

Małgorzata Nachman\*<sup>1</sup>, Konrad Kwiatkowski\*, Zbigniew Rosłaniec\*

## Wpływ składu wulkanizatów kauczuku EPDM na ich odporność na działanie światła

Wykonano i zbadano mieszanki kauczukowe na podstawie kauczuków EPDM różniące się składem, przeznaczone do wytwarzania elementów nawierzchni sportowych. Do sporządzenia mieszanek wykorzystano dwa rodzaje kauczuku EPDM o różnej zawartości etyліденонорборнену oraz etylenu. Zastosowano dwa rodzaje zmiękczaczy: olej naftenowy oraz olej parafinowo-naftenowo-aromatyczny. Mieszanki w swym składzie zawierały również dwa rodzaje przeciwutleniaczy: przeciwutleniacz będący pochodną sterycznie zabezpieczonego fenolu (BHT) i przeciwutleniacz stanowiący mieszaninę 2-merkaptobenzimidazolu z oksyalkilowanym alkilofenolem (Nonox CNS). Wulkanizaty poddano przyspieszonym badaniom starzeniowym.

Odporność na przebarwienia powstałe wskutek działania światła badano po naświetlaniu próbek w komorze do przyspieszonych badań starzeniowych (Xenotest). Określono wpływ rodzaju zastosowanego oleju, przeciwutleniacza oraz kauczuku EPDM na przebarwienia powstające pod wpływem długotrwałego działania światła.

**Słowa kluczowe:** nawierzchnie sportowe, EPDM, działanie światła, Xenotest

## Influence of the composition of EPDM rubbers to their resistance to light

Rubber compounds based on EPDM rubber with different content of components were obtained and studied. For the preparation of the rubber compounds two types of EPDM rubber containing different amounts of ethylene and ethylidene norbornene and two types of plasticizers: naphthenic oil and paraffin-naphthenic-aromatic oil have been used. The rubber compound with two kinds of antioxidants: steric hindered phenol derivative (BHT) and a mixture 2-mercaptobenzimidazole with alkylene alkylphenol derivative (Nonox CNS) have been studied too. The rubber compound were prepared using a laboratory mill and vulcanized in press. Accelerated aging tests for rubber samples were used.

Weather meter (Xenotest) was determined using to the accelerated light ageing tests. In this paper, evaluated the effect of the type of oil, the antioxidant, and the type of EPDM on the discoloration by the action of light.

**Key words:** sports surfaces, EPDM, light ageing, weather meter, Xenotest

### 1. Wstęp

Nawierzchnie sportowe wykonywane z granulatów wulkanizatów kauczuku EPDM są coraz szerzej wykorzystywane w konstrukcji różnorodnych obiektów sportowych, szczególnie takich, jak boiska do koszykówki, siatkówki, bieżnie lekkoatletyczne itp. [1, 3].

Wytwarzanie mieszanek gumowych jest skomplikowanym procesem, na który ma wpływ bardzo dużo czynników. W zależności od rodzaju zastosowanego kauczuku i innych składników otrzymuje się mieszanki kauczukowe o różnych właściwościach [2]. O trwałości, funkcjonalności i walorach estetycznych sztucznych nawierzchni decydują materiały, z których jest ona wykonana. Jednym z głównych materiałów używanych do budowy nawierzchni sportowych są granulaty wulkaniza-

tów kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM), charakteryzującego się odpornością na starzenie w podwyższonych temperaturach.

Terpolimer EPDM jest syntetycznym elastomerem zawierającym w swoim łańcuchu wiązania podwójne pochodzące od dienu, np. etylidenonorbornenu lub cyklopentadienu. Obecność wiązań podwójnych w kauczuku EPDM pozwala na zastosowanie siarki jako środka sieciującego. Właściwości kauczuku EPDM zależą od zawartości etylenu oraz dienu w łańcuchu terpolimeru [4]. Tylko wyższa od określonej minimalnej ilości zawartość EPDM w granulacie gwarantuje pożądane własności mechaniczne wyrobu. Zawartość tego polimeru poniżej 20% jest niewystarczająca do osiągnięcia pożądanej wytrzymałości, a gotowy produkt ma tendencję do znacznie szybszego starzenia się [3 – 6].

Wykorzystanie granulatów gumowych do wytwarzania odpowiedzialnych konstrukcji, determinuje do stosowania wielu różnych metod badań umożliwiających ocenę tych materiałów pod kątem użytkowym. Istotny jest też

\* Instytut Inżynierii Materiałowej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

<sup>1</sup> kontakt: mnachman@zut.edu.pl

aspekt wizualny – nawierzchnia powinna charakteryzować się odpowiednimi walorami estetycznymi. Efektowny wygląd nawierzchni (pełna paleta kolorów) odpornej na działanie warunków atmosferycznych jest jedną z pożądanych cech materiałów gumowych wykorzystywanych przy budowie obiektów sportowych [3, 7, 8]. W normie EN 14877:2008 podano wymagania dotyczące nawierzchni sztucznych przeznaczonych do niekrytych instalacji sportowych. Podano również wymagania dotyczące właściwości materiałów stosowanych na nawierzchnię boisk, m.in. odporność na działanie ciepła (podwyższonej temperatury), wody i promieniowania UV.

Nawierzchnie syntetyczne na odkrytych terenach poddane są oddziaływaniu różnych czynników atmosferycznych, m.in. promieniowaniu słonecznemu. Długotrwałe działanie promieniowania słonecznego powoduje pogorszenie walorów estetycznych i właściwości wytrzymałościowych materiałów gumowych. Nawierzchnie powinny zachowywać swój estetyczny wygląd przez cały okres użytkowania.

Materiały stosowane do produkcji wyrobów narażonych na czynniki atmosferyczne poddawane są badaniom prowadzonym w warunkach naturalnych i symulowanych [12, 13]. Przyspieszone starzenie pod wpływem światła pozwala ocenić zmiany właściwości fizycznych i chemicznych materiałów w znacznie krótszym czasie niż długotrwałe starzenie naturalne.

W spektrum promieniowania słonecznego wyróżniamy ultrafiolet – w zakresie długości fal od 100 do 400 nm, światło widzialne – o zakresie długości fal od 400 do 700 nm oraz bliską i środkową podczerwień – o zakresie fal od 700 do 1400 nm i 1400 do 4000 nm [11]. Lampy ksenonowe są źródłem światła najlepiej symulującym promieniowanie słoneczne w całym zakresie widzialnym i niewidzialnym dla człowieka. Wytwarzają promieniowanie w zakresie długości fal od 300 do 800 nm. Zwiększone natężenie promieniowania pozwala na uzyskanie znacznego przyspieszenia reakcji na światło. Przykładowo energia promieniowania w aparacie do przyspieszonych badań starzeniowych w warunkach natężenia  $600 \text{ W/m}^2$ , w zakresie długości fal 300-800 nm w ciągu 79 h, odpowiada energii naturalnego promieniowania w ciągu 1 miesiąca w Europie Środkowej [10, 11].

Celem badań przedstawionych w tej pracy było porównanie odporności wulkanizatów EPDM o różnych recepturach na przebarwienia pod wpływem działania światła. Zastosowano dwa rodzaje kauczuku EPDM różniące się zawartością etyldenonorborenu oraz etylenu, dwa rodzaje zmiękczaczy: olej naftenowy oraz olej parafinowo-naftenowo-aromatyczny, dwa rodzaje przeciwutleniaczy: przeciwutleniacz pochodny sterycznie zabezpieczonego fenolu (BHT) i przeciwutleniacz będący mieszaniną 2-merkaptobenzoimidazolu z oksyalkilenowanym alkilofenolem. Ze względu na stosowane zamiennie surowce mieszanki do badań wykonano w sześciu wersjach recepturowych.

Naświetlanie próbek prowadzono w komorze do przyspieszonych badań starzeniowych (Xenotest 150).

Przebarwienia powstałe na skutek naświetlania poddano ocenie wizualnej.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiały użyte do wykonania mieszanek kauczukowych

W mieszankach przeznaczonych do badań porównawczych zastosowano dwa rodzaje kauczuku EPDM (Lanxess):

- Bunę 2170, zawartość etyldenonorborenu 4,5% mol., zawartość etylenu 72% mol., lepkość  $25^\circ\text{M}$ ;
- Bunę 6470, zawartość etyldenonorborenu 1,2% mol., zawartość etylenu 68% mol., lepkość  $47^\circ\text{M}$ .

Jako zmiękczacze zastosowano:

- olej naftenowy Vara 200 (Meie), olejowy produkt głębokiej rafinacji kwasowej lekkich frakcji olejowych, zawiera głównie węglowodory naftenowe;
- olej parafinowo-naftenowo-aromatyczny, Nytex 820 (Nynas), mieszanina węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych, wydzielonych z ropy naftowej w procesach destylacyjnych.

Środki przeciwstarzeniowe użyte w badanych mieszankach kauczukowych to:

- przeciwutleniacz 2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol (BHT, Merck)
- przeciwutleniacz (Nonox CNS, ICI) będący mieszaniną 2-merkaptobenzoimidazolu z oksyalkilenowanym alkilofenolem.

Jako środka wulkanizującego użyto siarki. Przyspieszaczami procesu wulkanizacji były: MBTS (disiarczek 2-merkaptobenzotiazolu), ZDBC (dibutyloдитiokarbaminian cynku) i TMTD (disiarczek tetrametylotiuramu), tworzące kompleks aktywny z siarką i aktywatorem.

Ponadto składnikami mieszanek gumowych były: biel cynkowa jako aktywator wulkanizacji, Polikol (polioksyetylenoglikol), stearyna oraz napełniacze – kaolin i kreda.

### 2.2. Opis wykonania mieszanek kauczukowych i warunki wulkanizacji

Mieszanki kauczukowe wykonano za pomocą walcarki laboratoryjnej Buzuluk ( $200 \times 400 \text{ mm}$ ). W pierwszym etapie podawano na walce i uplastyczniano kauczuk, a następnie dodawano do niego w odpowiedniej kolejności pozostałe składniki (biel cynkową, kaolin, olej, kredę, stearynę, przeciwutleniacz). W drugim etapie do mieszanki dodawano zespół sieciujący (siarkę i przyspieszacze). Wykonano sześć mieszanek różniących się rodzajem zastosowanego kauczuku EPDM, oleju oraz przeciwutleniacza.

Każdą z mieszanek zwulkanizowano w prasie laboratoryjnej Nysa ( $400 \times 300 \text{ mm}$ ): nacisk roboczy  $5 \text{ MPa}$ ,

temperatura wulkanizacji  $T=160^{\circ}\text{C}$ . Uzyskano próbki do badań w kształcie płytek o wymiarach  $(100 \times 50 \times 5)$  mm. Warunki wulkanizacji wyznaczono na podstawie przebiegu krzywych wulkametrycznych.

### 2.3. Metody badań

Charakterystykę wulkanizacji mieszanek kauczukowych wyznaczano za pomocą wulkametry z oscylującym rotorem (Monsanto 100X), zgodnie z PN-ISO 3417:1994.

Właściwości mechaniczne wulkanizatów oznaczano w teście rozciągania do zerwania, wg normy ISO 37:2005, z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Instron. Twardość wulkanizatów badano wg normy PN-EN ISO 868:2005, stosując aparat Shore'a typu A firmy Zwick, wyposażony w statyw. Odczyt wartości odbywał się po upływie  $15 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$ .

Dokonano statystycznej interpretacji wyników oznaczeń z estymacji wartości średnich i przedziałów ufności (PN-ISO 2602:1994).

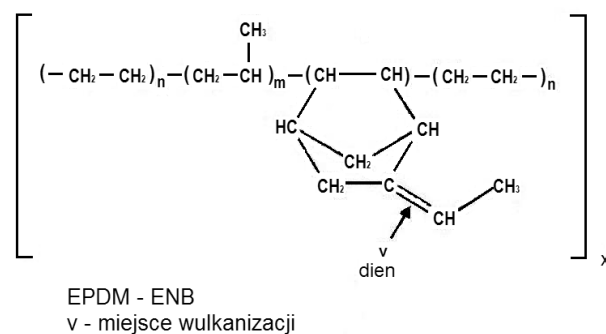
Do oznaczenia odporności na działanie światła użyto komory do przyspieszonych badań starzeniowych (Xenotest 150, Heraeus Holding GmbH). Zasada tej metody polegała na naświetlaniu próbek wulkanizatów gumowych przez 48 h w zakresie długości fal 300-800 nm (promieniowanie UV-vis). Do badań wykorzystano Xenotest wyposażony w ksenonową lampę łukową o mocy 1900 W. Próbki wirowały wokół palnika na obrotowej ramie, co zapewniło równomierny poziom naświetlenia każdej z próbek. Przebarwienia powstałe na skutek naświetlania poddano ocenie wizualnej.

Podstawowym czynnikiem starzeniowym w aparacie Xenotest 150 jest promieniowanie wydzielane przez lampę ksenonową. Palnik ksenonowy działa na zasadzie przepływu prądu elektrycznego przez zjonizowany gaz. Czynnikiem dodatkowym jest podwyższona temperatu-

ra w komorze testowej Xenotestu. Lampy ksenonowe są źródłem światła najlepiej oddającym promieniowanie słoneczne w całym zakresie widzialnym i niewidzialnym dla człowieka [9].

### 2.4. Wyniki badań i dyskusja

Przedmiotem badań w zakresie tej pracy był wpływ podstawowych składników mieszanek kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego (EPDM) na odporność wulkanizatów na działanie światła. Wybór kauczuków EPDM podyktowany był ich odpornością na starzenie termo-oksydacyjne. Kauczuki EPDM mogą być wulkanizowane siarką. Przeprowadzony przez nas dobór rodzaju kauczuku i składu zespołu wulkanizującego miał na celu uzyskanie mieszanek szybko wulkanizujących. Do badań zastosowano kauczuk zawierający jako trzeci komponent mery etylidenonorborenu, o wzorze ogólnym (1).



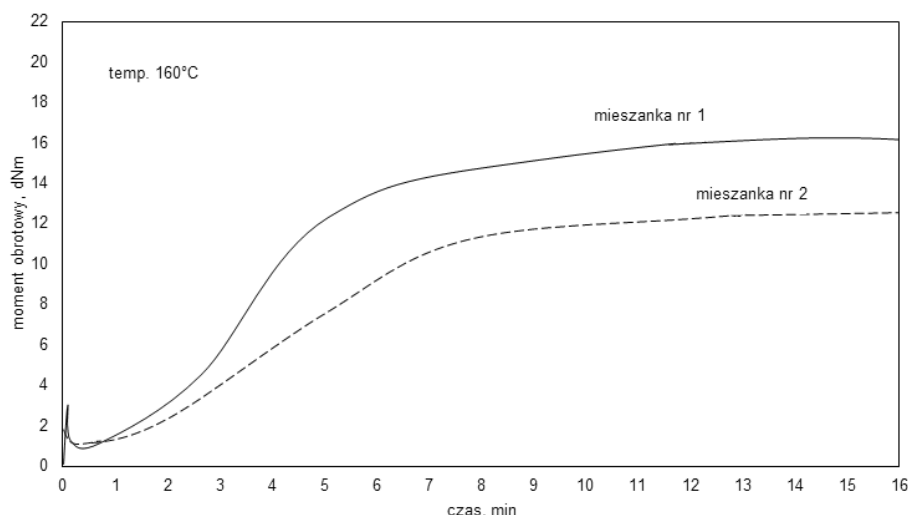
Wzór 1. Budowa chemiczna kauczuku etylenowo-propylenowo-dienowego z udziałem sekwencji etylidenonorborenu

Formuła 1. Chemical structure of EPDM terpolymer with a sequence ethylidene norbornene

Tabela 1. Skład badanych mieszanek kauczukowych i parametry wulkanizacji

Table 1. Composition of the rubber compounds and vulcanisation parameters

Składniki mieszanki	Numer mieszanki					
	1	2	3	4	5	6
Buna 2170, g	250	-	250	-	250	250
Buna 6470, g	-	250	-	250	-	-
Olej Vara 200, g	62,5	62,5	-	-	62,5	62,5
Olej Nytex 820, g	-	-	62,5	62,5	-	-
Przeciwutleniacz BHT, g	-	-	-	-	7,5	-
Przeciwutleniacz Nonox CNS, g	-	-	-	-	-	7,5
Stałe składniki mieszanki kauczukowej łącznie	530	530	530	530	530	530
Masa całkowita, g	842,5	842,5	842,5	842,5	850	850
Optymalny czas wulkanizacji, $t_{90}$ , min	10,8	13,6	11,0	13,3	11,0	12,3
Parametry wulkanizacji:						
Temp., $^{\circ}\text{C}$	160	160	160	160	160	160
Czas, min	11	14	11	14	11	12



Rys. 1. Krzywe przebiegu wulkanizacji  
Fig. 1. Vulcanization curves of the rubber compounds

Sumaryczny udział poszczególnych składników w badanych mieszankach (Tab.1) był identyczny, stąd też sposób wykonywania mieszanek kauczukowych był podobny. Skład wykonanych mieszanek oraz parametry wulkanizacji zestawiono w tabeli 1.

Różnice w przebiegu krzywych wulkanizacji (Rys. 1) i długość optymalnego czasu wulkanizacji mieszanek wynikały wyłącznie z udziału wiązań nienasyconych w łańcuchu kauczukowym i sumarycznie w materiale polimerowym.

Można zauważyć, że różnice w podstawowych właściwościach mechanicznych badanych wulkanizatów (Tab. 2) wynikają z rodzaju zastosowanego kauczuku i zmiękczacza.

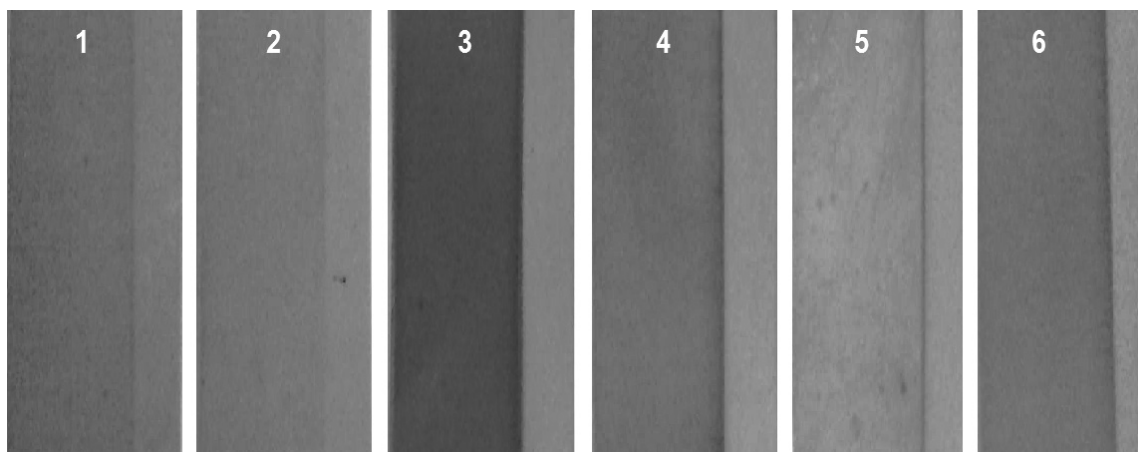
Najważniejszym elementem wnioskowania w tej pracy był wpływ głównych składników mieszanek na podatność na zmianę barwy pod wpływem działania światła UV-vis pochodzącego z lampy ksenonowej. Różnice w przebarwieniach są znaczące. Wyniki badania odporności na przebarwienia powstałe wskutek działania światła przedstawiono na rys. 2. Na rysunku widać obraz sześciu wulkanizatów gumowych poddanych 48-godzinnemu naświetlaniu oraz wulkanizatów nienaświetlanych – jako materiałów odniesienia. Próbkę oznaczono zgodnie z ich numeracją w tab. 1.

Analizując otrzymane wyniki badań można stwierdzić, że największy stopień zmiany barwy wykazują wulkanizaty gumowe nr 3 i 4, zawierające olej parafinowo-naftenowo-aromatyczny Nytex 820, będący mieszaniną węglowodorów parafinowych, naftenowych i aromatycznych, wydzielonych z ropy naftowej w procesach destylacyjnych. Wulkanizaty gumowe, do których wytworzenia zastosowano olej naftenowy Vara 200, charakteryzują się znacznie mniejszym stopniem zmiany barwy. Przyczyną tej różnicy jest prawdopodobnie znaczny udział w pierwszym z nich węglowodorów nienasyconych, aktywnych grup końcowych i innych nieklasyfikowanych produktów destylacji ropy naftowej.

Na powierzchni próbki zawierającej w swym składzie przeciwutleniacz BHT (próbka nr 5) zaobserwowano białe przebarwienia, przypominające wykwit napędzający. Prawdopodobnie wykwit są związane z ograniczoną rozpuszczalnością niektórych składników mieszanki w kauczuku i dużą siłą dyfuzji przeciwutleniacza na powierzchnię. Przeciwutleniacz fenolowy dyfunduje wspólnie z tymi składnikami powodując niekorzystne dla jakości powierzchni wykwit. Pozostałe próbki, wykonane z mieszanek niezawierających w swym składzie BHT, nie wykazywały wyżej opisanych białych przebarwień. Dodatek przeciwutleniacza Nonox CNS (próbka

Tabela 2. Wartości parametrów wyznaczonych w próbach rozciągania do zerwania oraz twardość Sh A  
Table 2. The values of parameters determined by the tension to break and hardness Sh A

Parametr	Numer mieszanki					
	1	2	3	4	5	6
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	5,0 ± 0,3	4,3 ± 0,3	4,7 ± 0,8	4,6 ± 0,5	4,0 ± 0,4	3,6 ± 0,6
Naprężenie przy 100% odkształceniu, MPa	1,8 ± 0,2	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Wydłużenie przy zerwaniu, %	882 ± 69	1629 ± 78	914 ± 113	1615 ± 99	891 ± 98	722 ± 64
Odkształcenie trwałe, %	48 ± 6	184 ± 8	49 ± 7	191 ± 8	51 ± 8	50 ± 4
Twardość, ShA	67,5 ± 0,3	66,3 ± 0,2	67,7 ± 0,3	68,4 ± 0,4	64,3 ± 0,4	66,1 ± 0,3



Rys. 2. Wulkanizaty gumowe po 48 h naświetlania w Xenoteście  
Fig. 2. Rubber vulcanizates after 48 h exposure in Xenotest

nr 6) nie miał większego wpływu na intensywność zmiany barwy wulkanizatów.

Analizując wpływ rodzaju kauczuku EPDM można stwierdzić, że wulkanizaty zawierające Bunę 6740, o mniejszej zawartości etylenu oraz dienu w łańcuchu terpolimeru, wykazują nieznacznie mniejszy stopień zmiany barwy niż zawierające Bunę 2170. Prawdopodobnie wiązania nienasycone są źródłem przemian chemicznych pod wpływem światła, skutkujących tworzeniem barwnych grup chromoforowych. O ile aktywność wiązań nienasyconych pochodzących z kauczuku można zminimalizować zastosowaniem odpowiedniego typu kauczuku (np. EPM) lub dodatkiem stabilizatora UV, o tyle wpływ zmiękczaczy, szczególnie Nytexu 820, na zmianę barwy jest bardzo silny, co dowodzi, że nie może on być stosowany do wyrobów ekspozowanych na czynniki atmosferyczne.

### 3. Wnioski

Stwierdzono, że znaczny wpływ na przebarwienia powstające wskutek długotrwałego działania światła słonecznego na wulkanizaty gumowe ma rodzaj zastosowanego zmiękczacza (oleju). Olej parafinowo-naftenowo-aromatyczny stosowany do produkcji mieszanek EPDM znacznie obniża odporność gotowych wyrobów na przebarwienia powstające wskutek działania światła.

O walorach estetycznych wulkanizatów kauczuku EPDM w mniejszym stopniu decyduje rodzaj kauczuku o różnej zawartości etylenu oraz dienu w łańcuchu terpolimeru.

Dodatek przeciwutleniacza fenolowego (BHT) powoduje pojawianie się wykwitów na powierzchni wulkanizatów po procesie naświetlania. Wydaje się, że zastosowanie trudno lotnych i lepiej rozpuszczalnych w kauczuku przeciwutleniaczy będzie korzystne.

Na podstawie obserwowanych zmian barwy wulkanizatów po naświetlaniu światłem UV-vis można stwierdzić, że jest to szybka metoda przewidywania właściwości estetycznych gotowych wyrobów, jednak należy mieć

na uwadze fakt, że zmiana barwy wynika ze zmian właściwości chemicznych powierzchni materiału.

W artykule przedstawiono właściwości fizyczne badanych wulkanizatów przed poddaniem ich naświetlaniu. Kolejnym etapem pracy powinno być przeprowadzenie analizy zmian właściwości mechanicznych po procesie starzenia, zgodnie z wymaganiami stawianymi materiałom stosowanym do produkcji zewnętrznych nawierzchni sportowych. W zakresie naszych badań zmiany te były niewielkie, jednakże dobór składników gumy do określonego wyrobu wymaga obszerniejszych badań, gdyż musi uwzględniać zarówno właściwości estetyczne, jak i mechaniczne materiału.

Praca finansowana z projektu WIMiM wewnętrznego doktoranckiego.

### Literatura

1. Magryta J., *Elastomery* 2001, **1**, 7.
2. Parasiewicz W., *Elastomery* 2006, **3**, 20.
3. Zych G., *Sportplus* 2009, **9**, 26.
4. Żarczyński A., *Elastomery* 1997, **2**, 3.
5. Sobecki K., *Sportplus* 2010, **6**, 23.
6. De S. K., White J. R., „Poradnik technologa gumy”, tłum. Instytut Przemysłu Gumowego „Stomil”, Piastów, 2003.
7. Brown R. P., *Polymer Testing* 1987, **7**, 4, 279-292.
8. Brown R. P., *Polymer Testing* 1982, **3**, 2, 85-98.
9. Fratričová M., Šimon P., Schwarzer P., Wilde H-W., *Polymer Degradation and Stability* 2006, **91**, 1, 94-100.
10. Kołos R., *Wiedza i Życie* 1996, **4**.
11. Markowicz K., „Obserwacje oraz modelowanie natężenia promieniowania słonecznego dochodzącego do powierzchni Ziemi”, *Festiwal Nauki 2008*, Instytut Geofizyki, Uniwersytet Warszawski.
12. Eskofier B., Oleson M., DiBenedetto C., Hornegger J., *Pattern Recognition Letters* 2009, **30**, 1448-1456.
13. Fleming P., *Journal of Science and Medicine in Sport* 2010, **12**, 2, 8.