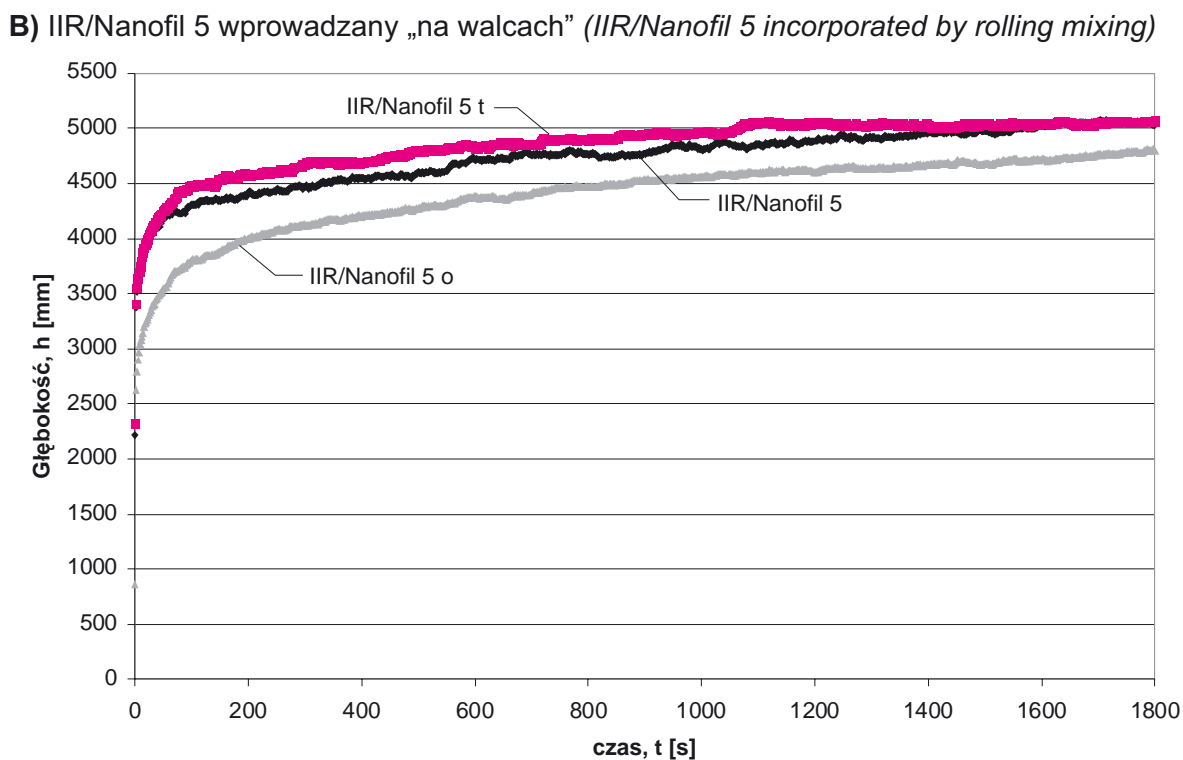
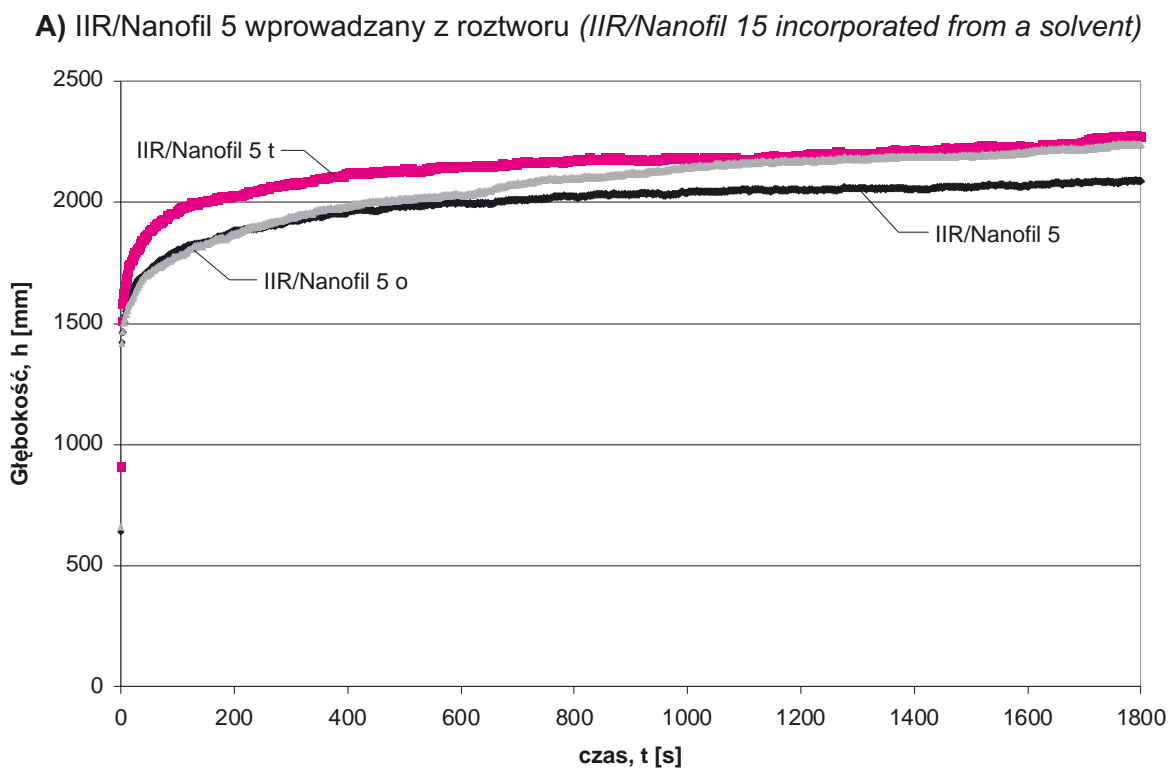
Niemcy). Nanonapełniacz wprowadzano do kauczuku z roztworu w toluenie lub mieszano bezpośrednio za pomocą walcarki laboratoryjnej.

Wpływ rodzaju zastosowanego nanonapełniacza oraz technologii jego wprowadzenia do kauczuku na charakterystykę pełzania badanych nanokompozytów elastomerowych przed i po starzeniu ozonowym i termicznym ilustruje rys. 4.

Z przedstawionych danych wynika, że technologia z zastosowaniem roztworu zdecydowanie poprawia charakterystykę mechaniczną IIR, w przeciwieństwie do bezpośredniego wprowadzania nanonapełniacza „na walcach”, które prowadzi najprawdopodobniej do nadmiernej uplastycznienia kauczuku w wyniku działania dużych naprężeń ścinających towarzyszących mechanicznemu mieszaniu. Istotne różnice z punktu widzenia zdolności przeciwstarzeniowych można również zaobserwować pomiędzy samymi nanocząstkami. Przebiegi starzenia termicznego i ozonowego w niewielkim stopniu odbiegają od charakterystyki materiału niepoddanego starzeniu, jeśli do modyfikacji stosuje się Nanofil 5 (rys. 4A i B). Natomiast z silną degradacją, przede wszystkim następującą w wyniku ekspozycji na działanie ozonu, mamy do czynienia w przypadku IIR zawierającego Nanofil 15. Szczególnie jest to widoczne dla nanokompozytów sporządzanych za pomocą walcarki laboratoryjnej (rys. 4D).

4. Wnioski

- Mikromechaniczna charakterystyka warstwy wierzchniej materiałów polimerowych dostarcza cennych informacji na temat ich starzenia. Na szczególną uwagę zasługuje możliwość detekcji zmian inicjowanych w warstwie wierzchniej.
- Postępujące procesy starzenia można oszacować na podstawie zmian mikrotwardości (H), jej gradientu powierzchniowego (ΔH) oraz powrotu elastycznego (ERP). Kolejnym źródłem informacji są zmiany charakterystyki pełzania i relaksacji naprężeń w warstwie wierzchniej materiałów polimerowych w następstwie ich starzenia.
- Spośród przebadanych powłok elastomerowych, najbardziej odporne na działanie starzenia w warunkach naturalnych okazały się materiały Plawil i PNG, dla których nie stwierdzono znaczących zmian parametrów mikromechanicznych warstwy wierzchniej.
- Odporność gumy na starzenie, przede wszystkim ozonowe, zmienia się również w wyniku wprowadzenia do kauczuku cząstek interkalowanych glinokrzemianów warstwowych.
- Okazuje się jednak, że o ich przeciwstarzeniowym działaniu decyduje nie tylko rodzaj glinokrzemianu (odległość między galeriami płytek i zastosowana substancja interkalująca), ale również technologia wprowadzenia nanocząstek do kauczuku.
- Najlepsze efekty z punktu widzenia odporności kauczuku butylowego na starzenie uzyskano dla



Rys. 4. Wpływ starzenia na charakterystykę pełzania badanych nanokompozytów elastomerowych.
Fig. 4. Influence of ageing on creep characteristic of elastomer nanocomposites studied.

nanonapełniacza o nazwie handlowej Nanofil 5, który został wprowadzony do IIR „z roztworu”.

Literatura

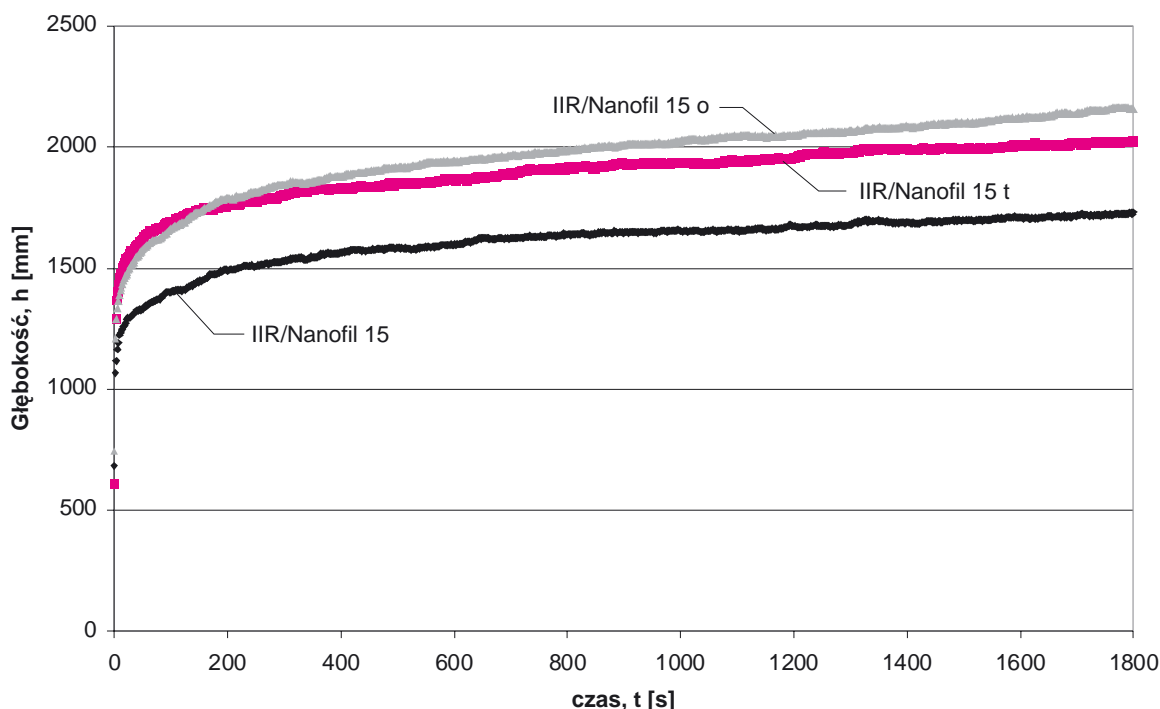
1. Florjańczyk Z., Penczek S.: *Chemia Polimerów*, t. 3: *Polimery naturalne i polimery o specjalnych*

właściwościach, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998

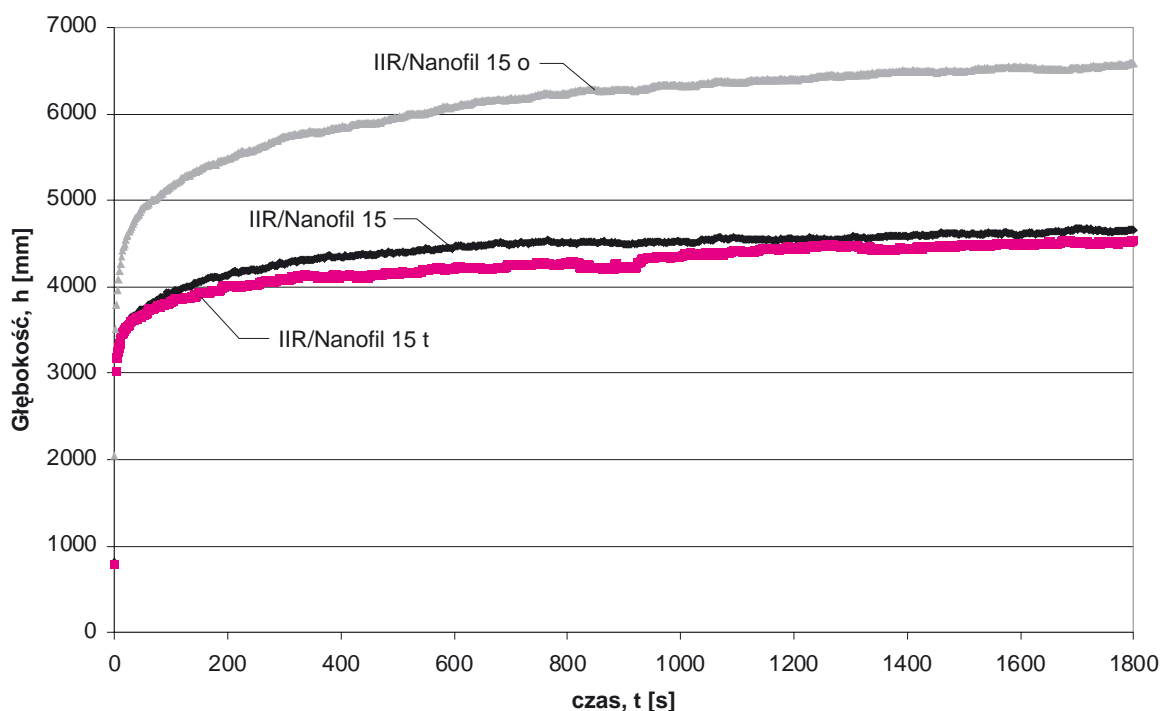
2. Bieliński D.M., *Elastomery* 61 (2007) 32-42

3. Koszkuł J., Suberlak O.: *Podstawy fizykochemii i właściwości polimerów*, rozdz. 9, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2004

C) IIR/Nanofil 15 wprowadzany z roztworu (*IIR/Nanofil 15 incorporated from a solvent*)



D) IIR/Nanofil 15 wprowadzany na walcach (*IIR/Nanofil 15 incorporated by rolling mixing*)



4. Fischer-Cripps A.C., *Mater. Sci. Eng.* **A385** (2004) 74
5. Cheng L., Xia X., Scriven L.E. and Gerberich W.W., *Mech. Mater.* **37** (2005) 213
6. Beake B.D., Chen S., Hull J.B. and Gao F., *J. NanoSci. Nanotech.* **2** (2002) 73-79
7. Beake B.D., Zhen S. and Alexander M.R., *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 3821
8. Beake B.D., Goodes S.R., Smith J.F. and Gao F., *J. Mater. Res.* **19** (2004) 237
9. Beake B.D., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 4478
10. Beake B.D., Bell G.A., Brostow W. and Chonkaew W., *Polymer International* (2007) w druku
11. www.micromaterials.co.uk
12. Oliver W.C. and Pharr G.M., *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564