

# Ozonangrep på gummimaterialer



Norges  
byggforsknings-  
institutt 1981

særtrykk 265

Sivilingeniør Kristin Breder  
Norges byggforskningsinstitutt  
Trondheim

De skader som oppstår på grunn av ozonpåvirkning er ofte mer omfattende enn de fleste er klar over. Blant annet blir de ofte forvekslet med skader som skyldes UV-stråling og forurensning.

Derfor har det stor betydning å vite hvordan og når ozonsprekker kan oppstå, slik at man kan velge riktig gummitype, og treffe forholdsregler for å beskytte materialet.

I denne artikkelen gis det en oversikt over de viktigste former for skader på gummi, hvordan ozon forekommer og hvordan den angriper gummi.

Det blir også beskrevet en spesiell utprøvningsapparat som brukes ved Norges byggforskningsinstitutt i Trondheim.

## Aldring av gummi har ofte kompleks årsak

Når gummimaterialer utsettes for harde og langvarige klimapåkjenninger, vil det ofte føre til meget betydelige skader på materialene. Dette gjelder både naturgummi og syntetisk gummi, og graden og typen av skader som oppstår, varierer fra type til type og med kvaliteten på materialene.

De værfaktorer som påvirker gummi mest, er sollys (UV-området fra 2850 Å til 3500 Å), oksygen, ozon, varme, og i mindre grad fuktighet, svoveldioksyd, støv og andre forurensninger.

Når et materiale utsettes for sollys, vil strålingen enten kunne bli reflektert i overflaten, stråle gjennom materialet eller bli absorbert i massen. Det er den absorberte delen av strålingen

som gir fotokjemiske forandringer, dvs. nedbryting av materialet (1). Nedbryting som følge av UV-absorpsjon skjer hovedsakelig på to måter. Den ene er at den tilførte energien starter en prosess som nærmest er den omvendte av polymeriseringsreaksjonen slik at materialet dekomponeres, med en betydelig nedgang i styrke som følge. Den andre er at den tilførte energien produserer flere tverrbindinger enn det opprinnelig var. Dette fører til øket hardhet og sprøhet i materialet.

Oksygenet i luften fører til oksydasjon av gummimaterialene. Dobbeltbindingene mellom karbonatomene angripes, og dette fører til misfarging, øket hardhet og sprekkdannelse. Som regel skjer dette bare i overflaten da oksygenet må diffundere inn i ma-

terialet for å utrette noen skade der.

Ozon påvirker gummimaterialene på en lignende, men sterkere, måte enn oksygen.

De andre påkjenningene som ble nevnt ovenfor, virker ikke så mye alene, men i kombinasjon med andre faktorer. I bestemte kombinasjoner kan klimafaktorene virke mot hverandre (antagonisme), i andre kombinasjoner virker de forsterkende på hverandre (synergisme). Disse forhold er drøftet i (1).

Problemet med å undersøke disse faktorene er at på teoretisk grunnlag er det omtrent bare mulig å behandle faktorene separat, mens det i virkeligheten så å si alltid er flere faktorer som virker samtidig.

## Naturlig og kunstig aldring

I omtrent all materialforskning utsetter man materialene for en eller annen form for aldring. Dette fordi det er meget viktig å vite hvordan materialets egenskaper vil endre seg med tiden. Som oftest er det nødvendig å bruke kunstig eller såkalt akselerert aldring fordi naturlig aldring er alt for tidkrevende, og dessuten meget stedsavhengig og lite reproducerbar. Problemet består i å finne en egnet metode for aldringen. Her finnes to hovedmåter. Man kan forsøke å etterligne et uteklima så godt som mulig og utsette prøvene for dette, eller man

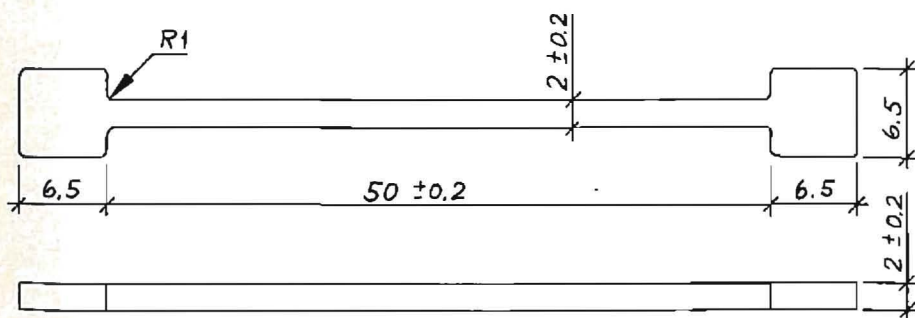


Fig. 1. Prøvestykke for ozontest.

kan utsette prøvene for ulike klimapåkjenninger i tur og orden. Begge metoder har sine åpenbare fordeler og ulemper. Den første metoden har den fordel at man får en kombinasjon av påkjenninger som virker fornuftige, og som kan sammenlignes direkte med naturlig klimapåkjønning. Ulempen er at man ikke kan være sikker på å ha fått med alle de viktigste faktorene. Man har heller ikke helt kontroll med kombinasjonseffektene. Den andre metoden har den ulempen at man mister slike kombinasjonseffekter, men den fordel å ha bedre kontroll med hva en gjør, et bedre teoretisk fundament og bedre reproduserbarhet.

Men for all slik aldring i laboratoriet gjelder at man må sammenligne med forsøk med naturlig aldring for å finne ut hvordan laboratorieforsøkene skal vurderes, hvor det skal settes krav til aldringsegenskapene ved materialet, og om de ulike materialene kan rangeres på samme måte. Det fin-

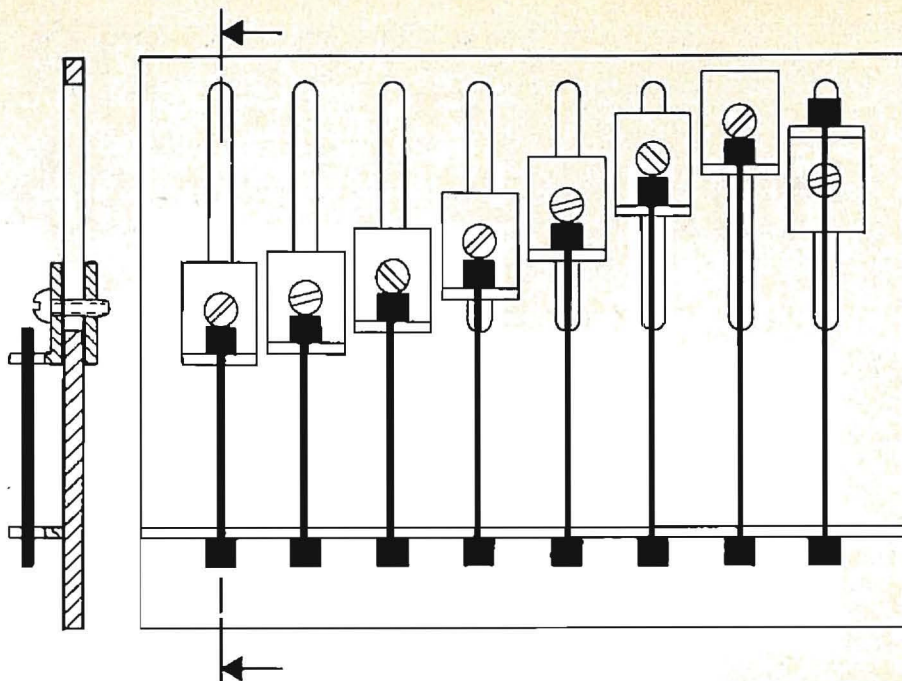


Fig. 2. Prøvestykke montert på holder.

### Ozonbestandighet kan måles

Det finnes flere metoder for utprøving av gummimaterialers ozonbestandighet (ISO, SIS, ASTM). Disse er prinsipielt meget like og går ut på å utsette en tøydgummiprøve for en bestemt mengde ozon over en bestemt tid.

Ved Norges byggforskningsinstitutt, Trondheimsavdelingen, har man apparatur for utprøving av ozonbestandighet. Apparatet og metode er i henhold til Svensk Standard SIS 162210 (7), som igjen er i samsvar med ISO 1431-1972. Prinsippet for metoden er at man stanser ut prøvestykker på ca. 50 mm og monterer disse slik at de får en tøyning på mellom 7% og 80%. Målene på prøvestykkene er vist i fig. 1 (7). Tykkelsen er gitt til  $2 \pm 0,2$  mm, men har man med f.eks. folier å gjøre, blir prøvestykkelsen satt lik foliens tykkelse. Prøvene monteres på holdere av aluminium som skissert i fig. 2 (7). Holderne monteres så i et lukket kammer og utsettes for ozonholdig luft av en bestemt temperatur. Hele apparaturen er vist i fig. 3. Vanlige prøvebetingelser er 50 eller 200 pphm (parts per hundred million). Til sammenligning ligger normalt forekommende konsentrasjoner av ozon i luft på 1-5 pphm, og atskillig høyere konsentrasjoner er blitt målt i utsatte områder.

Ozonen dannes i prøveapparatet ved elektrisk utladning i stille luft, og denne blandes med renset

og tørket luft til ønsket konsentrasjon.

Prøvene observeres ved bestemte tidspunkter, og tiden når første sprekk blir observert på hvert av prøvestykkene, blir notert. Observeringen er enkel, dvs. det registreres ikke antall eller mengde sprekker, bare sprekk eller ikke. Ozonkonsentrasjonen kontrolleres med en ozomat etter metode av Brewer og Milford. Ozonet oksyderer en kaliumjodidløsning, og det dannes fri jod. Denne joden reduseres så ved katoden og dannes på ny ved anoden i apparatet. Strømmen som oppstår ved denne reaksjonen, måles, og ozonkonsentrasjonen kan beregnes. Ozomaten er vist i fig. 4.

Ved denne prøvemethoden antas at man har følgende sammenheng mellom tøyningen og tiden når gummiene begynner å sprekke:

$$\text{der } y = Ax^a \quad (10)$$

$y$  er tid til første sprekk  
 $x$  er tøyning  
 $A$  og  $B$  er konstanter

Som man ser ligner denne sammenhengen på den som ble satt opp i (9), men her inngår tøyningen i stedet for ozonkonsentrasjonen, og følgelig vil konstantene være avhengige av konsentrasjonen foruten gummitype og temperatur.

Tas logaritmen til (10) fås

$$\lg y = B \lg x + \lg A \quad (11)$$

som beskriver en rett linje som kan bestemmes ved regresjonsanalyse. Derved kan man regne ut den tøyningen som gjør at gummiene sprekker ved 96 h, og dette oppgis som resultat.

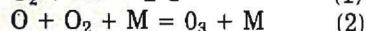
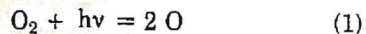
Denne metoden egner seg godt til å skille mellom f.eks. ulike gummifolier, hvilke som er ozonbestandige og hvilke som ikke er det. Metoden brukes også som løpende kontroll ved en del gummifabrikker. Fordelen ved metoden er at den er reproduserbar og relativt enkel. Ulempen er at den baserer seg på prøvestykker som må lages av platemateriale eller folier. Man kan selvsagt også prøve andre typer prøvestykker, men da får man problemer med å kontrollere hvor mye materialet blir tøynd, noe som kan gi misvisende resultater. Men det finnes i ASTM-standarder metoder for prøving av også andre prøveformer, bl.a. slange- og triangelformede prøvestykker, og dersom det finnes en passende monteringsinnretning for prøvene, skal det være mulig å prøve en rekke ulike ferdigprodukter. Nærliggende er det da å tenke på tettelister av ulike typer som kan enten strekkes i lengderetningen eller presses sammen på tilsvarende måte som de blir i bruk. Andre aktuelle produkter er gummipakninger som f.eks. kan prøves i form av en tøydring.

nes ikke noen metode hvor man på teoretisk grunnlag kan sette opp antatt levetid for et materiale.

### Ozon dannes både høyt og lavt.

Ozon virker som nevnt sterkt nedbrytende på gummimaterialer, og det er ikke uvanlig å prøve slike materials ozonbestandighet separat.

Ozon finnes i atmosfæren mellom 20 og 60 km over jordoverflaten. Her dannes det gjennom en fotokjemisk reaksjon av oksygen etter følgende formler (1):



der  $h\nu$  er et lyskvant

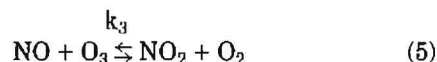
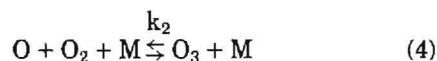
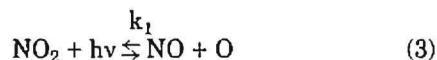
og  $M$  er et tredje molekyl som mottar energi.

Det er bl.a. denne reaksjonen som tar opp en del av solenergien og beskytter jordoverflaten mot noe av strålingen. Den høyeste ozonkonsentrasjonen finnes ca. 30 km over jordoverflaten, og fordi det stadig er turbulente strømningsforhold i luftlaget, vil noe av denne ozonen nå jordoverflaten. Selv denne forholdsvis beskjedne ozonmengden er i stand til å forårsake skader på polymere stoffer.

Men i tillegg dannes det ozon nede ved jordoverflaten, enkelte steder i temmelig høye konsentrasjoner. Ozon er en av mange fotokjemiske oksydantter som dannes ved at nitrogenoksyder, organiske stoffer og andre forurensningsstoffer reagerer med oksygen ved solstråling som drivende kraft. Ozon er den viktigste oksydanten og brukes gjerne som et mål på den fotokjemiske aktiviteten i et område. Det er da samtidig et mål for forurensningssituasjonen i et område (fotokjemisk smog), og det er satt opp grense-

verdier for ozongehalten. Overskrides denne, kan det hende at f.eks. bilkjøring i området må innstilles til situasjonen er over. Verdens helseorganisasjon har satt en verdi på 6pphm (parts per hundred million, tilsv.  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) som «recommended long term goal», og i Rotterdam-området i Nederland har man 10 pphm ( $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) som laveste alarmnivå. I tillegg til at det er et uttrykk for høye forurensninger generelt, er ozon i seg selv en lungegift som irriterer slimhinner og luftveier hos mennesker. I Norge er det gjort målinger som viser at dette er et aktuelt problem også hos oss (2).

Reaksjonsligningene for dannelse av ozon ved jordoverflaten kan skrives



der  $k$  er likevektskonstanter for reaksjonene. Ligning (6) viser at ozonkonsentrasjonen blir høy når forholdet

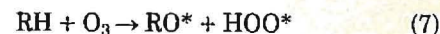
$$\frac{(NO_2)}{(NO)} \text{ blir høyt.}$$

Dette betyr at  $NO$  må oksyderes til  $NO_2$  på flere måter enn ved (5), og dette skjer bl.a. meget hurtig ved hjelp av organiske stoffer.

### Et kraftig oksydasjonsmiddel

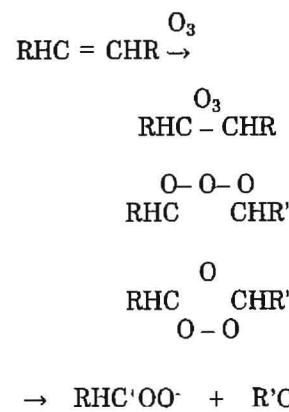
Ozon er et meget sterkt oksydasjonsmiddel, og som sådan angriper det materialer. Midwest Research Institute i USA har undersøkt ulike materials ozonbestandighet (3). Stein,

tegl, cement, glass, grafit og en rekke metaller ansees ha utmerket bestandighet mot ozon. Polyetylen, polystyren og polypropylen antas å ha brukbar ozonbestandighet, likeledes ulike acetater, nylon, bomulls fibre, rayon og cellulosefibre. Trevirke antas å ha brukbar motstand, men her finnes det få undersøkelser. Polymere materialer er særlig utsatt for angrep og da spesielt umettede polymerer. Derfor er gummi, både naturgummi og syntetisk gummi meget sterkt utsatt. Ved mettede Polymerer virker ozon som oksydasjonsinitiator (1). Radikalene som dannes ved reaksjonen (7) tar så del i videre reaksjoner:



der \* betyr at atomet er i eksistert tilstand.

I umettede polymerer fører reaksjon med ozon til kjedespalting eller til sterkere dannelse av tverrbindinger. Kjedespalting kan foregå som følger (1):



der  $R$  og  $R'$  er radikaler som ikke nødvendigvis er av samme type.

Det vil si at vi får en høyt oksydert struktur som ikke kan utvides og strekkes i samme grad som den opprinnelige elastomer.

Katastrofal virkning for gummimaterialer får dette først når materialet samtidig utsettes for mekanisk påkjenning, statisk eller dynamisk. Uten mekanisk påkjenning dannes det i overflaten på materialet et tykt ozonisert skikt som beskytter materialet mot videre angrep. Men ved mekanisk påkjenning over en viss grense som varierer fra gummitype til gummitype, vil dette beskyttende ozoniserte skiktet sprekke opp, og materialet vil få karakteristiske ozonsprekker (4). Disse sprekkenes oppstår alltid normalt på retningen til den kraft materialet utsettes for. Det er gjort flere undersøkelser omkring slike ozonsprekker, for bl.a. å studere den grensespenning som må til og hvor hurtig sprekken vokser (4). Dessuten er undersøkelser gjort for å kunne skille mellom sprekker dannet p.g.a. ozon og lignende sprekker som er dannet un-

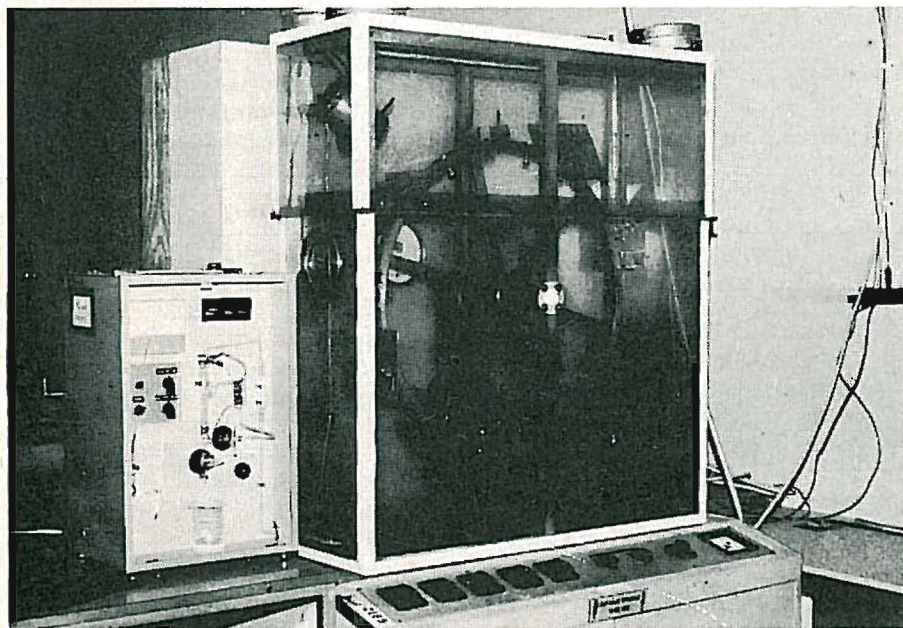


Fig. 3. Viser hele apparaturen

der påvirkning av f.eks. UV-lys (5).

Ozonsprekker kan oppstå under påvirkning av indre spenninger såvel som ytre påkjenninger. Dessuten er dannelsen av ozonsprekker avhengig av gummitype, ozonkonsentrasjon og temperatur. Det er forsøkt satt opp en sammenheng mellom ozonkonsentrasjonen og tiden til den første sprekken oppstår (1).

$$\tau + k/C^{\lambda} \quad (9)$$

der  $\tau$  = tid til første spekk.

$C$  = ozonkonsentrasjonen

$k$  og  $\lambda$  er koeffisientene.

Koeffisientene er ikke nærmere spesifisert, men vil rimeligvis være avhengig av temperaturen, gummitypen og spenningen.

### Flere beskyttelsesmåter

Denne nedbrytingen av gummimaterialer som følge av ozonangrep er betraktet som temmelig omfattende (6), og det har derfor blitt gjort stor innsats på forskning om mulige beskyttelsesmetoder. Det er i hovedsak to måter å gjøre dette på. Den ene er å

tilsette såkalte antiozonater i den polymere blandingen og således gjøre materialet mer ozonbestandig. Det er ikke helt klart hvordan disse antiozonatene virker, men sannsynligvis dannes det ved vulkaniseringen en beskyttende film på overflaten. Den andre metoden går ut på å legge på en beskyttende hinne på materialet etter at det er vulkanisert. Vanligst er det å bruke en eller annen form for voks.

### Referanser

1. B. Dolezel: Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi. Carl Hanser Verlag, München 1978.
2. Jørgen Schjoldager: Målinger av ozon i Oslo, sommeren 1977. NILU, oppdragsrapport 9/78.
3. National Academy of Sciences: Ozone and other Photochemical Oxidants. Washington DC 1977.
4. M. Braden, A.N. Gent: The Attack of Ozone on Stretched Rubber Vulcanisates. Conditions for Cut Growth. Journal of Applied Polymer Science. Vol. III, no. 7.
5. J. Crabtree, A.R. Kemp: Weathering of Soft Vulcanized Rubber. Ind. End. Chem. 38, 1946.
6. P.B. Stickney, W.J. Mueller, J.W. Spence: Pollution vs Rubber. Rubber Age, sept. 71, pp 45-51.
7. Svensk Standard 162210, Gummi. Bestämning av innverkan av Ozon.

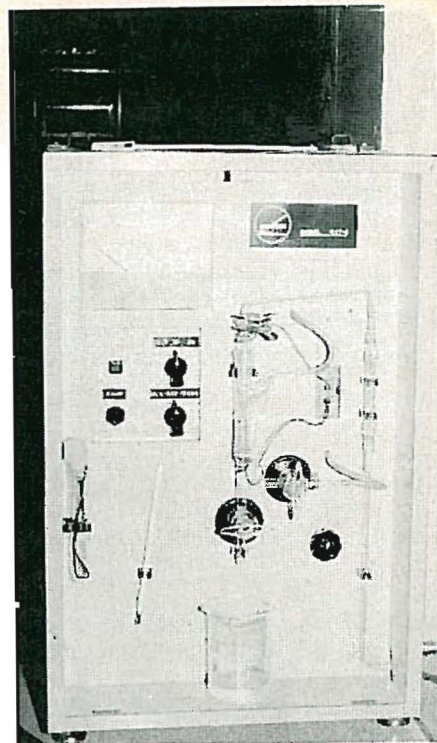


Fig 4. Viser ozomat, apparatur for bestemmelse av ozonkonsentrasjonen