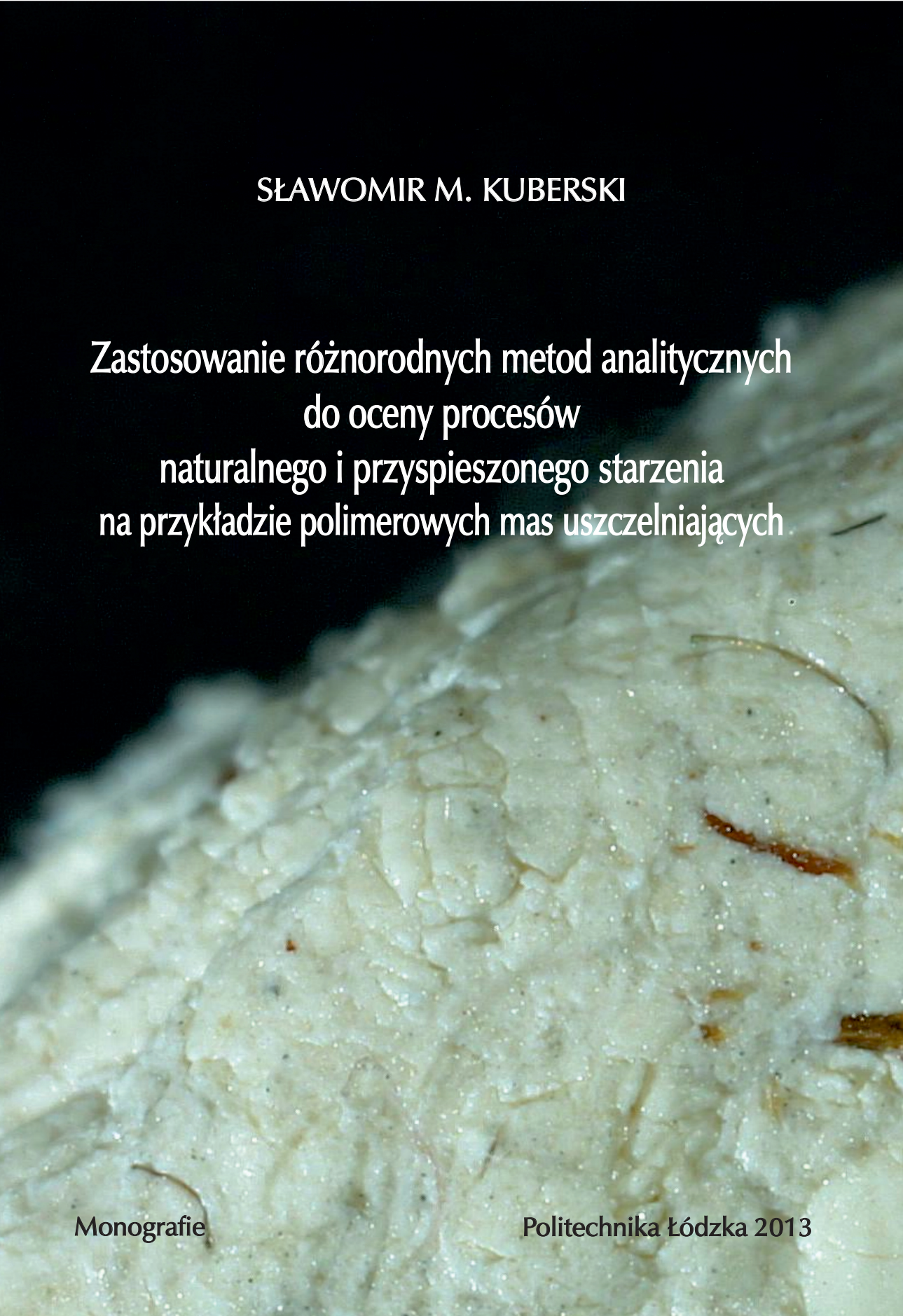




SŁAWOMIR M. KUBERSKI

Zastosowanie różnorodnych metod analitycznych
do oceny procesów
naturalnego i przyspieszonego starzenia
na przykładzie polimerowych mas uszczelniających

SŁAWOMIR M. KUBERSKI

**Zastosowanie różnorodnych metod analitycznych
do oceny procesów
naturalnego i przyspieszonego starzenia
na przykładzie polimerowych mas uszczelniających**

**Monografie
Politechnika Łódzka 2013**

Recenzenci: **prof. dr hab. inż. Marian Zaborski (PŁ)**
dr hab. Maria Pawłowa, prof. UT-H Rad

Redaktor Naukowy Wydziału: **dr hab. inż. Tadeusz Gluba**

© Copyright by Politechnika Łódzka 2013

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

90-924 Łódź, ul. Wólczańska 223

tel./fax 42-684-07-93

e-mail: zamowienia@info.p.lodz.pl

www.wydawnictwa.p.lodz.pl

ISBN 978-83-7283-551-2

Nakład 140 egz. Ark. druk. 11,5. Papier offset. 80 g, 70 x 100

Druk ukończono w sierpniu 2013 r.

Wykonano w Drukarni Quick-Druk, 90-562 Łódź, ul. Łąkowa 11

Nr 2061

Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi George'owi Wypychowi (ChemTec Publishing, Toronto, Canada) za szereg cennych rad i merytorycznych uwag. Profesor jest autorem kilkunastu książek poświęconych polimerom, ich technologii oraz starzeniu pogodowemu.

Dziękuję za współpracę, wielogodzinne dyskusje i przyjaźń.

SPIS TREŚCI

Streszczenie	6
1. Wstęp i cel pracy.....	7
2. Charakterystyka polimerowych mas uszczelniających	11
3. Procesy starzenia materiałów	27
4. Podstawowe informacje o procesach starzenia, degradacji i biodeterioracji tworzyw polimerowych.....	36
5. Starzenie polimerowych mas uszczelniających	62
 CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	 70
6. Warunki prowadzenia procesów degradacji.....	70
7. Analiza zmian w warstwach powierzchniowych	72
8. Makrofotografia	79
9. Skaningowa mikroskopia elektronowa	94
10. Mikroanaliza rentgenowska (EDX).....	104
11. Pomiary metodami analizy termicznej	125
12. Spektrofotometria ATR/FTIR	132
13. Podsumowanie	148
Bibliografia	181
Summary	196
Charakterystyka zawodowa autora.....	197

STRESZCZENIE

Obiektem badań i analiz były polimerowe masy uszczelniające stanowiące istotny element współczesnych budowli. Spośród dostępnych na amerykańskim rynku materiałów wybrano najpopularniejsze typy polimerów o ustabilizowanej od wielu lat formulacji. Zbliżonego doboru dokonywali także autorzy szeregu przekrojowych opracowań poświęconych tej tematyce w ostatnich 10. latach.

Materiały polimerowe poddano starzeniu w warunkach naturalnych i laboratoryjnych (przyspieszonych) w celu uzyskania charakterystycznego dla poszczególnych mas uszczelniających efektu degradacji, w zbliżonych i ściśle zdefiniowanych warunkach. Następnie wszystkie zdegradowane próbki poddano analizie przy użyciu różnorodnych technik analitycznych. Wykorzystano: metody oparte na analizie obrazu, składu pierwiastkowego, spektroskopię FTIR oraz techniki analizy termicznej i mikrokalorymetrii.

Porównanie wyników pokazało, że w zależności od wyboru sposobu i warunków starzenia masy polimerowej oraz metod analizy uzyskanych efektów można otrzymać różne, czasem wzajemnie sprzeczne wyniki. Szczególnie chodziło o porównanie efektów badań, uzyskanych w warunkach laboratoryjnych, z procesami zachodzącymi w naturze. Wykazano, że badania i testy wykonywane masowo w różnych typach urządzeń do symulowania starzenia pod wpływem czynników pogodowych, a także analizy, przy użyciu arbitralnie dobieranych metod, mogą prowadzić do z gruntu fałszywych wniosków takich porównań, ponieważ prowadzone są masowo, głównie dla celów technologicznych. Praca ta ma pomóc w zrozumieniu złożoności problemu, pokazać potencjalne przyczyny generowania błędnych interpretacji wyników, a tym samym wskazać właściwy kierunek badań.

1. WSTĘP I CEL PRACY

Wstęp

Polimerowe masy uszczelniające są szeroko stosowane w wielu obszarach techniki, a ich główne zadanie zostało zdefiniowane jako „sztuka i nauka zapobiegania wyciekom” [1]. Masy polimerowe są stosowane do uszczelniania połączeń pomiędzy elementami konstrukcji lub maszyn. Głównym celem ich użycia jest zapobieganie przedostawaniu się przez szczeliwa powietrza, wody i innych substancji. Bardzo ważne jest to, że uszczelnienie ma funkcjonować pomiędzy elementami różniącymi się np. elastycznością materiału (właściwościami mechanicznymi), rozszerzalnością cieplną (oraz innymi własnościami zmiennymi w funkcji temperatury), porowatością oraz zwilżalnością łączonych powierzchni. Ten rodzaj połączenia ma również pozwalać na pewien wzajemny ruch uszczelnianych elementów [2]. Z drugiej zaś strony dąży się do technologii, które zapewniłyby wytwarzanie materiałów polimerowych o określonym czasie życia i maksimum trwałości podczas użytkowania. Jednocześnie po upływie okresu eksploatacji tworzywa te ulegałyby relatywnie szybkiej degradacji w warunkach naturalnych lub pod wpływem określonej stymulacji, tak aby uniknąć problemu, jaki stwarzają niektóre odpady budowlane.

Jednym z przykładów tworzyw o specjalizowanym zastosowaniu są polimerowe masy uszczelniające, zwane *sealantami*, które wraz z klejami i elastomerowymi tłoczzywami dienowymi (np. w postaci różnych taśm) stanowią główną część rynku materiałów spajających, wodoszczelnych lub wodoodpornych powszechnie stosowanych, w różnych gałęziach przemysłu [3]. Polimerowe masy uszczelniające używane w budownictwie ekspozowane są na działanie zewnętrznych czynników atmosferycznych, stanowiąc barierę między dwoma środowiskami. Narażone są na działanie czynników abiotycznych i biotycznych otoczenia (promieniowanie słoneczne, tlen atmosferyczny, zmiany temperatury, wilgotność, zanieczyszczenia atmosferyczne, działalność mikroorganizmów). W zastosowaniach wewnętrznych pełnią rolę spoiw lub szczeliw odmiennych materiałowo od tworzyw konstrukcyjnych.

Często decydującą rolę w obrazie skutków degradacji mają poza przemianami chemicznymi, zasadnicze zmiany we właściwościach mechanicznych i wyglądzie uszczelniaczy. To ostatnie determinuje zmiany właściwości wiążących, a przede wszystkim przyleganie do uszczelnianych powierzchni. Wpływ przemian chemicznych na wygląd degradowanej powierzchni ma istotne znaczenie estetyczne w przypadku zastosowań budowlanych. Znacznie ważniejsze jest jednak powstawanie na powierzchni uszczelniacza defektów w postaci pęknięć (ang. *crack*). Stają się one bowiem zaczątkiem znacznie poważniejszych zmian

strukturalnych i istotnie osłabiają wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na penetrację wilgoci i zasiedlanie powierzchni przez mikroorganizmy itp. Proces taki zapoczątkowuje z reguły dalszą szybką destrukcję spoiwa [4].

W porównaniu do innych materiałów polimerowe masy uszczelniające stanowią niewielką część kosztorysu danego projektu budowlanego. Bez porównania większe są natomiast koszty ich przedwczesnej wymiany, kiedy utraciły swoje pierwotne właściwości w wyniku procesów degradacji lub wystąpienia innych czynników uszkadzających. Trwałość uszczelniaczy jest nadal istotnie niższa niż innych materiałów konstrukcyjnych. Zatem jakość i odporność względem czynników środowiskowych będzie wpływać w sposób długofalowy na właściwe wykończenie obiektu oraz jego sprawność termiczną i mechaniczną. Do głównych obszarów zastosowań użytkowych i technologicznych uszczelniaczy można zaliczyć przemysł budowlany, stoczniowy, samochodowy, lotniczy oraz wszelkie procesy izolacyjne oraz montażowe [5].

Cel pracy

Celem pracy jest ocena możliwości odniesienia danych uzyskanych dla naturalnego (pod wpływem warunków środowiskowych) oraz przyspieszonego (sztucznie wytworzone warunki laboratoryjne naśladujące czynniki środowiskowe) starzenia polimerowych mas uszczelniających. Procesy starzenia materiałów (ang. *weathering*) były monitorowane z zastosowaniem technik instrumentalnych pomocnych w ocenie zmian fizykochemicznych (topografii, morfologii, zmian strukturalnych, właściwości fizycznych, składu ilościowego oraz jakościowego) badanych materiałów.

Proces starzenia może przebiegać w czasie rzeczywistym w warunkach naturalnych, gdy próbki umieszczane są w stacjach (96 na całym świecie) o ściśle określonych parametrach klimatycznych (zakres i szybkość zmian temperatury, wilgotności, opadów, nasłonecznienia, siły wiatru i szeregu innych czynników, np. mikrobiologicznych, środowiskowych, infrastrukturalnych itp.). Wadą tych badań jest czas trwania pomiarów, wynoszący z reguły nawet kilka lat.

Alternatywnym rozwiązaniem jest starzenie materiałów w symulowanych warunkach (najczęściej w celu znacznego przyspieszenia zmian), w specjalnych urządzeniach do symulowania starzenia pod wpływem czynników pogodowych, zwanych weatherometrami. Pamiętać jednak należy, że choć efektywny czas eksperymentu mierzymy tym razem w skali od godzin do najwyżej kilku miesięcy, to kwestią oceny i dyskusji jest to, jak dokładnie jesteśmy w stanie odtworzyć wszystkie czynniki (i ich kombinacje) decydujące w rzeczywistości o szybkości degradacji obserwowanej w naturze. Od dawna próbuje się stosować aparaty do przyspieszonego starzenia w celu symulowania procesów zachodzących w naturalnych warunkach.

Uzyskiwane efekty zależą od rodzaju starzonego materiału, ale przede wszystkim od czynnika/ów mających decydujące działanie, zależne od jego mechanizmu degradacji. Szereg przykładów pokazuje, że do uzyskiwanych wyników należy podchodzić bardzo ostrożnie. Jak pokazują choćby wyniki pomiarów przedstawione w tej pracy, ten sam materiał potrafi zachowywać się całkiem odmiennie w zależności od środowiska, w którym zachodzi jego degradacja. Dotyczy to zarówno procesów w skali mikro- jak i makroskopowych.

W przedstawianych dla celów technologicznych wynikach prac z reguły nie uwzględnia się odniesienia do naturalnych warunków, w których normalnie zachodzą procesy starzenia. Badania prowadzi się w urządzeniach pozwalających stymulować z reguły pojedyncze czynniki, nieuwzględniające całej złożoności istotnych parametrów dla warunków naturalnych. Daje to pogląd na to, jak nowa formuła zmienia odporność materiału na założony czynnik. Odniesienie takich wyników do tego z czym będziemy mieli do czynienia w warunkach rzeczywistych, jest na ogół kwestią jedynie zgrubnego przybliżenia. Trudno jest także obiektywnie porównać dane doświadczalne uzyskiwane przez różne laboratoria

Jednym z głównych kryteriów przeprowadzenia prezentowanych badań było określenie zakresu podobieństw procesów starzenia materiałów polimerowych przebiegających w warunkach naturalnych w odniesieniu do efektów laboratoryjnych metod stymulujących przyspieszone starzenie tych materiałów. Zasadnicze znaczenie ma tu możliwość bezpośredniego porównania efektów obserwowanych dla tych samych materiałów poddanych naturalnemu i laboratoryjnemu (przyspieszonemu) starzeniu. Dobór metod analitycznych pozwolił uwypuklić zaobserwowane różnice. Obiektem analiz były komercyjnie dostępne masy uszczelniające, znajdujące się na rynku od ponad 10. lat. Doboru tego dokonano w oparciu o informacje z firmy ATLAS EDC/US (zestawienie najpopularniejszych na rynku US i Kanady uszczelnaczy o formuacji opartej na poszczególnych polimerach bazowych). Z podobnym doбором reprezentatywnych prób można spotkać się w szeregu pracach przeglądowych poświęconych polimerowym masom uszczelniającym [6], [7], [8].

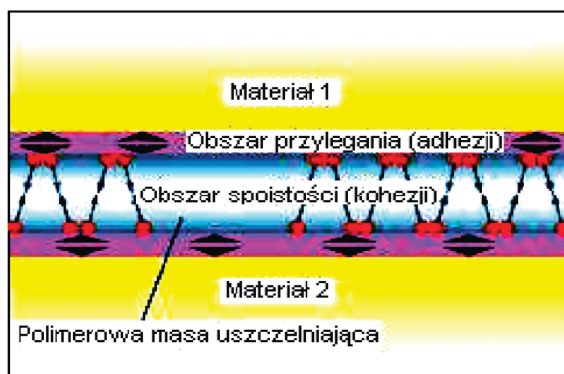
Dane literaturowe dotyczące starzenia różnych materiałów konstrukcyjnych można znaleźć w szeregu opracowaniach [7]. Także dostępne dotychczas dane na temat niektórych polimerów stosowanych jako uszczelniacze wskazują, że dobór warunków w przyspieszonym starzeniu laboratoryjnym może decydować o obrazie i charakterze uzyskanych wyników. Porównywanie jedynie niektórych parametrów prowadzonego w laboratorium eksperymentu wraz z arbitralnie dobranymi metodykami pomiarów i analiz, kończą się czasem sprzecznymi wnioskami. Dlatego w tej pracy położono szczególny nacisk zarówno na pełną porównywalność warunków starzenia, różnorodność chemiczną badanych materiałów, jak i przekrojowy dobór metod analitycznych.

W pracy pominięto wyniki badań wytrzymałościowych polimerowych mas uszczelniających. Wcześniejsze prace wykazały, że bardzo trudno przeprowadzić obiektywne pomiary właściwości mechanicznych (wytrzymałość przy zerwaniu, energia deformacji, adhezja itp.) dla tego typu obiektów, pamiętając, że obserwowane zmiany zachodzą jedynie na powierzchni próbki (w warstwie o grubości rzędu ułamka milimetra). Rozrzut uzyskanych wyników nie dawał podstaw do jakichkolwiek uogólnień.

Bieżące informacje na temat wyników prowadzonych w tym zakresie prac można znaleźć np. na stronach www.SpecialChem4Adhesives.com (Adhesives and Sealents Formulation Bulletin), www.SpecialChem4Polymers.com (Industry Letters, Formulation Newsletter). Wiele interesujących danych można znaleźć także na stronach www.Materialstoday.com.

2. CHARAKTERYSTYKA POLIMEROWYCH MAS USZCZELNIAJACYCH

Polimerową masą uszczelniającą (sealantem) nazywamy materiał początkowo płynny lub półpłynny, który po zastosowaniu między dwoma jednakowymi bądź odmiennymi materiałowo tworzywami konstrukcyjnymi twardnieje na powietrzu, wskutek odparowania jego rozpuszczalnika lub sieciowania.



Rys. 1. Graficzna charakterystyka działania polimerowej masy uszczelniającej

Główną funkcją uszczelniaczy [8] jest wytworzenie możliwie szczelnej bariery pomiędzy elementami różniącymi się często bardzo znacznie właściwościami termicznymi i mechanicznymi. Kleje są przeznaczone do łączenia materiałów, gdzie decydującą cechą jest wytrzymałość spoiny, często jako alternatywa dla systemów mocowania mechanicznego (luty, spawy, nity, śruby). Podstawową funkcją kleju jest przenoszenie obciążeń mechanicznych pomiędzy łączonymi powierzchniami, z przyczepnością i wytrzymałością strukturalną, jako najważniejszą ich właściwością. Niektóre spoiny spełniają jednak podwójną rolę, tj. spajania oraz uszczelniania połączeń. Materiały te nazywane są spoiwami strukturalnymi. Wszystkie uszczelniacze muszą spełniać trzy podstawowe funkcje:

1. Wystarczająco wypełnić spoinę (lukę) między materiałami tak, aby stworzyć uszczelnienie.
2. Stanować skuteczną barierę dla przenikania gazu lub cieczy.
3. Utrzymać szczelność w środowisku pracy (pozwalając jednocześnie na ograniczoną ruchomość uszczelnienia).

Wiadomo, że ludzie używali uszczelniaczy i klejów w całej historii cywilizacji [9]. Mimo że istnieją archeologiczne i pisemne dowody na to, że używano różnych spoin przez tysiące lat, nie wydaje się być możliwe wskazanie konkretnego momentu, gdy odkryta została ich użyteczność.

Uszczelnienie jest to odwieczny problem, który pochodzi z pierwszych prób stworzenia bardziej komfortowych warunków życia. Ludzie pierwotni próbowali tego przy wykorzystaniu naturalnych szczeliw, takich jak: ziemia, glina, trawa, trzcina. W ten sposób chronili wnętrze domu przed niekorzystnymi czynnikami klimatycznymi. Korzystanie z takich naturalnych uszczelnaczy określało stan wiedzy ludzkości i dostępność materiałów często na dziesiątki tysięcy lat. Smoła i bitumity były używane w całej starożytności, zarówno jako uszczelniacze, jak i kleje [10]. Najlepszym przykładem tych zastosowań są znaleziska dokonane w pochodzących z około 1500 p.n.e. ruinach miasta Babilon. Znaleziono dowody na wykorzystanie wypełniających materiałów z bitumitu, do klejenia i uszczelniania czerwonej (wypalanej) cegły [11]. Wczesne okręty używane na obszarze Morza Śródziemnego były budowane przy użyciu smoły i żywicy jako uszczelnienia. Pliniusz Starszy, około 50 p.n.e., opisuje jeszcze kilka innych naturalnych substancji używanych jako uszczelniania różnych materiałów. Przykład stanowią różne odmiany żywic roślinnych, służące np. do uszczelniania beczek do przechowywania wina. Stosowano także naturalne materiały termoplastyczne na bazie żywic roślinnych, wosków oraz materiałów bitumicznych.

W XIV wieku Aztekowie używali w swoich budowlach albuminy krwi zmieszanej z zaprawą cementową. Różne aplikacje „polepszania” lepiszcza stosowano, wykorzystując białko jaj, krew zwierzęcą, kazeinę z mleka w połączeniu z wapnem. Szereg materiałów, szczególnie używanych przez malarzy w okresie renesansu, zawierało schnące (lotne) oleje [12].

W XVII wieku nauka zwróciła uwagę na charakter i naturę przyczepności różnych substancji. Rozważania nad naturą wiązania rozmaitych materiałów prowadzili m.in. F. Bacon i I. Newton.

Pierwsze szpachlówki do szyb wykonane z oleju lnianego, żywic naturalnych i wypełniaczy zostały wykorzystane w XVII wieku do uszczelniania witrażowych okien kościołów. Ta technika szpachlowania szyb przetrwała niemal niezmieniona, aż do lat 60. XX wieku. Kit w swojej podstawowej formie zawierał 85÷87% kredy i 13÷15% oleju lnianego. Na początku XX wieku rozpoczęto wytwarzanie szpachlówki lnianej na skalę przemysłową. Zmiany w technice budowlanej, a w szczególności coraz częstsze korzystanie ze szkła, spowodowały gwałtowny wzrost popytu na kit. Był to pierwszy uszczelniacz produkowany w tak dużej skali. Spoiny te miały jednak niską elastyczność (~2%) oraz krótki czas eksploatacji. Nawet po pokryciu farbą olejną wynosił on nie więcej niż 5÷10 lat.

Nowa era uszczelnaczy nadeszła wraz z odkryciem syntetycznych materiałów polimerowych. Pierwsze próby modyfikacji i ulepszania poznanych wcześniej polimerów naturalnych dotyczyły kauczuku. Produktem wulkanizacji była guma otrzymana w 1839 roku przez Ch. Goodyear’a. Pionierskim wykorzystaniem nowych materiałów, czyli tworzyw syntetycznych, stał się bakelit, uzyskany z fenolu i formaldehydu przez L. Bakelanda w 1909 roku. Początek wielkiego rozwoju przemysłu tworzyw polimerowych przypadł na lata 20. i 30. XX wieku.

Tworzywa sztuczne to materiały, które w istotny sposób wpłynęły na podniesienie standardu naszego życia, jako lekkie i tanie opakowania, wytrzymałe tworzywa konstrukcyjne oraz kolorowe włókna sztuczne. W ciągu ostatnich dziesięcioleci zastąpiły one całkowicie w wielu dziedzinach materiały naturalne, pozwalając wytwarzać tworzywa o ściśle określonych właściwościach [13], [14].

Obecnie badania tworzyw polimerowych prowadzone są w kilku kierunkach. Pierwszy z nich zakłada projektowanie i produkcję tworzyw polimerowych jako najbardziej odpornych na czynniki atmosferyczne, na erozję, degradację chemiczną i biologiczną. Te parametry są traktowane jako niewątpliwa zaleta. Natomiast po okresie użytkowania w jednej formie, powinny podlegać recyklingowi materiałowemu i dalej funkcjonować w nowej postaci. W końcu powinny ulegać łatwej degradacji bez szkody dla środowiska naturalnego. Często trudno spełnić te oczekiwania.

Właściwości polimerów w zasadniczy sposób różnią się od właściwości prekursorów małowcząsteczkowych. Dotyczy to przede wszystkim ich postaci, wytrzymałości mechanicznej, elastyczności, plastyczności oraz zachowania się w roztworach. Zależnie od rodzaju i właściwości reagujących między sobą monomerów można otrzymać polimery o budowie liniowej (tzn. o łańcuchu prostym), o łańcuchu rozgałęzionym lub polimery przestrzennie usieciowane. Jak wiadomo, substancje stałe dzielą się na krystaliczne i bezpostaciowe (amorficzne). Polimery o strukturze bezpostaciowej odznaczają się całkowicie nieuporządkowanym ułożeniem makrocząsteczek, a ich przemiany pod wpływem ogrzewania przebiegają w sposób stopniowy. Natomiast stan krystaliczny polimerów jest określany przez procentową zawartość postaci krystalicznej w układzie dwufazowym (obszary krystaliczne – obszary bezpostaciowe), czyli tak zwanego stopnia krystaliczności. W zależności od rodzaju polimeru i warunków jego otrzymywania wynosi on z reguły 10÷90%. Ze wzrostem stopnia krystaliczności wzrasta uporządkowanie struktury wewnętrznej, a tym samym temperatura topnienia oraz wytrzymałość mechaniczna [15].

Tworzywa polimerowe są to materiały, których bazowy składnik determinujący ich właściwości i strukturę stanowią związki wielkocząsteczkowe pochodzenia syntetycznego lub naturalnego. Ich udział w tworzywie może być mniejszy niż 50%. Pozostałe składniki dodatkowe wprowadzane do tworzyw polimerowych mają na celu polepszenie ich właściwości użytkowych, tj. przetwórczych, mechanicznych, cieplnych, elektrycznych, a tym samym opóźnienie procesów fizykochemicznych odpowiedzialnych za starzenie [16÷18]. Dzięki takim modyfikacjom tworzywa syntetyczne w porównaniu z innymi materiałami odznaczają się stosunkowo dużą odpornością na czynniki środowiskowe. Te substancje modyfikujące możemy podzielić na:

- substancje modyfikujące właściwości fizyczne (plastyfikatory, środki smarujące, środki antystatyczne i antyadhezyjne, napelniacze, stabilizatory,

utwardzacze, substancje porujące „porofory”, środki sieciujące, pigmenty i barwniki),

- substancje chroniące przed starzeniem i degradacją (stabilizatory świetlne, stabilizatory optyczne, stabilizatory biologiczne, przeciwutleniacze, pochłaniacze tlenu, opóźniacze palenia) [19], [20].

Do charakterystycznych właściwości tworzyw polimerowych zalicza się:

- podstawowe właściwości fizyczne (gęstość, lepkość, temperatura topnienia, temperatura przejścia do stanu szklanego, chłonność wody, porowatość, przepuszczalność powietrza),
- właściwości mechaniczne (moduł sprężystości wzdłużnej Younga, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie przy zerwaniu, twardość, ścieralność),
- właściwości cieplne (temperatura ugięcia pod obciążeniem – wg Martensa lub Vicata, współczynnik przewodzenia ciepła, pojemność cieplna),
- właściwości elektryczne (oporność właściwa skrośna, oporność właściwa powierzchniowa, wytrzymałość elektryczna, stratność elektryczna),
- właściwości optyczne (przepuszczalność, współczynnik załamania światła),
- właściwości chemiczne (odporność na działanie substancji chemicznych, odporność na starzenie atmosferyczne naturalne i sztuczne).

Warto w tym miejscu podkreślić, że szereg substancji modyfikujących i poprawiających właściwości polimeru stanowi podstawowy problem w późniejszych próbach recyklingu lub utylizacji tych materiałów [21]. Są to często związki metalo- lub halogenoorganiczne. Czasem stosuje się także biocydy. Nietrudno zatem zrozumieć, z czego wynikają późniejsze problemy.

W zależności od formy użytkowej polimerowe masy uszczelniające dzieli się na: pianki, pasty (plastizole), żywice rozpuszczone w plastifikatorze (ang. *plastisol*), uszczelki, kity.

Sieciowanie jest procesem, który przyczynia się do zmiany właściwości polimeru w wyniku zajścia określonych reakcji chemicznych. Polega ono na tworzeniu wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami i może być zrealizowany przez:

- dehydratację alkoholi,
- poddanie działaniu promieniowania gamma γ lub UV,
- oddziaływanie ze związkami niskocząsteczkowymi,
- reakcje odpowiednich grup funkcyjnych

W przypadku polimeru utwardzalnego termo- lub chemiosieciowanie prowadzi do utwardzenia, natomiast w przypadku polimeru dienowego (elastomeru) do sieciowania lub zwulkanizowania. Proces ten jest wspomagany przez działanie ciepła (ogrzewanie) lub katalizatorów, a niekiedy również obu tych czynników jednocześnie. Dodatkowym parametrem wpływającym na

proces jest ciśnienie. Polimerowa masa uszczelniająca, w której zakończył się proces utwardzania bądź wulkanizacji, posiada maksymalnie korzystne własności fizyczne, termiczne i chemiczne użytkowania [15].

Tabela 1. Zastosowania uszczelniaczy polimerowych [8]

Rodzaj uszczelniacza	Zastosowania	Podłoże
poliakrylowy	produkcja okien przemysł maszynowy produkcja narzędzi	Najlepszy do połączeń metal-metal, np. powierzchnie aluminiowe.
SBS-kopolimer Kraton®	produkcja asfaltu przemysł samochodowy produkcja uszczelek	Najlepszy do połączeń metal-szkło. Najszerzej stosowany do połączeń niemetalicznych, np. skóra, drewno.
poliuretanowy	przemysł budowlany przemysł okrętowy	Najlepszy do połączeń typu „sandwich” tworzywo sztuczne metal-kauczuk.
polisarczkowy	przemysł budowlany przemysł lotniczy przemysł samochodowy	Najszerzej stosowany do połączeń metal-drewno-tworzywo sztuczne.
silikonowy	elektronika przemysł samochodowy przemysł okrętowy	Najlepszy do połączeń metal-szkło, metal-ceramika.

Charakterystyka fizykochemiczna wybranych mas uszczelniających

Poliakrylowe masy uszczelniające charakteryzują się dobrą odpornością na czynniki środowiskowe w zakresie temperatur $-73 \div 121^{\circ}\text{C}$. Polimerowe masy uszczelniające tego typu nie wymagają mieszania z innymi składnikami, a ich proces sieciowania zachodzi w temperaturze pokojowej. Mogą być stosowane na lekko zabrudzonej powierzchni. Ważnymi cechami są dobra udurowość i elastyczność oraz wysoka przyczepność do podłoża (adhezja).

Historycznie rozwój tworzyw akrylowych i metakrylanów postępował wolno. Pierwsze doniesienia pochodzą z 1843 roku, kiedy to została po raz pierwszy utleniona akroleina za pomocą tlenku srebra [22]. Kwas metakrylowy otrzymano w 1865 roku przez odwodnienie i hydrolizę etylo- α -hydroksyzomaślanu [23]. Metylowe i etylowe pochodne kwasu akrylowego zostały uzyskane w 1873 roku, ale nie próbowano otrzymać z nich w tym czasie polimerów [24]. W 1880 roku, G.W.A. Kahlbaum, pracując w Niemczech, przeprowadził udaną syntezę poli-metakrylanu metylu [25], [26]. Upłynęło jednak ponad 25 lat, zanim zostało to wykorzystane do celów komercyjnych. Na małą skalę produkcja akrylanów rozpoczęła się w 1927 roku w Niemczech. W 1931 roku firmy BASF oraz Röhm

& Haas wyprodukowały pierwszy trwały układ dyspersyjny na bazie estrów kwasu akrylowego.

Pierwsze rozpuszczalnikowe uszczelniacze akrylowe pojawiły się na rynku w latach 50. W połowie 1960 r. pojawił się pierwszy akrylowy polimer lateksowy jako wodorozcieńczalny uszczelniacz. Szybko stały się dostępne różne spoiwa (kleje, uszczelniacze) oraz żywice termoplastyczne na bazie polimeru akrylowego, (schnące na powietrzu), zarówno rozpuszczalnikowe, jak i wodne. Produkty z akrylowych lateksów wodorozcieńczalnych były cenione zarówno przez profesjonalistów, jak i majsterkowiczów za niską cenę, małą toksyczność i łatwą aplikację. W latach 70. sprzedaż lateksu akrylowego gwałtownie wzrosła. W tym samym okresie parametry użytkowe, a głównie odporność na wodę, akrylowych uszczelniaczy lateksowych uległy znaczącej poprawie. Poprawiono właściwości termiczne oraz wytrzymałościowe [27].

Wiele kluczowych innowacji, które radykalnie zmieniły cechy tej grupy produktów, miało miejsce w 1980 roku. W połowie lat 80. został wprowadzony na rynek „uplastyczniony” uszczelniacz na bazie lateksu akrylowego. Spowodowało to gwałtowny wzrost sprzedaży. Termin „uplastyczniony uszczelniacz akrylowy” był nieco mylący. Od pierwszej generacji uszczelniacze tego typu zawierały plastifikator w stosunku od 3:1 do 4:1. Kluczową różnicą pomiędzy starą i nową generacją akrylowych uszczelniaczy lateksowych był dużo wyższy współczynnik zawartości plastifikatora, sięgający do 2:1 [28]. Uszczelniacze stały się bardziej elastyczne z możliwością rozciągania ~ 25%. Druga ważna innowacja oparta była na wprowadzeniu mniej niż 2% silanów jako promotorów adhezji i/lub niewielkich ilości silikonów, co powodowało lepszą odporność na wilgoć i zwiększało przyczepność do różnych typów podłoży. Był to jednak jedynie sprytny chwyt marketingowy. Uszczelniacze były reklamowane jako „silikonowane” akrylany. Zwiększono wykorzystanie zewnętrznych akrylowych uszczelniaczy, ze względu na odporność nieutwardzonych odpowiedników na działanie czynników atmosferycznych, a głównie opadów. Do roku 1980 korzystanie z uszczelniaczy z tego typu materiałów było ograniczone ze względu na możliwość wypłukania spoiwa, jeśli zostały po aplikacji ekspozowane na oddziaływanie opadów (do 24 godz.).

Uszczelniacze na bazie polimerów akrylowych oferują doskonałą trwałość w zakresie odporności na światło ultrafioletowe oraz czynniki chemiczne. Nowoczesne preparaty, jako szczeliwa w budownictwie oraz innych zastosowaniach technicznych i konstrukcyjnych, są w stanie spełnić rygorystyczne wymagania. Akrylowe preparaty lateksowe z dodatkiem silikonów stanowią obecnie zdecydowaną większość sprzedawanych uszczelniaczy, wypełniając rygorystyczne normy i wymagania eksploatacyjne, np. ASTM 920 C. Dominują ekologiczne układy wodorozcieńczalne. Natomiast rozpuszczalnikowe akryle są nadal używane, w ograniczonej liczbie zastosowań niszowych. Ze względu na palności i toksyczności coraz częściej zastępują je jednak produkty innych typów. Większość

akrylowych uszczelniaaczy, ze względu na łatwość ich stosowania, sprzedawana jest do zastosowań w budownictwie. Z tego samego powodu w profesjonalnych zastosowaniach odnotowuje się ich szerokie wykorzystywanie do prac konserwatorskich i renowacji obiektów. Ze względu na dość nieprzyjemny zapach ich stosowanie ogranicza się w zasadzie do profesjonalnych aplikacji.

Nazwa **kauczuk butylowy** jest używana w odniesieniu do mas uszczelniających lub taśm, pochodnych homopolimeru poliizobutyleny (PIB) lub kopolimeru izobutyleny z dodatkiem 1÷3% molowych izoprenu. Około 1930 roku Standard Oil Company, jako pierwszy masowy wytwórca, doprowadziła do komercjalizacji polimerów butylowych [29]. Ich proces produkcji reprezentuje największe sukcesy komercyjne zastosowania w niskich temperaturach kationowej polimerizacji z użyciem halogenkowych katalizatorów Friedel-Craft. Kauczuk butylowy został wprowadzony na rynek w okresie II wojny światowej. W tym czasie naturalne dostawy gumy zostały odcięte (Birma, Indonezja, Malaje). Pojawiła się pilna konieczność zastąpienia jej produktami zastępczymi. Spowodowało to szybki rozwój technologii związanych z produkcją kauczków butylowych. Ze względu na niską przepuszczalność powietrza i wilgoci jednym z pierwszych zastosowań było użycie go w produkcji dętek do opon samochodowych. Pierwsze uszczelniacze butylowe stały się dostępne na rynku w połowie 1940 roku. Współcześnie wykorzystuje się je jako izolacje okablowania elektrycznego, rury gazowe, elementy samochodów i samolotów.

Ze względu na dobrą przyczepność do wielu różnych podłoży, w połowie 1950 roku uszczelniaacz butylowy stał się popularny również w branży budowlanej. Był używany do szklenia i uszczelnienia połączeń spawów w konstrukcjach okien, a zwłaszcza okien dachowych, gdzie jest używany do tej pory. Wraz z wprowadzeniem w latach 60. zamkniętych szyb zespolonych butylowy uszczelniaacz typu hot-melt zyskał dużą popularność. Był stosowany jako podstawowy uszczelniaacz krawędzi, ze względu na niską szybkość transmisji pary wilgoci. Współczesne zastosowania obejmują konstrukcje z uszczelnieniem szkła izolacyjnego, ogrzewanie, wentylacje i klimatyzacje (HVAC) w przeszkleniach dachowych, zespolone szyby z wypełnieniem z gazów (masy uszczelniające i taśmy), uszczelnienie spawów membran (taśmy lub masy uszczelniające), uszczelnienie dachów i ścian zagrożonych wzmożoną penetracją itp. Uszczelniacze butylowe są również wykorzystywane w transporcie (np. szyb samochodowych, uszczelnienia przed hałasem, iluminator na statkach morskich oraz uszczelnienia pojemników). Ponadto uszczelniacze butylowe są także nadal stosowane w połączeniach przewodów elektrycznych (spawów).

Kopolimer SBS (styren-butadien-styren) należy do termoplastycznych elastomerów, dzięki czemu zachowuje właściwości mechaniczne kauczków przy zachowaniu przetwórczych właściwości termoplastów. SBS to polimer, który w temperaturze pokojowej zachowuje się jak elastyczny kauczuk, ale po podgrzaniu może być przetwarzany w sposób podobny do innych tworzyw

termoplastycznych. Większość kauczków jest trudna do przetwarzania. Własności użytkowe mają usieciowane elastomery, które nie mogą być powtórnie przerabiane. SBS i inne elastomery termoplastyczne pozostają natomiast kauczukowate bez sieciowania, co czyni je łatwo przetwarzalnymi do określonych kształtów. Wszystkie właściwości wynikają z jego budowy molekularnej. Zawiera on co najmniej trzy bloki: dwa twardego polistyrenu i jeden środkowy blok miękkiego elastomeru (butadien). Bardzo ważne jest także to, że bloki twarde i miękkie nie mieszają się. W skali mikroskopowej bloki polistyrenowe tworzą oddzielne domeny w matrycy, tworząc w ten sposób fizyczne wiązania poprzeczne do kauczuku. Pozwala to na uzyskanie materiału zdolnego do zachowywania pamięci kształtu po rozciągnięciu. Kopolimer styren-butadien-styren charakteryzuje (SBS) się dobrą odpornością na działanie szerokiej grupy rozpuszczalników polarnych i niepolarnych oraz dobrą odpornością na czynniki środowiskowe w zakresie temperatur $-90\div 200^{\circ}\text{C}$. SBS jest bardzo wytrzymały, ma bardzo dobrą udarność i elastyczność, a dodatkowo doskonałą wytrzymałość na ścieranie.

Do najważniejszych właściwości **polimerów poliuretanowych** należy zaliczyć bardzo dobrą elastyczność (nawet przy bardzo niskich temperaturach do -157°C) przy stosunkowo dużej twardości, Posiadają bardzo dobrą odporność na ścieranie i rozdzielanie, jak również zdolność do tłumienia drgań oraz właściwości termoizolacyjne. Poliuretany mają doskonałą wytrzymałość na rozciąganie i wielokrotne zginanie, a także duży moduł przy ściskaniu i dobrą udarność w zakresie temperatur $-50\div 80^{\circ}\text{C}$. Tego typu masy uszczelniające są odporne na działanie różnych związków chemicznych, zwłaszcza olejów i smarów technicznych oraz płynnych paliw, jak również szerokiej gamy rozpuszczalników polarnych i niepolarnych. Poliuretany są odporne na czynniki środowiskowe w zakresie temperatur $-55\div 180^{\circ}\text{C}$. Ponadto posiadają bardzo dobrą przyczepność (adhezję) do gładkich powierzchni metali nieżelaznych oraz tworzyw [29].

W 1849 roku Wurtza odkrył reakcję izocyjanianów z alkoholami i ich przemianę w estry kwasu karbaminowego, które zostały nazwane uretanami [30]. W 1937 roku, Otto Bayer opatentował reakcję poliaddycji poliizocyjanianów do polioli, co prowadzi do produkcji poliuretanów o wysokiej masie cząsteczkowej. Znalazły one zastosowanie w produkcji włókien, farb, pianek i innych postaci tych elastomerów. Szybki wzrost popularności zastosowań poliuretanów w całej Europie i Stanach Zjednoczonych był stymulowany przez niedobór naturalnych materiałów gumowych podczas II wojny światowej. Poliuretany posiadają duży potencjał jako spoiwa ze względu na ich strukturę, co wynika z rozdziału miękkich i twardych segmentów polimeru. Taka struktura polimeru daje wytrzymałość i odporność na rozdarcie spoiwy. Polarny charakter uretanu daje wysoką przyczepność do różnych podłoży. Ze względu na te właściwości, potencjał poliuretanów jako spoiwa został odkryty już w 1940 roku i od tego czasu, pojawił się szeroki obszar ich zastosowań jako klejów. Wczesne uszczelniacze poliuretanowe wprowadzono na rynek w połowie 60. Dwuskładnikowe preparaty były

najbardziej odpowiednie jako formulacje uszczelniaczy. Już w 1968 roku badano wykorzystanie tych strukturalnych uszczelniaczy do klejenia i uszczelniania przednich i tylnych szyb samochodowych. Taka metoda instalowania szyby, związana z bezpośrednim wklejaniem szyb w karoserię, zapewnia zwiększoną sztywność auta, istotną na przykład podczas wypadków [31]. Jednak ze względu na wrażliwość uszczelniaczy poliuretanowych na światło ultrafioletowe, stosuje się technikę cieniowania brzegów na obwodzie szyby. Dzisiaj technologia wklejania i uszczelniania szyb samochodowych przy użyciu uszczelniaczy poliuretanu stanowi prawie 95% udziału w rynku tej aplikacji.

Pierwsze jednoskładnikowe preparaty zostały opracowane na początku 1970 roku. Początkowo poliuretanowe uszczelniacze miały tendencję do tworzenia pęcherzyków podczas przechowywania i stosowania, ze względu na uwalnianie dwutlenku węgla podczas utwardzania lub reakcje uboczne między sieciującym izocyjanianem i wodą zaadsorbowaną na wypełniaczu lub rozproszoną w szczelinach podłoża. W 1980 roku zostały opracowane jednoskładnikowe preparaty zawierające osuszacze chemiczne, co znacząco ograniczyło występowanie tych tendencji. Kolejnym problemem użytkowym jednoskładnikowych uszczelniających poliuretanowych było nadmierne sieciowanie. Z większością podobnych problemów technologicznych zdołano się jednak w końcu uporać [32], [33].

Wykorzystanie uszczelniaczy poliuretanowych znacząco wzrosło i dziś są jednymi z najczęściej stosowanych, porównywalnych tylko z uszczelniającymi silikonowymi. Wszechstronność chemii uretanu pozwala na stworzenie szerokiej gamy produktów, które są dostępne jako płynne, nieściekające materiały zarówno jednoskładnikowych, jak i wieloskładnikowych preparatów. Reaktywne poliuretany formowane na gorąco zostały wprowadzone na rynek na początku lat 90. Dyspersyjne preparaty wodorozcieńczalne, jako najnowszy typ uszczelniających poliuretanowych, stały się dostępne z początkiem 2000 r. Motoryzacja i budownictwo są dzisiaj nadal głównym odbiorcą uszczelniających poliuretanowych. W przemyśle samochodowym kleje poliuretanowe są stosowane bezpośrednio na szyby (zarówno podczas produkcji, jak i wymiany szkła) w miejscu dotychczasowych uszczelek. Są także stosowane jako klej-uszczelniający w reflektorach (dla niższych temperatur, tj. dla reflektorów bez stosowania żarówek ksenonowych).

Ważnym zastosowaniem w budownictwie są: izolacje poziome pasów ruchu na autostradach, pasy startowe na lotniskach oraz drogach kołowania, chodniki dla pieszych, uszczelki zabezpieczające przed penetracją wilgoci w ścianach. Stosowane są też w technicznych zabezpieczeniach i uszczelnieniach w inżynierii sanitarnej, np. w oczyszczalniach ścieków i systemów kanalizacyjnych, w budowie okrętów i obiektów morskich, np. platformach wydobywczych oraz jako uszczelnienia niektórych przewodów i kabli instalacji elektrycznych.

Polisiarczkowe masy uszczelniające uzyskuje się na skalę przemysłową w reakcji kondensacji organicznych dwuchlorowcopochodnych z siarczkiem sodu. Materiały te odznaczają się wyjątkowo dobrą odpornością na działanie

olejów i rozpuszczalników organicznych, a także światła i ozonu oraz posiadają dobrą odporność na czynniki atmosferyczne w szerokim zakresie temperatur. Najbardziej popularnym przedstawicielem tej grupy jest polisiarczek fenylenu, którego największą zaletą są doskonałe właściwości dielektryczne i duża odporność cieplna, jak również odporność na działanie kwasów i zasad. Polisiarczek fenylenu jest trudno palny i należy do polimerów termostabilnych. Można go ogrzewać do temperatury 400°C, a powyżej tej temperatury ulega sieciowaniu i staje się nierozpuszczalny. Całkowita degradacja termiczna zachodzi dopiero w temperaturze powyżej 700°C. Masa polimerowa charakteryzuje się małą chłonnością wody. Posiada dość dobrą wytrzymałość na zginanie oraz twardość i sprężystość.

W 1927 roku J.C. Patrick opublikował opatentowane odkrycie nowych materiałów syntetycznych pochodzących z reakcji gumy, halogenków alkilowych i polisulfidów nieorganicznych [34]. Był to pierwszy kauczuk syntetyczny; został nazwany Thiokol. Jego szczególną własnością była odporność na paliwa i rozpuszczalniki organiczne stąd specyficzne początkowe zastosowania. Były to produkty elastyczne, głównie uszczelki na bazie gumy, tj. polisulfidu o wysokiej masie cząsteczkowej. Podczas II wojny światowej, ze wzrostem popytu na produkty odporne na paliwa ropopochodne, zintensyfikowano poszukiwanie plastycznych materiałów uszczelniających. W 1941 roku odkryto, że przez redukcyjne rozszczepienie wysokocząsteczkowego polisulfidu z mieszaniną siarczku sodu i siarczynu sodu była możliwość wyprodukowania niskocząsteczkowego polisulfidu z merkaptanową grupą końcową [35]. Ciekłe polisulfidy stanowiły podstawę dla pierwszego chemicznie utwardzanego elastomerowego uszczelnacza. Szybko znalazły zastosowanie w uszczelnianiu zbiorników paliwa w wojskowych i cywilnych samolotach [36].

Polimerowy uszczelniacz budowlany na bazie ciekłych polisulfidów wszedł na rynek pod koniec 1940 roku, jako pierwsza wysokiej jakości elastyczna masa uszczelniająca. Jej wprowadzenie dało początek budowaniu panelowych ścian osłonowych w USA [37]. Ze względu na swoje właściwości polisulfidy stały się w latach 50. szczeliwami z wyboru w nowego typu konstrukcjach ścian osłonowych, a także w samochodach, pociągach, samolotach i okrętach.

Na początku uszczelniacze polisulfidowe były produktami dwuskładnikowymi. Dwa oddzielne składniki mieszano razem tuż przed aplikacją. Jeden z preparatów składał się z ciekłego polisulfidowego polimeru, napelnacza i plastyfikatora, drugi składnik stanowił dwutlenek ołowiu jako inicjator. W 1950 roku koszt uszczelnacza polisulfidowego był około dziesięć razy większy niż tradycyjnego kitu na bazie oleju [38]. Elastomerowy uszczelniacz polisulfidowy był w latach 50 i 60. materiałem dostępnym i dopasowanym właściwościami do swoich czasów. W 1961 roku pojawiły się na rynku jednoskładnikowe uszczelniacze polisulfidowe, co było istotne ze względu na rosnące koszty pracy. Były one znacznie prostsze w zastosowaniu. Popularność uszczelniaczy polisulfidowych

nadal rosła, aż do roku 1970. Było wielu producentów starających się zdobyć znaczący udział w rynku, co wymusiło obniżkę cen. Ponadto rozwinęła się konkurencyjna produkcja silikonu i poliuretanu. W celu zachowania rentowności producenci polisulfidów postanowili zmienić skład swoich produktów i obniżyć zawartość polimeru w preparatach. W efekcie wykorzystanie polisulfidowych uszczelnaczy w budownictwie zmniejszyło się znacznie, głównie na skutek obniżenia jakości i wytrzymałości połączeń.

Dzisiaj niektóre wysokorentowne segmenty rynku nadal stosują ten typ uszczelnień. Polisulfidy są szeroko stosowane do uszczelniania zbiorników paliwa i elementów konstrukcyjnych w samolotach, do produkcji szyb zespolonych, jak również w wielu wysokiej jakości elementach stosowanych w inżynierii lądowej i wodnej. Z biegiem lat znaczny wysiłek poszedł w kierunku rozwoju nowych, przyjaznych dla środowiska zarówno jedno-, jak i dwuskładnikowych polisulfidowych uszczelnaczy. Stosowany wcześniej nadtlenek ołowiu został obecnie wyeliminowany; ze względu na ochronę środowiska naturalnego, jego użycie zostało wycofane w całości w Stanach Zjednoczonych oraz w Europie Zachodniej (w 1990 r.) i Japonii (na koniec 2002 r.). Do połowy lat 1990 bezwodnik chromowy stosowano do uszczelnień w samolotach w celu wyeliminowania możliwości korozji. Jednakże produkty zawierające sześciowartościowy chrom okazały się być czynnikiem rakotwórczym. Obecnie są wycofywane i zastąpione przez alternatywne inhibitory korozji. Większość dwuskładnikowych uszczelnaczy polisulfidowych jest obecnie oparta na dwutlenku manganu.

W 1990 r. ochrona wód podziemnych i ogólnie środowiska wymogła konieczność wykorzystania polisulfidów do uszczelnienia połączeń nawierzchni oraz zbiorników paliw na stacjach benzynowych w całej Europie. Produkty te zostały po raz pierwszy na większą skalę wykorzystane w Holandii, gdzie poziom wód gruntowych jest bardzo blisko powierzchni gruntu. Zarówno holenderskie, jak i niemieckie ustawodawstwo wymaga, aby wszystkie stacje paliw były specjalnie uszczelnione. Ma to zapobiec wyciekowi paliwa, zwłaszcza oleju napędowego do wód gruntowych. Ponadto technologia ta została rozszerzona na wszystkie aplikacje, gdzie poziom wód gruntowych stanowi zagrożenie dla instalacji i zbiorników substancji chemicznych. Dotyczy to obszarów lotnisk, zbiorników materiałów pędnych, zakładów chemicznych itp. Ze względu na doskonałą odporność na wodę polisulfidy są szeroko stosowane od 1960 roku do budowy kanałów, zbiorników, zapór i innych wodoodpornych obiektów inżynierskich. Doskonała odporność niektórych uszczelnaczy polisulfidowych na bioagresywne środowisko wodne była kluczowym czynnikiem decydującym o zastosowaniu ich w instalacjach oczyszczalni ścieków. Użycie ich do izolacji szkła jest nadal największym zastosowaniem polisulfidowych uszczelnaczy w budownictwie. W 2001 roku powstało zamieszanie spowodowane przez jednego z amerykańskich producentów, będącego globalnym dostawcą polimerów polisulfidowych, który wycofał się z rynku pod pozorem troski o środowisko, nadmiernych kosztów produkcji oraz ogólnego kryzysu gospodarczego. Niedobór

polimerów polisulfidowych dał szansę ekspansji na rynek innych uszczelniaczy, takich jak poliuretany i silikon. Dotyczyło to szczególnie dostaw krytycznych dla rynku szkła [39].

Silikonowe masy uszczelniające cechuje wyjątkowo dobra elastyczność oraz odporność na czynniki środowiskowe w zakresie temperatur $-73 \div 260^{\circ}\text{C}$. Mają dobre własności mechaniczne, ulegają małym odkształceniom trwałym oraz niewielkim zmianom właściwości fizycznych w szerokim zakresie temperatur. Uszczelniacze silikonowe są szczególnie odporne na starzenie pod wpływem światła, temperatury, tlenu i ozonu, promieniowania UV i radiacyjnego. Mają doskonałą zdolność wypełniającą oraz przyczepność, zwłaszcza do szkła i metalu. Silikony są odporne na działanie większości rozpuszczalników organicznych i niektórych olejów, wodnych roztworów soli (pewnymi wyjątkami są silne kwasy i zasady), a poza tym są obojętne biologicznie i odporne na działanie pleśni i bakterii. Silikony posiadają bardzo dobre własności dielektryczne, również przy wysokiej częstotliwości prądu i wilgotności do 100% w szerokim przedziale temperatur. W warunkach ekstremalnych temperatur lub po spalaniu powstaje popiół złożony z krzemionki, która również jest bardzo dobrym izolatorem. Krzemionka tworzy tzw. warstwę ablacyjną i przeciwdziała dalszemu spalaniu, dzięki czemu silikon-y mają zmniejszoną palność w porównaniu do innych polimerów organicznych. Proces sieciowania zachodzi w temperaturze pokojowej lub pod wpływem promieniowania UV. W 1863 roku, zainspirowani syntezą innych związków metaloorganicznych C. Friedel i J. Craft przeprowadzili syntezę pierwszych związków krzemooorganicznych [40].

Ladenburg, wraz z Friedelem kontynuował prace nad wprowadzaniem do związków organicznych innych pierwiastków [41], [42]. Wielki impuls do rozwoju chemii silikonu pochodził z artykułów opublikowanych przez F.S. Kippinga [43]. W okresie 1899÷1944 pracował on na Uniwersytecie Nottingham w Anglii. Wykorzystał metalo-organiczne odczynniki Grignarda, do wytwarzania związków krzemooorganicznych [44], [45]. Kippingowi przypisuje się wprowadzenie terminu „silikon” dla związków empirycznych $\text{RR}'\text{SiO}$. Termin ten został zachowany dla wszystkich związków krzemowych, jako analogów ketonów R_2SiO , pomimo faktu, że np. siloksany zachowują się w sposób bardzo odmienny.

Prace grupy amerykańskich chemików doprowadziły do pierwszego komercyjnego wytwarzania polimerów i rozwoju elastomerów silikonowych. W Stanach Zjednoczonych firma Corning Glass Works w 1930 była pionierem pracy nad polimerami krzemooorganicznymi. Ich celem było opracowanie żywic silikonowych stosowanych w lakierach oraz jako powłoka włókien szklanych w izolacji elektrycznej. W tym samym okresie, E.G. Rochow i W.I. Patnode pracowali w General Electric Company nad podobnym problemem, ale najpierw zdecydowali się na badania dotyczące estrów kwasów krzemowych [46], [47]. Metodę bezpośredniej syntezy silikonów odkrył w Niemczech kilka miesięcy później Müller [48]. Odpowiednie wnioski patentowe nie zostały zgłoszone we właściwym

czasie, ze względu na ograniczenia związane z działaniami wojennymi. Patent końcowy został opublikowany dopiero po ich zakończeniu. W rezultacie współpracy w 1943 r. Dow Chemical Company i Corning Glass Prace powstała Dow Corning Corporation, która nastawiona jest wyłącznie na komercyjny rozwój chemii silikonu [49].

Pierwsze uszczelniacze silikonowe wprowadzono na rynek w latach 50. Były to preparaty dwuskładnikowe, mające dobrą przyczepność do powierzchni tylko dla ograniczonej liczby materiałów [50]. Dlatego wiele badań poświęcono początkowo poszukiwaniu odpowiednich promotorów adhezji, mających na celu poprawę przyczepności tych mas uszczelniających. Dwuskładnikowe produkty były dobre dla wielu gałęzi produkcji przemysłowej. Jednakże stało się oczywiste, że na rynku branży budowlanej, w celu wyeliminowania konieczności mieszania składników przed użyciem, wygodniejsze byłyby preparaty jednoskładnikowe.

Na początku lat 60. zostały wprowadzone pierwsze takie uszczelniacze silikonowe. Były one oparte na systemie sieciowania polimeru z wydzielaniem kwasu octowego, z czym związany był charakterystyczny zapach [51]. Użytkowników zainteresował ten nowy uszczelniacz, ze względu na odporność na światło słoneczne oraz zachowanie parametrów użytkowych w bardzo szerokim zakresie temperatur. Silikon miał doskonałą przyczepność do szkła i dość dobrą przyczepność do niezagruntowanych powierzchni metali. Wadą były jednak właściwości żrące oraz problem z aplikacją bezpośrednio na mury. Opracowano więc grunt błonotwórczy. Okazało się także, że uszczelniacze silikonowe nie tolerują dużych ruchów łączonych elementów związanych z dylatacją. Ponadto szczeliwa te nie mogą być stosowane w kontakcie z instalacjami elektrycznymi. W połowie lat 60. wprowadzone zostały na rynek zawierające oksymy uszczelniacze silikonowe oparte na sieciowaniu chemicznym [52], [53]. Nowe rozwiązania mogły być stosowane na powierzchni murów, jednak nadal brakowało im odpowiedniej elastyczności połączeń. Formułacja zawierająca aminy była korozyjna. Uniemożliwiło to jego wykorzystanie w wielu środowiskach o wysokiej wilgotności. Zarówno preparaty zawierające aminy, jak i oksymokarbaminianowe podczas sieciowania emitowały produkty uboczne, które miały ostry zapach. Nie było to czynnikiem sprzyjającym dla użytkowników.

Na początku 1970 roku został opracowany nowy jednoskładnikowy uszczelniacz silikonowy. Formuła zawierała N-metyloacetamid i eter hydroksyloaminy [54], [55]. Szczeliwo miało doskonałą przyczepność do większości podłoży budowlanych i nieporównanie większą elastyczność. Problem stanowił jednak fakt, że termin przydatności szczeliwa w opakowaniu był ograniczony do około 9 miesięcy. W połowie 1970 roku wprowadzono uszczelniacz z formułą zawierającą N-metylobenzamid jako produkt uboczny [56]. Ten system miał dobrą przyczepność i doskonałą elastyczność połączeń, ale sieciowanie było dość powolne i produkt zmieniał kolor w trakcie długotrwałego przechowywania. W 1970 roku system zawierający alkoksylowe pochodne został wprowadzony na rynek. Jest on uważany za pierwszy neutralny preparat, który połączył dobrą wytrzymałość

spoiny uszczelniającej z wystarczającą elastycznością [57]. Uszczelniacz cechował słaby zapach i stosunkowo szybkie sieciowanie, neutralność (brak cech korozyjności) oraz dobra przyczepność do większości podłoży. Ulepszenia w zakresie stabilności tego systemu zostały osiągnięte w latach 80. [58]. Dwuskładnikowy alkoksylowy uszczelniacz z poprawioną przyczepnością został zastosowany w 1980 roku. Wykorzystano go w technologii szyb zespolonych, szklanych powierzchni strukturalnych, operacji montażowych dla celów przemysłowych oraz w technice motoryzacyjnej [59].

W latach 80. i 90. większość prac rozwojowych została nakierowana na poprawę przyczepności do szerokiej gamy podłoży, krótszy czas utwardzania, poprawę trwałości i reologii spoiwa, jak również odporność na przebarwienia. Sektor budowlany stanowi największy segment aplikacji dla rynku silikonów. Uszczelniacze silikonowe są szeroko stosowane przez ten przemysł dla takich zastosowań, jak uszczelnianie budynków oraz dylatacji autostrady, elastycznych uszczelnień w materiałach porowatych i nieporowatych, sanitarnych połączeń w łazience i kuchni, a także ognioodpornych uszczelnień wokół rur, przewodów elektrycznych w ścianach i stropach budynku. W wielu zastosowaniach uszczelniacz silikonowy może również pełnić funkcje kleju, czyli działa jako strukturalny uszczelniacz. Silikony są stosowane w szkleniu strukturalnym, gdzie uszczelniacz staje się częścią nośnych konstrukcji lub w szybach zespolonych, które łączą i uszczelniają dwie tafle szkła razem. Total Vision System (TVS), czyli budowa szklanych ścian fasadowych, rozwinęła się w USA w połowie lat 60. Dało to impuls dla upowszechnienia uszczelniaczy silikonowych, chętnie wykorzystywanych do tego celu. Wzrost produkcji samochodów także stworzył popyt na ten typ uszczelniacza.

W 1955 roku J. Speier odkrył reakcję hydrosililowania w obecności chloroplatynowego katalizatora kwasowego. Stanowiło to podwaliny do przygotowania modyfikowanych silikonami polimerów organicznych [60]. Metoda hydrosililowania stanowi najczęściej używany sposób wytwarzania alkoksylilowanych funkcjonalnych polimerowych uszczelniaczy, ponieważ pozwala na kontrolowane wprowadzenie grupy siliolowej z wysoką wydajnością. W celu uzyskania odpowiednich polimerów do produkcji nisko- i średniocząsteczkowych uszczelniaczy silikonowych, gdzie funkcjonalna grupa siliolowa jest zazwyczaj wprowadzana jako końcowy człon polimerów, w wyniku telechelicznej polimeryzacji. Dzisiaj uszczelniacze silikonowe dostępne są na rynku w oparciu o modyfikujące ich właściwości polimerowe grupy polieterowe, poliuretanowe, poliizobutylenowe, poliakrylany. Główne korzyści dla użytkowników tej klasy uszczelniaczy pochodzą z przyjaznych dla środowiska właściwości, lepszą kontrolę reakcji utwardzania oraz trwałość wyższą w porównaniu do konwencjonalnych uszczelniaczy. Większość tego typu preparatów została po raz pierwszy wprowadzona do obrotu w Japonii [61]. Wprowadzono je na rynek europejski i amerykański pod koniec lat 80. jako spoiwa polimerowe [62], [63].

Druga generacja produktów została wprowadzona na całym świecie w połowie lat 90. Zawierała mieszanę poliakrylanu oraz siliowanego polieteru, co bardzo poprawiło trwałość utwardzonego szczeliwa [64], [65]. Silikonowe uszczelniacze polieterowe są dostępne jako jedno- i dwuczęściowe preparaty, a ich główne zastosowania to przemysł budowlany oraz motoryzacyjny. Silikonowo-poliuretanowe uszczelniacze opierają się na właściwościach wynikających ze standardowych cech poliuretanu, takich jak przyczepność i wytrzymałość. Po raz pierwszy zostały opatentowane w 1970 roku. Istnieje szereg sposobów otrzymywania tego preparatu z różnych reagentów wyjściowych [66÷69]. Początkowo preparaty tego typu miały na ogół dużą lepkość, niską odporność na rozciąganie i były używane głównie do zastosowań przemysłowych.

W połowie lat 80. starano się coraz bardziej koncentrować na tworzeniu uszczelnaczy silikonowo-poliuretanowych w zastosowaniach budowlanych. Dzisiaj są różne podejścia do uzyskania nowych właściwości preparatów [70]. Polimery te mają mniej twardych segmentów poliuretanowych, co zmniejsza możliwość tworzenia wiązań wodorowych, a to prowadzi do obniżenia lepkości polimeru przy danej masie cząsteczkowej. Mają też lepszą stabilność podczas przechowywania w porównaniu z konwencjonalnymi uszczelniaczami poliuretanowymi, pomimo ich dużej reaktywności. Ponieważ reakcja nie wymaga sieciowania (obecność reaktywnych wolnych izocyjanianów), nie ma pęcherzy spowodowanych wydzielaniem dwutlenku węgla oraz nie stwarza problemów zdrowotnych podczas aplikacji. Najnowsza generacja takich uszczelnaczy ma zwiększyć ich udział w rynkach budowlanych kosztem tradycyjnych poliuretanowych, polisulfidowych oraz polieterowych preparatów. Wzrost stosowalności tego typu szczeliwa będzie powodował fakt, że wszelkie uszczelniacze silikonowo-poliuretanowe mogą być produkowane z wykorzystaniem stosowanych dotychczas instalacji technologicznych (do wyrobu poliuretanów) bez dodatkowych zmian wyposażenia.

Ze względu na wysoką cenę siliłowany polimer poliizobutylen dostępny jest tylko na rynku w Japonii. Produkcja została uruchomiona w połowie 1990 r., a cechą charakterystyczną poliizobutyleny jest bardzo niska przepuszczalność pary wodnej. Siliłowane polimery izobutyleny są otrzymywane przez hydrosiliowanie telecheliczne zakończenia poliizobutyleny [71], [72].

Siliłowane akrylany były jednymi z pierwszych utwardzalnych polimerów i zostały wynalezione pod koniec 1960 roku. Początkowe polimery te zostały przygotowane przez polimeryzację rodnikową z alkilokrylanu lub alkilmetakrylanowych monomerów inicjatora [73÷76]. W połowie lat 1990 nowe metody użycia polimeryzacji rodnikowej dla telechelicznych akrylanów zostały opracowane przez Kusakabe i Kitano [77]. Telecheliczne siliłowanie polimerów akrylanu zostało wprowadzone na rynek w 2003 r. Uszczelniacze produkowane na bazie tego typu polimeru są obecnie dostępne na rynku [78].

Prawie 20 różnych polimerów jest wykorzystywanych jako podstawa do formulacji różnego typu uszczelniaczy. Rolą silanów jest głównie to, że stanowią środek sprzęgający. Ponadto uszczelniacze często zawierają nieorganiczne wypełniacze wzmacniające spoinę oraz trwałość uszczelnienia organicznymi silanami, które niedawno zostały wykorzystane jako środki sieciujące dla organicznych polimerów [79], [80]. Grupa siloksanowa Si-O-Si jest bardzo stabilna, co powoduje dobrą odporność na procesy starzenia uszczelniaczy. Dodatek silanów pozwala na kontrolę zawartości wilgotności szczeliwa, co służy osiągnięciu podwyższonej trwałości preparatu.

3. PROCESY STARZENIA MATERIAŁÓW

Na potrzeby komercyjne prowadzone są materiałowe testy wytrzymałościowe i odpornościowe mające na celu:

- aproksymację czasu życia materiału, to znaczy wyznaczenie przybliżonego okresu, w którym materiał ten będzie spełniał wszystkie zaprojektowane funkcje użytkowe,
- określenie mechanizmów i kinetyki degradacji, a w szczególności wyznaczenie warunków granicznych degradacji w procesie starzenia materiałów dla warunków naturalnych i laboratoryjnych [79÷82].

Znany jest szereg specyficznych metod testowania wytrzymałości mechanicznej mas polimerowych w zależności od ich zastosowań. W większości tych testów badany jest stopień deformacji materiału pod wpływem określonego obciążenia rozciągającego, czy też ściskającego

Proces starzenia polega na poddaniu danego materiału działaniu pojedynczego bądź zespołu czynników degradacyjnych. Jest to działanie pojedynczego czynnika lub kompleksu czynników o charakterze fizycznym (ciepło, światło słoneczne, UV, wiatr), chemicznym (działanie tlenu, ozonu, kwasów, zasad) lub biologicznym (enzymatyczna działalność mikroorganizmów), co przyczynia się do wystąpienia warunków granicznych, koniecznych do zajścia szeroko pojętego procesu degradacji. Możliwy jest zatem częściowy rozkład matrycy polimerowej na stosunkowo duże cząsteczki, na przykład w wyniku zajścia reakcji hydrolitycznej, a także rozpad składników dodatkowych jako efekt reakcji fotooksydacyjnej.

Istnieje wiele metod aproksymacji czasu życia materiału będącego obiektem badań. Ze względów ekonomicznych producenci chcieliby być zdolni do zagwarantowania czasu życia dla wybranych tworzyw polimerowych, unikając wymaganego obecnie 5-letniego okresu badań starzenia atmosferycznego w warunkach naturalnych. Założeniem marketingowym jest wprowadzanie na rynek tworzyw polimerowych (np. PVC) o równorzędnym z innymi materiałami stosowanymi w budownictwie czasie użytkowania, czyli co najmniej 50 lat. Niezaprzeczalnym jest fakt, że żadne z obecnych tworzyw polimerowych nie wykazuje w praktyce takiej wytrzymałości. Przykładowo dla tworzyw poliuretanowych (PUR), w użytkowych zastosowaniach zewnętrznych i wewnętrznych, czas życia wynosi tylko 7÷10 lat.

Starzenie w warunkach naturalnych

Starzenie atmosferyczne w warunkach naturalnych polega na ekspozycji badanego materiału (rys. 2÷5) na naturalne światło słoneczne (i inne czynniki) w regionach, gdzie większość dni jest słoneczna. Rozważane są zazwyczaj dwa główne rodzaje warunków, tj.: gorąco i sucho (Arizona) oraz gorąco i wilgotno (Floryda lub Queensland).

Jako kolejny czynnik mogą być również dodawane atmosferyczne zanieczyszczenia kwasowe, poprzez wybieranie otoczenia silnie uprzemysłowionego i zurbanizowanego. Dodatkowo należy uwzględnić czynniki mikrobiologiczne, szczególnie w rejonach o dużej wilgotności. Czasem należy uwzględnić także wpływ niskich temperatur (np. Alaska). W warunkach naturalnych starzenie może przebiegać w sposób: statyczny w warunkach Arizony (zdj. 2÷3), przyspieszony (zdj. 4)



Zdj. 1. Charakterystyka terenu ekspozycji w warunkach naturalnych.
Stacja weatheringu – Arizona



Zdj. 2. Starzenie atmosferyczne statyczne



Zdj. 3. Starzenie atmosferyczne statyczne



Zdj. 4. Starzenie atmosferyczne przyspieszone. Stelaże „podążające”
za światłem słonecznym

Stacje starzenia polimerów, leżące w różnych miejscach na Ziemi, mają ściśle zdefiniowane położenie, a parametry ich pracy są oparte na wieloletnich pomiarach warunków klimatycznych w odniesieniu do pory roku. Chcąc określić szybkość degradacji badanego materiału użytkowanego w danym miejscu na świecie, powinniśmy wykorzystywać dane pochodzące ze stacji położonej w rejonie o zbliżonych warunkach klimatycznych [82]. Dodatkowo należy uwzględnić zanieczyszczenia środowiska związane np. z obecnością konkretnego typu uprzemysłowienia oraz specyficzne dla tego rejonu mikroorganizmy. Jak z tego widać zagadnienie udziału różnych czynników w procesie degradacji nie jest sprawą trywialną.

Promieniowanie słoneczne to strumień fal elektromagnetycznych i cząstek elementarnych docierających ze Słońca do Ziemi. Natężenie promieniowania słonecznego mierzone w górnych granicach atmosfery ziemskiej jest określone jako stała słoneczna. Wielkość ta jest zdefiniowana dla średniej odległości pomiędzy Ziemią a Słońcem i wynosi około $1366,1 \text{ W m}^{-2}$ (tj. $1,959 \text{ cal cm}^{-2} \text{ min}^{-1} = 0,0326 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Przy powierzchni ziemi jest ono odpowiednio mniejsze, głównie ze względu na pochłaniające właściwości atmosfery. Natężenie promieniowania słonecznego zmienia się w cyklu rocznym ze względu na zmiany odległości pomiędzy Ziemią a Słońcem. Wartość chwilową można obliczyć, uwzględniając porę roku i parametry położenia rozpatrywanego rejonu.

Wpływ aktywności Słońca na natężenie promieniowania słonecznego docierającego do Ziemi jest znacząco mniejszy i średnio w cyklu 11-letnim zmienia się o około 0,1%. Natomiast 27-dniowy cykl związany z obrotem Słońca powoduje zmiany około 0,2%. Pierwsze pomiary satelitarne irradiancji Słońca rozpoczęto w latach 50. i 60. XX wieku. W roku 1978 na satelicie Nimbus 7 rozpoczęto pierwsze nowoczesne pomiary z przestrzeni kosmicznej, które zrewolucjonizowały

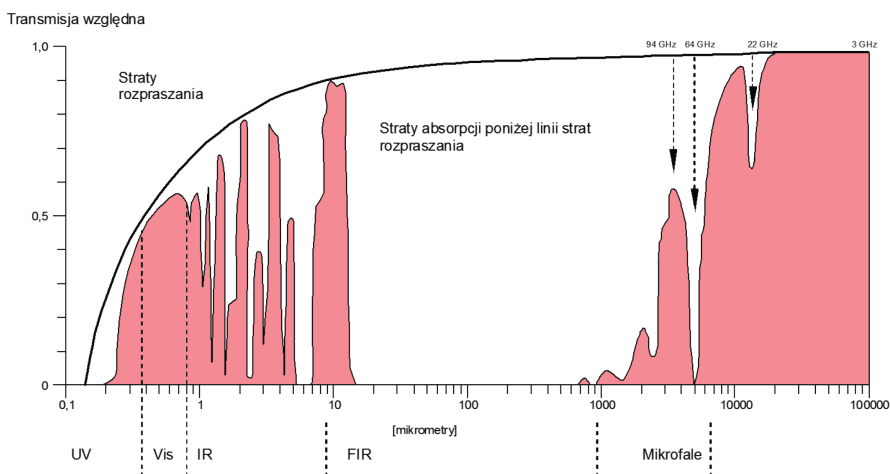
zrozumienie praw rządzących zasadami docierania promieniowania do powierzchni Ziemi i ich związku z aktywnością Słońca [83], [84].

Bilans strat energii słonecznej docierającej do powierzchni Ziemi przez warstwę atmosfery

		kW/m²
1. górna granica atmosfery	o promieniowanie docierające od Słońca	1,36
2. atmosfera ziemiska	o promieniowanie absorbowane	0,3
	o "- rozpraszane	~ 0,1
	o "- przechodzące	1,0
3. powierzchnia Ziemi	o promieniowanie odbite i rozpraszane	0,3
	o promieniowanie efektywnie docierające do powierzchni Ziemi	0,7

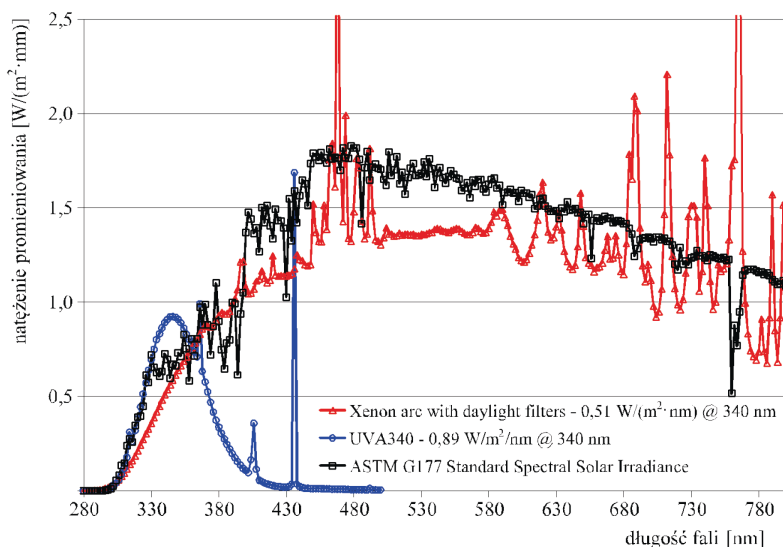
Wyniki symulacji oraz obserwacji wskazują, że około 30% promieniowania jest odbijane przez atmosferę, 20% jest przez nią pochłaniane, a tylko 50% energii dociera do powierzchni Ziemi. W promieniowaniu całkowitym udział promieniowania rozproszonego waha się od około 50% w lecie do 70% w zimie. Promieniowanie rozproszone, które zmieniło swój kierunek z uporządkowanego na chaotyczny (efekt zetknięcia się wiązki promieni z przeszkodami w atmosferze, np. z chmurami, aerozolami atmosferycznymi, cząsteczkami różnych związków). Cząstki te stanowią zanieczyszczenia atmosferyczne: pochodzenia naturalnego (np. para wodna, pył wulkaniczny) lub powstałe na skutek działań cywilizacyjnych (dymy, smog). Odgrywają one bardzo istotną rolę, gdy niebo jest mocno zachmurzone i nie przepuszcza bezpośrednio promieniowania. Zsumowana wartość promieniowania bezpośredniego oraz rozproszonego daje wielkość zwaną całkowitym promieniowaniem. Średnio w 43% jest ono pochłaniane przez powierzchnię Ziemi. Pozostała jego część zostaje odbita od naszej planety i od składników atmosfery. Najwięcej energii słonecznej pochłaniają wody oceaniczne, bo aż 95%. Dzięki temu woda kumuluje znaczne ilości ciepła, co pozwala przeżyć zamieszkującym w niej organizmom zarówno dobowe skoki temperatury, jak i zimowe ochłodzenie atmosfery. Śnieg odbija 85% promieniowania słonecznego, a tylko ~15% pozwala wnikać pod swą powierzchnię. Wartości te odnoszą się średnio do całego globu i lokalnie mogą znacząco się różnić. Z tego względu pomiar stałej słonecznej na powierzchni Ziemi jest trudny, gdyż musi uwzględniać opisany wyżej wpływ atmosfery oraz pozostałych czynników [82÷85].

Przy dokładnym określaniu kąta padania promieniowania słonecznego na powierzchnię Ziemi uwzględnić trzeba eliptyczny kształt orbity, jak również zakrzywienie toru promieniowania słonecznego w atmosferze związane z refrakcją. Wyniki z satelitarnych pomiarów pochodzące z eksperymentu nazwanego SORCE wykonano w 2006 roku. Są one 3÷4 W/m² niższe niż wyniki innych pomiarów satelitarnych stałej słonecznej, wykonane od 1978 roku w różnych pomiarach [86], [87].



Rys. 2. Absorpcja promieniowania słonecznego przez atmosferę w funkcji energii (długości fali EM)

Istnieje jednak metoda pomiaru stałej słonecznej z powierzchni Ziemi oparta na tzw. metodzie Langleya. Położenie Słońca jest opisywane przez współrzędne układu sferycznego: kąt azymutalny oraz kąt zenitalny. Kąt ten w wybranym punkcie powierzchni Ziemi zależy od czasu słonecznego oraz szerokości geograficznej.



Rys. 3. Rozkład spektralny promieniowania słonecznego oraz laboratoryjnych źródeł symulujących to promieniowanie (komory starzeniowe) [81]

Rozkład spektralny promieniowania słonecznego, zbliżony do promieniowania ciała doskonale czarnego o temperaturze około 5800 K jest opisywany rozkładem Plancka. Maksimum energii przypada na długości fali około 0,5 μm (500 nm). Wyznaczenie natężenia promieniowania słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi wymaga rozwiązania równania transferu promieniowania w atmosferze. Zmienia się ono dla różnych zakresów spektralnych. W 99% składa się na nie krótkofalowe promieniowanie elektromagnetyczne o długości fali od 0,1 do 4 μm , z czego 45% przypada na promieniowanie widzialne Vis (0,38÷0,76 μm), 46% stanowią promienie podczerwone IR odczuwane przez nas w postaci ciepła (0,76÷2000 μm), a 8% to promieniowanie nadfioletowe UV o długości fali < 0,38 μm . Pozostały 1% promieniowania to promieniowanie EM spoza wymienionego zakresu oraz emisja korpuskularna, w skład której wchodzi głównie protony i cząsteczki α . Napromienianie całkowite to suma energii promieniowania słonecznego. Dla Polski przyjmuje się średnią wartość 3600 MJ/m² w ciągu roku. Wszystkie rodzaje ziemskiej powierzchni charakteryzuje różnorodna (zmienna) zdolność odbijania i pochłaniania światła [88], [89].

Starzenie materiałów w warunkach laboratoryjnych

Powszechną metodą badań jest zastosowanie przyspieszonego przebiegu starzenia przy dużym natężeniu zmian oświetlenia, wilgotności i/lub temperatury (starzenie atmosferyczne w warunkach laboratoryjnych). Badania prowadzi się w urządzeniach zwanych weatherometrami. Uzyskane wyniki ekstrapolowane są tak, aby otrzymać czas życia w warunkach naturalnych, co nie zawsze jest tak proste.

Jeśli badamy degradację termiczną, mierzony jest czas, który upływa do uszkodzenia powierzchni (charakterystycznej przemiany materiału zachodzącej w serii pomiarów we wzrastającej temperaturze). Następnie dane ekstrapolowane są do temperatury pokojowej. Oczywistą metodą ekstrapolacji jest założenie, że prędkość określająca stopień uszkodzenia powierzchni polimeru jest scharakteryzowana przez pojedynczą energię aktywacji. Może być więc zastosowane równanie Arrheniusa. Niestety, metoda ta jest zazwyczaj nieprawdziwa z wyjątkiem ekstrapolacji w wąskim przedziale temperatur i może w praktyce służyć do symulacji tylko maksymalnego czasu życia.

Podobną zasadę stosuje się w odniesieniu do fotooksydacyjnej degradacji, gdzie bada się czas życia materiału przy wykorzystaniu sztucznego naświetlania o rozkładzie długości fal światła słonecznego, ale o bardzo dużej intensywności (na przykład w urządzeniu do starzenia atmosferycznego w warunkach laboratoryjnych typu Xenon WOM, SUNTEST). W urządzeniach laboratoryjnych stosuje się różne źródła promieniowania (żarowe, łukowe, fluorescencyjne) o różnym stopniu monochromatyczności albo polichromatyczne naśladujące, dzięki odpowiedniej filtracji, charakterystykę zbliżoną do promieniowania słonecznego.

Poniżej pokazano aparaty firmy ATLAS EDC wyposażone w różne źródła promieniowania (zdj. 5÷7).



Zdj. 5. Aparat
SUNTEST



Zdj. 6. Aparat
UVCON



Zdj. 7. Aparat
XENON-WOM

Jeśli próbka ma być badana w temperaturze 20°C, naturalnym jest ekstrapolowanie spodziewanego czasu życia przez pomnożenie przez współczynnik, który jest stosunkiem intensywności eksperymentalnej do normalnej średniej intensywności słonecznej. Jednakże wysoka szybkość generacji rodników zmienia odnośne znaczenie procesów rekombinacji rodników i tak zmienia się cała kinetyka badanego procesu. Utrudnia to właściwe odniesienie do mechanizmów starzenia obserwowanych w naturze. Wyróżnia się dwa podstawowe typy zmian zachodzące pod wpływem starzenia. Są to zmiany fizyczne oraz zmiany chemiczne.

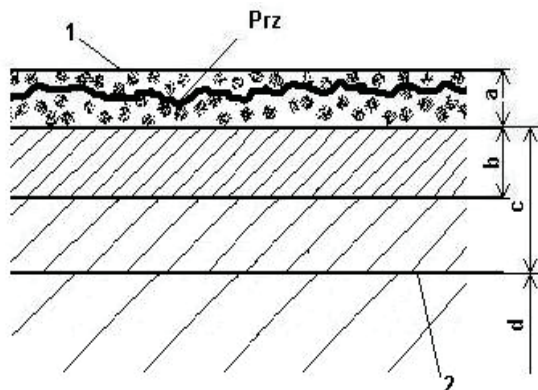
Zmiany fizyczne wyrażają się w zmianach napięcia powierzchniowego, stracie połysku, wzroście kruchości materiału oraz zmianie przyczepności materiału do podłoża, na którym był on zastosowany.

Natomiast chemiczne zmiany strukturalne wpływają bezpośrednio na mechaniczne właściwości materiału, gdyż absorpcja wody prowadzi do zmiany gęstości tworzywa polimerowego, a równoległe zachodzące reakcje fotooksydacyjne powodują pęknięcia łańcuchów polimerów. Co więcej, produkty fotooksydacji są hydrofilowe, zwiększa to chłonność wody i hydrolizę tej matrycy polimerowej, która charakteryzuje się dużym powinowactwem do wody. Tak dzieje się na przykład w przypadku materiałów poliuretanowych.

Podstawy fizyczne metod badawczych

Głównym obiektem badań w niniejszej pracy jest warstwa wierzchnia polimerowych mas uszczelniających, która pełni rolę granicy faz środowisko – rdzeń materiału. Warstwa wierzchnia definiowana jest jako cienka warstwa

tworzywa znajdująca się na powierzchni materiału. Ma ona odmienne właściwości i strukturę w odniesieniu do pozostałej części tworzywa, zwanej rdzeniem. Jej grubość dla poszczególnych polimerów zawiera się w granicach od kilku nanometrów do kilkuset i więcej mikrometrów. Warstwa wierzchnia ma budowę strefową, w której proporcje, grubość i struktura stref są różne. Strefy te mogą się nawzajem przenikać, przechodząc jedna w drugą. Czasem mogą wspólnie zajmować tę samą część warstwy (rys. 4)



Rys. 4. Schemat budowy warstwy wierzchniej materiału poddanego procesom degradacji
 1 – granica zewnętrzna, 2 – granica wewnętrzna warstwy wierzchniej,
 Prz – powierzchnia rzeczywista, a – strefa przypowierzchniowa,
 b – strefa orientacji, c – strefa ukierunkowania, d – rdzeń

Pełna ocena stopnia i rodzaju zmian fizykochemicznych w obrębie warstwy wierzchniej jest możliwa dzięki połączeniu dwóch grup metod badawczych:

- metody badania własności fizycznych powierzchni rzeczywistej (P_{rz}) i strefy ukierunkowania (c), a w szczególności ich topografii, morfologii, orientacji krystalograficznej oraz zmiany barwy. Do badań stosowane są metody, takie jak: pomiar napięcia powierzchniowego, makrofotografia, refleksometria optyczna, mikroskopia świetlna LM, mikroskopia elektronowa EM (skaningowa SEM i transmisyjna TEM), mikroskopia tunelowa SPM, a zwłaszcza mikroskopia sił atomowych AFM,
- metody badania własności chemicznych powierzchni rzeczywistej (P_{rz}) i strefy ukierunkowania (c), a w szczególności detekcja ilościowa i jakościowa zmiany składu chemicznego; stosowane są metody chromatograficzne, termooanalityczne, spektrometrii masowej MS, spektrofotometrii UV-Vis, spektrofotometrii w podczerwieni IR, tzw. odbiciowe ATR/FTIR i promieniowania rozproszonego DRIFT lub sfera całkująca IS, spektroskopii ramanowskiej, spektroskopii rentgenowskiej, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego NMR bądź spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR [90÷104].

Urządzenia do laboratoryjnego, przyspieszonego starzenia dają możliwość symulowania głównie zmian oświetlenia (w cyklu ciemno-jasno), zmian temperatury oraz zmian wilgotności. Zmiany te odbywają się w serii cykli będących sekwencją odpowiadającą dobowym zmianom symulowanych parametrów. Przebiegają jednak z wielą większą częstością i natężeniem działających czynników. Pozwala to wielokrotnie przyspieszyć szybkość procesu starzenia. Z reguły stanowi jednak jedynie pewne przybliżenie zmian obserwowanych w naturze. Wielu czynników nie udaje się wiernie symulować (np. czynników mikrobiologicznych, pyły industrialne).

Zmiany parametrów starzenia w aparatach do starzenia pogodowego, tzw. weatherometrach, zostały opisane za pomocą różnych norm (ASTM, ISO, DIN), co ułatwia porównywanie wyników. Jednak złożoność mechanizmów decydujących o ostatecznych skutkach starzenia powoduje problemy z jednoznacznym porównaniem wyników uzyskanych w pozornie podobnych warunkach laboratoryjnych. Jeszcze większy kłopot stanowi często odniesienie uzyskanych danych do warunków panujących w naturze. Znakomita większość publikowanych wyników nie zawiera takich odniesień. Możemy zatem z reguły śledzić wpływ zmian formulacji uszczelnacza na zmiany jakieś właściwości, zachodzące pod wpływem arbitralnie dobranego czynnika, np. czasu ekspozycji na światło (lampy fluorescencyjne dla UVCON lub palników ksenonowych dla SUNTEST i XENON-WOM).

4. PODSTAWOWE INFORMACJE O PROCESACH STARZENIA, DEGRADACJI I BIODETERIORACJI TWORZYW POLIMEROWYCH

Od lat prowadzone są prace, których celem jest wyjaśnienie złożonych mechanizmów procesu starzenia materiałów, określenie jego wpływu na właściwości fizykochemiczne materiałów konstrukcyjnych, jak również ocena wpływu warunków przetwórstwa na przebieg tego zjawiska. Pojęcie starzenia tworzyw polimerowych obejmuje całokształt przemian fizycznych oraz chemicznych zachodzących w ich strukturze (lub tylko na powierzchni) pod wpływem długotrwałego działania różnorodnych czynników. Polimery są w różnym stopniu podatne na rozkład. Może on zachodzić w wyniku działania czynników fizycznych, chemicznych, biologicznych. Każdy typ degradacji polimeru różni się molekularnym mechanizmem, przy czym w degradację jednego rodzaju polimeru mogą być zaangażowane równocześnie różne mechanizmy. Decyduje o tym udział i stosunek poszczególnych czynników. Szybkość rozkładu polimerów zależy przede wszystkim od ich właściwości fizycznych i chemicznych. Bardziej podatne na degradację są polimery amorficzne. Udział fazy krystalicznej wpływa na stabilność. Polimery o wyższej masie cząsteczkowej, rozkładają się wolniej. Podatność na degradację jest uzależniona od obecności w cząsteczce określonych grup chemicznych. Szybkość rozkładu polimeru determinują łatwo hydrolizujące grupy estrowe, amidowe i mocznikowe. Występowanie i wpływ innych grup funkcyjnych także może mieć znaczenie. Obecność domieszek innych związków wewnątrz polimeru, który ma ulec destrukcji, odgrywa istotną rolę. Starzenie wpływa na zmianę własności tych materiałów podczas przetwórstwa, a także w toku przechowywania bądź użytkowania gotowych wyrobów. Starzenie następuje na skutek wspólnego działania szeregu czynników fizycznych:

- naprężeń mechanicznych (mechanodegradacja),
- temperatury (termodegradacja),
- obecności powietrza (degradacja termooksydacyjna),
- promieniowania słonecznego UV-vis (fotodegradacja),
- promieniowania jonizującego γ , X lub elektronów (degradacja radiacyjna),
- ultradźwięków (degradacja ultradźwiękowa),
- wyładowań elektrycznych, tj. czynników elektrochemicznych,
- tlenu (atomowego, cząsteczkowego) albo ozonu (degradacja oksydacyjna),
- wody, kwasów i zasad (degradacja hydrolityczna),
- czynników atmosferycznych, np. zanieczyszczeń atmosferycznych, wiatru, deszczu, śniegu, mrozu, smogu (degradacja atmosferyczna)

- czynników korodujących, np. kwasów, zasad, silnych utleniaczy i innych związków (degradacja korozyjna)
- czynników biologicznych (biodegradacja), czyli enzymów wydzielanych przez rozmaite mikroorganizmy.

Postępujące procesy starzenia prowadzą do degradacji tworzyw polimerowych. Mechanizm polega przede wszystkim na fragmentacji łańcuchów makrocząsteczek, co niekiedy wiąże się z odszczepieniem wodoru, grup bocznych, wydzieleniem lotnych produktów lub depolimeryzacji niektórych polimerów. Skutkiem degradacji jest na ogół zmniejszenie się masy molowej, co z kolei wynika z rozrywania łańcucha głównego i tworzenia makrocząsteczek o mniejszej długości. Oprócz tego można obserwować występowanie takich zjawisk, jak:

- sieciowanie poprzez rekombinację wolnych rodników,
- tworzenie się struktur rozgałęzionych,
- zmiana liczby i położenia wiązań,
- procesy cyklizacji.

Ponadto w wyniku starzenia i degradacji może dochodzić do krystalizacji i rekrytalizacji, absorpcji i desorpcji cieczy (głównie wody) z tworzywa oraz migracji zawartych w materiale środków pomocniczych.

Zmiany nieodwracalne są na ogół wynikiem przemian chemicznych zachodzących w toku degradacji, polimeryzacji, depolimeryzacji, sieciowania i utleniania. Odwracalne są przede wszystkim zmiany powstałe pod wpływem czynników fizycznych, działających w procesach, takich jak: krystalizacja, absorpcja i desorpcja cieczy z tworzywa oraz relaksacji naprężeń. Wszystkie zmiany powstałe w procesie starzenia powodują pogorszenie się parametrów przetwórczych materiału ulegającego tym procesom, co z kolei niekorzystnie wpływa na walory użytkowe wytworów z tworzyw, np. na ich funkcjonalność, trwałość i niezawodność. Polimery o strukturze nasyconej (np. poliolefiny) są bardziej odporne na procesy starzenia niż polimery zawierające wiązania podwójne w łańcuchu głównym (polimery nienasycone, polidieny).

Chemiczne i fizyczne aspekty degradacji polimerów

Podczas degradacji dochodzi do pęknięcia łańcucha głównego polimeru oraz do odszczepienia grup bocznych. Aby zaszły te procesy, konieczne jest przerwanie międzyatomowych wiązań kowalencyjnych, zatem można łatwo zauważyć, że stabilność polimerów jest w dużym stopniu zależna od siły tych wiązań. Rodzaj i energia wiązań w łańcuchu głównym, grupach bocznych i końcowych mają decydujące znaczenie dla szybkości przebiegu procesu degradacji. Równie ważne jest to, czy w strukturze polimeru występują reaktywne grupy, np. NH, OH, Cl, których obecność może znacznie przyspieszać proces degradacji. Z drugiej strony, jeżeli w strukturze polimeru znajdują się np. grupy polarne lub

wodorowe, to powstają silne wiązania międzycząsteczkowe, które poprawiają stabilność polimerów poprzez zwiększenie energii kohezji. Podobnie wzrost sztywności łańcucha powoduje poprawę stabilności. Dodatkowymi czynnikami, które mogą poprawić stabilność polimerów, jest ich sieciowanie i/lub kopolimeryzacja, które prowadzą do wzrostu sił wewnątrz- lub międzycząsteczkowych. Natomiast występowanie rozgałęzień lub grup bocznych w łańcuchu pogarsza na ogół stabilność polimeru, która zależy od rodzaju, ilości i długości rozgałęzień czy grup.

Próbka polimeru umieszczona w atmosferze tlenowej absorbuje ten gaz z otoczenia. Szybkość absorpcji obniża się wraz ze wzrostem grubości filmu oraz rośnie ze wzrostem temperatury, zatem im grubsza próbka i im niższa temperatura otoczenia, tym wolniej będzie zachodzić termoutlenianie. Tylko w przypadku bardzo cienkich filmów szybkość utleniania nie zależy od grubości próbki oraz szybkości absorpcji i dyfuzji tlenu do materiału.

Polimery są w większości przypadków układami dwufazowymi, tzn. że składają się z fazy amorficznej oraz krystalicznej. W zależności od warunków otrzymywania danej próbki można zmieniać proporcje jednej fazy do drugiej, wpływać na rozmiary i doskonałość poszczególnych struktur morfologicznych. Procentowa zawartość obu faz ma duże znaczenie dla szybkości procesu termoutleniania. Wynika to z faktu, że stałe dyfuzji tlenu do fazy amorficznej krystalicznej znacznie się różnią, głównie ze względu na różnice gęstości i uporządkowania obu faz. Dyfuzja gazów do fazy krystalicznej zachodzi znacznie wolniej niż do fazy amorficznej, ponieważ wartości stałych dyfuzji do tej pierwszej są o kilka rzędów wielkości mniejsze niż do drugiej. Zatem im większy jest udział fazy amorficznej w próbce polimeru, tym szybciej zachodzi dyfuzja tlenu w materiał, co z kolei przyspiesza proces termoutleniania.

Ogólny mechanizm degradacji polimerów

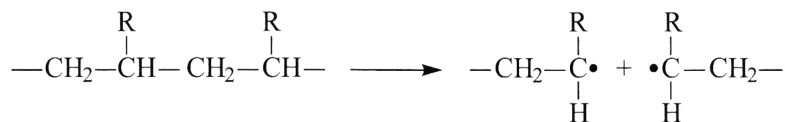
Rozpad rodnikowy polimerów przebiega zawsze według tego samego schematu, niezależnie od czynnika, który wywołuje degradację. Jedynie mechanizmy inicjacji procesów degradacji różnią się w zależności od rodzaju czynnika zewnętrznego.

Wiązania w makrocząsteczkach polimerów mogą dysocjować i tworzyć wolne rodniki, jeśli zostanie do nich dostarczone wystarczająco dużo energii, np. w postaci ciepła, promieniowania elektromagnetycznego lub jonizującego, bądź naprężeń mechanicznych. Ilość dostarczonej energii musi przekraczać krytyczną energię wiązania, zwaną energią dysocjacji wiązania E_d .

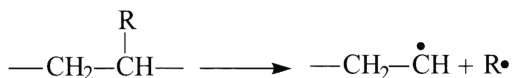
Pierwszym etapem degradacji każdego polimeru jest inicjacja. Etap ten przebiega w różny sposób, zależnie od czynnika zewnętrznego wywołującego

proces degradacji. Jest to najczęściej etap tworzenia się wolnych rodników w wyniku następujących reakcji:

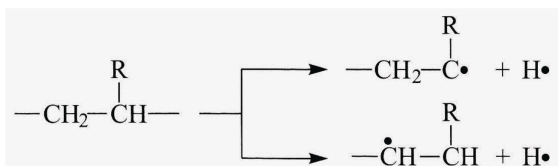
1. rozerwania wiązania międzyatomowego w łańcuchu głównym – powstają wówczas dwa krótsze łańcuchy, na końcach których tworzą się aktywne makrorodniki



2. rozerwania wiązania między grupą boczną R a łańcuchem głównym

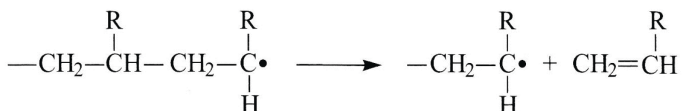


3. oderwania atomu wodoru

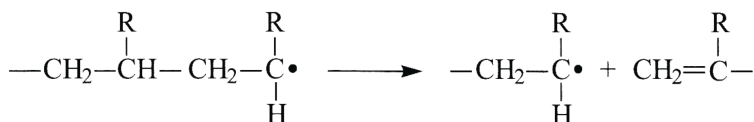


Następnie powstałe makrorodniki mogą ulegać dalszym przemianom:

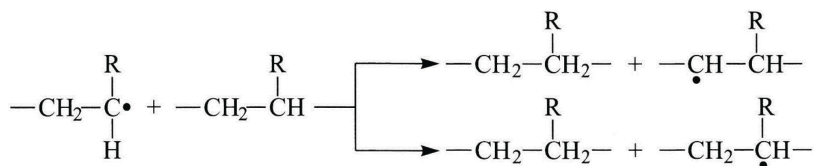
1. procesom depolimeryzacji, czyli uwalnianiu monomeru pod wpływem działania wysokiej temperatury



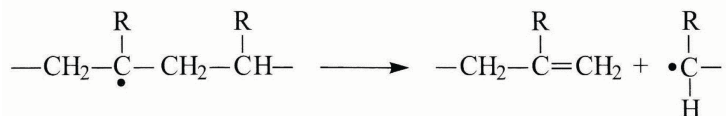
2. przeniesieniu wolnego rodnika w reakcji wewnątrzcząsteczkowej



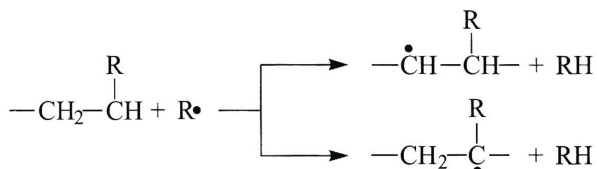
3. przeniesienia wolnego rodnika w reakcji międzycząsteczkowej



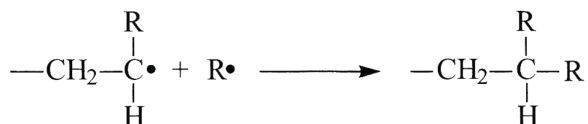
4. utworzone makrorodniki w środku łańcucha mogą ulegać reakcji dysproporcjonowania, podczas której powstaje makrocząsteczka zawierająca wiązanie podwójne oraz nowy makrorodnik



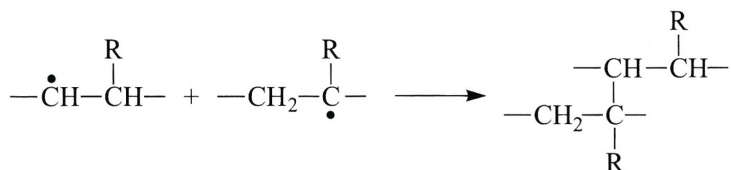
5. małowcząsteczkowe rodniki (R•) lub rodniki atomów wodoru (H•) mogą odrywać atom wodoru od łańcucha głównego polimeru



6. makrorodniki i małowcząsteczkowe rodniki (R•, H•), mogą wzajemnie rekombinować



7. makrorodniki mogą ze sobą rekombinować, tworząc struktury rozgałęzione i/lub usieciowane; ten typ reakcji obserwuje się szczególnie w fazie stałej i krystalicznej



Wpływ procesów starzenia na właściwości materiałów polimerowych

Różne badania wykazały, że procesy starzenia powodują erozję powierzchni materiału, co z kolei prowadzi do utraty masy. Szybkość erozji zależy m.in. od rodzaju materiału, temperatury eksploatacji, dawki promieniowania i czasu ekspozycji oraz głębokości penetracji materiału przez promieniowanie.

Doświadczenia przeprowadzone na próbkach PVC udowodniły, że im wyższa jest temperatura otoczenia, tym degradacja fotochemiczna pod wpływem promieni UV przebiega szybciej, czego efektem jest szybsza erozja i utrata masy.

Dzięki uzyskanym wynikom można było również stwierdzić, że proces degradacji i utraty masy przebiega etapowo. Początkowo da się zaobserwować niewielki spadek masy w krótkim czasie spowodowany najprawdopodobniej parowaniem zaabsorbowanej wilgoci, a następnie tempo erozji spada dzięki działaniu odpowiednich stabilizatorów. Kiedy zdolności inhibujące stabilizatorów się wyczerpują i nie mogą one już dłużej chronić materiału, wówczas proces degradacji polimeru gwałtownie przyspiesza, następstwem czego jest wzmożona erozja i spadek masy materiału.

Badania przeprowadzone na próbkach polistyrenu i LDPE wykazały, że im mniejsza jest głębokość penetracji materiału przez promieniowanie tym szybciej zachodzi niszczenie powierzchni polimeru, jej erozja i spadek masy tworzywa. Jeśli materiał pochłania bądź odbija niewielką część padającego na jego powierzchnię promieniowania, wówczas procesy degradacji i ubytku masy zachodzą wolniej.

Badania prowadzone na próbkach PVC umożliwiły także dokonanie pewnych odkryć dotyczących grubości warstwy zdegradowanej:

1. Głębokość, do której sięga warstwa zdegradowana, nie zależy od czasu ekspozycji.
2. Zewnętrzna warstwa ulegająca degradacji dzieli się na dwie strefy. Bezpośrednio przy powierzchni materiału obserwujemy ubytek masy molowej wywołany reakcjami rozpadu wiązań w polimerze. Natomiast poniżej znajduje się warstwa, która ulega odbarwieniu i procesom sieciowania. Zmiany powodowane są dyfuzją tlenu, który jest przede wszystkim odpowiedzialny za rozrywanie wiązań makrocząsteczki do powierzchni oraz działaniem promieniowania UV, wpływającego na proces sieciowania. Oczywiście zależy to od rodzaju polimerów (np. PP ulega degradacji, a PE sieciowaniu).
3. Im dłuższy czas ekspozycji, tym większy postęp utleniania materiału, ale centralna część tworzywa nie zostaje naruszona. Oprócz tego należy zauważyć, że jeśli powierzchnia polimeru nie jest symetryczna i pewna jej część jest bardziej eksponowana na działanie promieni UV, to sieciowanie jest bardziej intensywne.
4. Grubość materiału ma znaczący wpływ na głębokość degradacji. Na pewnej głębokości w próbce szybkość dyfuzji tlenu równa się szybkości zużycia tlenu i poniżej tej głębokości jest za mało tlenu, aby podtrzymać przebieg procesu utleniania.

Wartość TOL jest charakterystyczna dla danego materiału [82] i zależy od mechanizmu transportu tlenu w tworzywie. Grubość warstwy ulegającej utlenieniu (TOL) można wyrazić za pomocą następującej zależności:

$$\text{TOL} \approx \left(\frac{D}{k} \right)^{\frac{1}{2}}$$

gdzie: TOL – grubość warstwy ulegającej utlenieniu (*thickness of the oxidized layer*),

D – współczynnik dyfuzji tlenu,
 k – stała szybkości utleniania pierwszego rzędu.

Kolejnym czynnikiem mającym znaczenie dla głębokości degradacji polimeru jest wcześniej omówiona warstwowa budowa zewnętrznej części materiału ulegającej degradacji. Zabarwiona warstwa próbki znajduje się tuż przed nienaruszoną, wewnętrzną częścią polimeru oraz graniczy od zewnątrz z warstwą utlenioną. Ta barwna strefa ulegająca procesom sieciowania pełni bardzo ważną rolę. Przede wszystkim zmniejsza dyfuzję tlenu w głąb materiału, a poza tym kolorowa warstwa z reguły absorbuje ultrafiolet. Z tego powodu rdzeń polimeru nie jest ekspozowany ani na działanie tlenu, ani promieniowania UV i dzięki temu pozostaje niezmieniony.

Erozja powierzchni jest kolejnym czynnikiem decydującym o głębokości degradacji. Jednym z trudniejszych jest pytanie, czy proces erozji i usuwania zewnętrznej, utlenionej powierzchni oraz towarzyszące temu odkrywanie i ekspozowanie warstwy sieciowanej (co można uznać za powstawanie tzw. odnowionej powierzchni) pomaga zachować oryginalne cechy materiału, czy raczej materiał zaczyna ponownie podlegać degradacji i tracić swoje właściwości.

Badania prowadzone na ABS, tj. kopolimerem (akrylonitryl-butadien-styren), wykazują, że odporność materiału na działanie czynników zewnętrznych pozostaje na stałym poziomie przez pewien okres, po czym gwałtownie spada i osiąga plateau. Wynika to z faktu, że podczas pierwszej fazy fotodegradacji pod wpływem promieni UV powstają na powierzchni pęknięcia, które stopniowo, powoli zwiększają swoje rozmiary z upływem czasu ekspozycji. Gwałtowny spadek intensywności oddziaływania czynnika degradującego następuje, gdy spękania osiągają krytyczną długość i głębokość, tworząc kruchą powierzchnię. Osiągnięcie plateau następuje, ponieważ zdegradowana powierzchnia chroni materiał przed dalszym rozpadem.

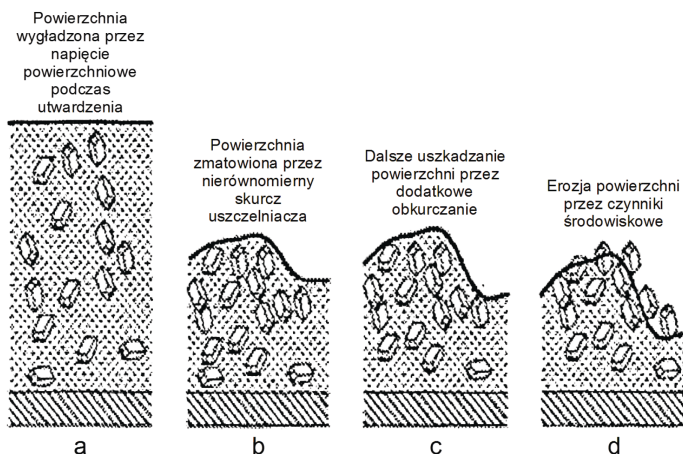
Analizy IR profili głębokości degradacji przeprowadzone na kilkunastu polimerach pokazały, że polimery zachowują się co najmniej na dwa różne sposoby podczas starzenia. Polimery, które mają wysoki współczynnik ekstynkcji, tworzą warstwę akumulacyjną na powierzchni. Warstwa ta utrudnia penetrację promieniowania UV do wnętrza materiału i dzięki temu spowalnia, a nawet zapobiega dalszej degradacji. Pozostałe polimery nie tworzą tej warstwy ochronnej i ich głębokość degradacji jest znacznie większa i zależy od czasu ekspozycji.

Kolejnym rodzajem zmian zachodzących w polimerach w wyniku starzenia są zmiany koloru oraz właściwości optycznych, które wynikają najczęściej z tworzenia kolorowej substancji przez fotowzbudzone rodniki. Żółknięcie materiałów zależy od długości fali absorbowanego promieniowania oraz chemicznej struktury tworzywa. Żółknięcie jest zawsze powiązane z tworzeniem produktów, które mają zdolność absorpcji światła niebieskiego. Dla przykładu, polimery aromatyczne, np. poliuretany, tworzą dodatkowe podwójne wiązanie sprzężone

z pierścieniem aromatycznym, co powoduje żółknięcie tworzywa. Z drugiej strony brak przebarwień lub odbarwień nie należy interpretować jako dowód, że polimer nie ulega degradacji. Istnieją bowiem polimery, np. polietylen, które nie zmieniają swej barwy pod wpływem starzenia, a mimo to ulegają gwałtownej degradacji pod wpływem czynników atmosferycznych, o ile nie zostaną wzbogacone o odpowiednie stabilizatory.

Istnieją także reakcje, które zmieniają właściwości optyczne polimerów w odwrotnym kierunku. Są to reakcje fotowysbielenia. Przykładem mogą być polimery winylowe, które żółkną w wyniku formowania sprzężonych wiązań podwójnych. Fotowysbielenie jest reakcją podstawienia wiązania podwójnego lub fotooksydacji tegoż wiązania. W obu przypadkach sekwencja podwójnych wiązań ulega skróceniu i intensywność koloru ulega zmniejszeniu.

Następnym procesem zachodzącym w wyniku starzenia polimerów jest utrata połysku powierzchni materiału. Przebieg tego procesu obrazuje rys. 12. Największy połysk obserwujemy zanim powierzchnia materiału zostanie zakłócona procesami wysychania. Następnie powierzchnia polimeru staje się niejednorodna z powodu kurczenia, które jest efektem parowania rozpuszczalnika (jeśli mamy do czynienia z polimerem zawierającym rozpuszczalnik) bądź procesu wygrzewania (w przypadku materiałów niezawierających rozpuszczalnika) – efektem końcowym w obu przypadkach jest utrata połysku. Zależy ona przede wszystkim od zawartości składników lotnych, kurczliwości polimeru, stężenia składników, które się kurczą (pigmenty i napelniacze nie kurczą się) oraz orientacji polimeru na powierzchni wypełniaczy i pigmentów.



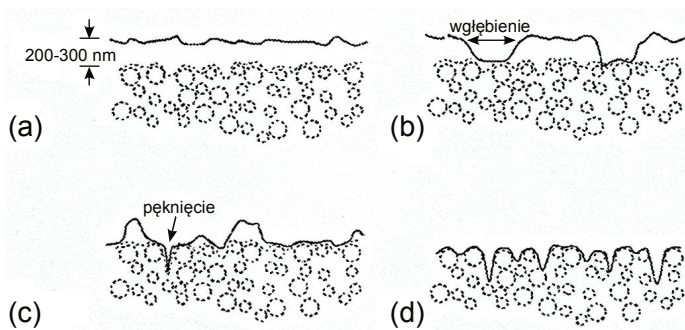
Rys. 5. Zmiany powierzchni zachodzące w różnych powodów, powodujące utratę połysku:

- (a) Mokra masa, błyszcząca ciecz w kilka sekund po naniesieniu,
- (b) Sztynniejąca masa, dobry połysk w kilka minut po naniesieniu,
- (c) Obkurczona masa, kilka miesięcy po naniesieniu, słaby połysk (starzenie powierzchni),
- (d) Zerodowana powierzchnia masy polimerowej po kilku latach starzenia. Zaawansowane procesy degradacji. Matowa powierzchnia, obecność mikropęknięć i uszkodzeń [105]

Stopniowe odparowanie pozostałego rozpuszczalnika lub innych lotnych składników z tworzywa uszkadza powierzchnię i zmniejsza jej połysk. Ponadto zmiany w strukturze krystalicznej lub orientacji polimeru mogą powodować zwiększenie szorstkości powierzchni i utraty połysku. Procesy te mogą zacząć się w trakcie przetwarzania polimeru, a następnie kontynuować w czasie magazynowania i użytkowania. Takie zmiany mogą zostać błędnie przypisane procesom starzenia polimeru, jeśli obserwacje są dokonane w pośpiechu i bez przeprowadzania odpowiednich analiz.

Starzenie polimerów także przyczynia się do zmniejszenia połysku powierzchni materiału. Rysunek poniżej przedstawia postępujące zmiany prowadzące do erozji tworzywa i zwiększenia szorstkości niezabezpieczonych powierzchni polimeru. Dodatkowo powstawanie pęknięć i osadzanie zanieczyszczeń również przyczynia się do zmniejszenia połysku. Drobin zanieczyszczeń pyłowych zostają wbudowane w matrycę polimeru i nie mogą być usunięte nawet poprzez energiczne mycie materiału (w rzeczywistości tworzywo zostaje uszkodzone z powodu zadrapań powstałych podczas szorowania).

Ważnym czynnikiem powodującym utratę połysku jest powstawanie pęknięć. W Australii przeprowadzono w warunkach naturalnych badania wytrzymałości na pękanie pewnych polimerów. Próbkę starzono w 13 lokalizacjach przez 4 lata. Uzyskane wyniki wskazywały, że nie ma żadnej korelacji pomiędzy odpornością na pękanie i powstawanie mikropęknięć a dziennymi zmianami temperatury i wilgotności, sumą opadów czy ubytkiem masy. Ilość i wielkość powstających pęknięć na powierzchni polimeru zależy przede wszystkim od energii promieniowania, przy czym więcej energii potrzeba, aby powstała sieć mikropęknięć „jak w suchym błocie” niż liniowe, rozproszone pęknięcia. Proces ten najczęściej zależy od obecności ozonu i jest charakterystyczny dla procesu starzenia [105], [106].



Rys. 6. Degradacja PP ekspozowanego w warunkach naturalnych w klimacie tropikalnym. Oryginalna struktura zewnętrzna (a) Warstwa grubości 200-300 nm została uszkodzona w czasie przetwarzania polimeru i stała się wrażliwa na degradację.

(b) Erozja powierzchni jako pierwszy etap starzenia. (c) Małe pęknięcia (crack).

(d) całkowite usunięcie oryginalnej powierzchni i dalsze powstawanie mikropęknięć [106]

Badania pokazują, że istnieje zależność między zmianami powierzchni i zmianami koloru. Dla przykładu, zmiany koloru niektórych polimerów inżynierskich, eksponowanych w różnych warunkach środowiskowych, korelują ze zmianami połysku. To wskazuje, że zmiany chemiczne prowadzą do zmian powierzchni.

Absorpcja oraz desorpcja wilgoci, zmiany temperatur, gwałtowne oziębianie i ogrzewanie polimeru powodują zwiększanie szorstkości materiału i utratę połysku. Stąd konieczność wyjątkowej dbałości o to, aby procesy starzenia w warunkach naturalnych i sztucznych (w urządzeniach laboratoryjnych) były jak najbardziej zbliżone. W przeciwnym wypadku niemożliwe będzie porównanie przebiegających procesów i wyciągnięcie właściwych wniosków.

Odporność tworzyw na starzenie

Odporność tworzyw na działanie niekorzystnych zjawisk powodujących starzenie jest zróżnicowana i zależy od wielu czynników, przede wszystkim od temperatury i czasu. Aby scharakteryzować zmiany właściwości tworzywa zachodzące w wyniku starzenia, stosuje się najczęściej dwa algorytmy.

Pierwszy z nich doświadczalnie określa stopień intensywności oraz kinetykę zmian badanej właściwości, a następnie wyznacza równanie opisujące np. szybkość starzenia. Równanie takie pozwala na obliczenie w dowolnej chwili bieżącej wartości badanej wielkości (w przybliżeniu określonym dokładnością aproksymacji).

Drugi z algorytmów wyznacza krytyczny czas starzenia, tj. czas, po upływie którego następuje skokowa zmiana badanej właściwości o pewną ustaloną wartość. Na przykład przyjmuje się, że miarą odporności na starzenie jest czas, po upływie którego następuje utrata 50% określonych właściwości fizykochemicznych na skutek działania w ustalonych warunkach określonego czynnika, będącego źródłem starzenia. Osiągnięcie krytycznego czasu starzenia oznacza najczęściej zakończenie użytkowania materiału.

Intensywność starzenia można również scharakteryzować, podając wartość wskaźników porównawczych, do których należą: szybkość procesu starzenia, okres jego indukcji oraz dopuszczalny czas przechowywania tworzywa lub wyrobu. Szybkość starzenia jest określana zmianą badanej właściwości tworzywa w jednostce czasu. Okres indukcji to czas upływający od momentu zadziałania na tworzywo czynników zewnętrznych, będących źródłem procesu starzenia, do chwili wystąpienia skokowej zmiany badanej właściwości. Dopuszczalny czas przechowywania stanowi okres, w ciągu którego przechowywane tworzywo zachowuje wymagane właściwości w stopniu zapewniającym jego przydatność do przetwórstwa lub użytkowania [107÷115].

Dodatki stabilizujące do polimerów

Dodatki do polimerów, zwane także środkami pomocniczymi lub modyfikatorami tworzyw sztucznych, to związki chemiczne dodawane do polimerów w procesie przetwarzania w celu zmiany właściwości fizycznych końcowego produktu. Potencjalnie mogą mieć one wpływ na sumaryczny mechanizm degradacji masy polimerowej. Dodatki te można podzielić na dwie grupy:

- powodujące modyfikację właściwości fizycznych (plastyfikatory, środki smarujące, obniżające adhezję, napelniacze proszkowe i włókniste, barwniki, środki rozjaśniające, antystatki i inne),
- powodujące ochronę polimeru przed starzeniem i degradacją (stabilizatory cieplne, antyutleniacze, stabilizatory świetlne, środki opóźniające palenie, środki grzybobójcze).

Zostaną omówione tylko środki stabilizujące polimery chroniące je przed starzeniem i degradacją. Stabilizatory cieplne są stosowane do polimerów, które w warunkach przetwarzania są mało odporne na działanie temperatury. Wśród stabilizatorów cieplnych wyróżnia się dwie grupy związków:

- stabilizatory metaliczne, do których należą kwasy organiczne lub nieorganiczne oraz ich sole z następującymi metalami: Pb, Cd, Sr, Ba, Zn, Mg, Li, Ca, Na, bądź mieszaniny tych związków,
- stabilizatory organiczne, do których zalicza się związki epoksydowe, czynniki chylatowe (fosforoorganiczne) α -fenylindole, pochodne mocznika.

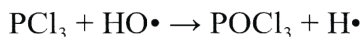
Środki opóźniające palenie (tzw. opóźniacze palenia lub antypireny) to związki inhibitujące proces zapalenia się oraz wpływające na spowolnienie reakcji pirolizy lub utleniania się polimerów podczas kontaktu z płomieniem. Działanie antypirenów polega na tłumieniu płomieni oraz dezaktywacji rodników powstałych podczas palenia się tworzywa. Tłumienie płomieni jest na ogół spowodowane rozkładem substancji z wydzieleniem się dużych ilości niepalnych substancji gazowych. Gazowe produkty rozkładu odcinają dopływ powietrza do powierzchni polimeru i wywołują efekt samogaśnięcia tworzywa. W zależności od rodzaju polimeru można wyróżnić dwie grupy środków opóźniających palenie:

- Reaktywne związki trwale związane z polimerem podczas syntezy lub sieciowania. Ten typ antypirenów jest stosowany przede wszystkim w stosunku do poliestrów, poliuretanów i epoksydów. Do tej grupy zaliczamy: tetrabromodieny, pentabromofenol, heksabromoftalan, poliole zawierające fosfor lub halogenki.
- Nieaktywne związki, które nie reagują z polimerem i są dodawane w procesie przetwarzania. Ten typ opóźniaczy jest stosowany głównie do termoplastów.

Jako środki opóźniające palenie stosuje się na ogół cztery rodzaje związków:

1. Związki fosforoorganiczne są z reguły bardzo skuteczne. W czasie palenia wytwarzają stabilną formę kwasu poli(*meta*-fosforowego), która tworząc warstwę izolacyjną na powierzchni polimeru, odcina dopływ tlenu i chroni

przed płomieniami. Z kolei związki halogenofosforowe podczas palenia wydzielają trójtlenek fosforu (POCl_3), który jest dobrym dezaktywatorem rodników



2. Związki zawierające halogen mają zmienne działanie. Skuteczność ich zmniejsza się w szeregu: $\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$. Związki halogenoorganiczne są bardzo skutecznymi dezaktywatorami rodników, przez co znacząco spowalniają proces palenia. Poniższe reakcje są szybsze niż reakcje tworzenia rodników



3. Związki zawierające antymon (najczęściej stosuje się trójtlenek antymonu). Ich działanie jest skuteczniejsze, jeśli stosuje się je w mieszaninach ze związkami halogenoorganicznymi, np. Sb_2O_3 z pentanobromotoluenem lub chloroparafina.
4. Związki zawierające bor. Uwodnione borany (np. hydrat pentaboranu amonu) pod wpływem podwyższonej temperatury rozkładają się i uwalniają duże ilości wody, a niekiedy także amoniaku, zaś tworzący się tlenek boru B_2O_3 w postaci szklistej skutecznie tłumi płomień. Związki boru są głównie stosowane do polimerów technicznych:



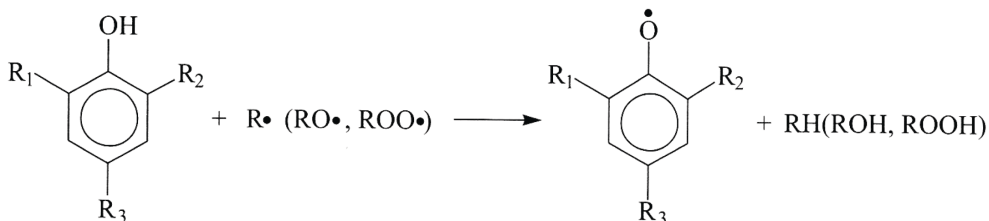
Oprócz ww. istnieje jeszcze kilka innych metod zwiększania odporności polimerów na palenie. Są to m.in.:

- używanie niepalnych wypełniaczy mineralnych (np. ziemi okrzemkowej), które powodują „rozcieńczenie” polimeru podatnego na palenie,
- zmniejszenie zawartości łatwopalnych śladowych ilości monomerów, których wydzielanie powiększa strefę palenia,
- stosowanie związków zdolnych do reakcji endotermicznych, które powodują zmniejszenie ilości ciepła w strefie spalania,
- modyfikowanie powierzchni polimerów związkami chlorowcowymi.

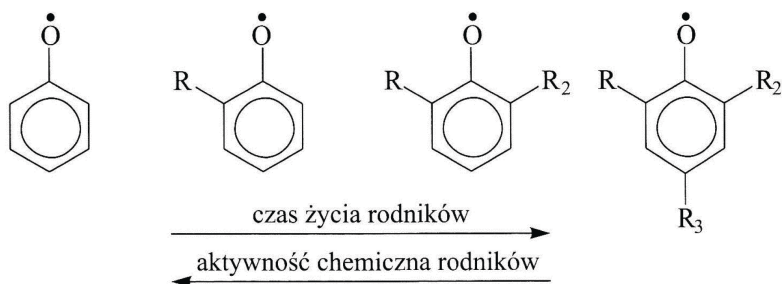
Antyutleniacze (inaczej przeciwutleniacze lub antyoksydanty) to związki chemiczne, które reagują z rodnikami nadtlenkowymi lub wodoronadtlenkowymi powstającymi w wyniku utleniania polimerów, co chroni tworzywo przed degradacją. Do antyoksydantów należą: fenole, aminy aromatyczne, merkaptany, organiczne związki siarki i fosforu, sadza i inne. Szczególną kategorię stanowią aminy z zawadą przestrzenną (HALS).

Dla przykładu przedstawiono poniżej dwa schematy działania przeciwutleniaczy.

1. Fenole to tzw. „zmiatacze wolnych rodników”. Rodniki tlenkowe ($\text{RO}\bullet$) i nadtlenkowe ($\text{ROO}\bullet$) odrywają atom wodoru od grupy hydroksylowej fenolu i powstaje wolny rodnik fenoksylowy:

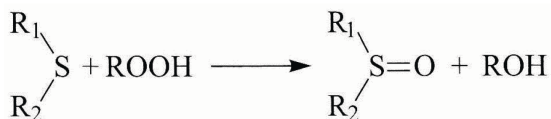


Zależności czasu życia od aktywności rodników przedstawia poniższy szereg:



Czas życia rodników fenoksylowych zależy od ilości i rodzaju podstawników i może wynosić nawet do 400 godzin. Również aktywność fenoksylowych rodników zmienia się wraz z ilością podstawników.

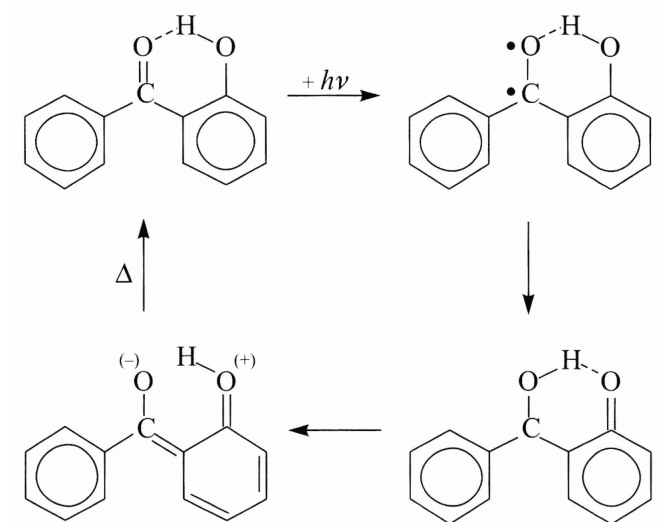
2. Organiczne związki siarki, takie jak siarczki ($\text{R}_1\text{R}_2\text{S}$) i tiole (RSH), rozkładają grupy wodoronadtlenkowe według schematu:



Stabilizatory świetlne (inaczej zwane fotostabilizatorami) to związki, które zmniejszają szkodliwy wpływ światła na polimery i tworzywa sztuczne. Ze względu na mechanizm działania fotostabilizatory dzieli się na:

- Stabilizatory ekranujące, które działają jak filtr, tzn. ograniczają penetrację promieniowania UV/Vis do głębszych warstw materiału. Zaliczają się do nich: ZnO , TiO_2 , MgO , sadza)
- Absorbery promieniowania, które pochłaniają energię promieniowania UV i jednocześnie emitują energię promieniowania o zwiększonej długości fali. Światło może być odbite od powierzchni polimeru bądź częściowo rozpro-

szone w masie. Dezaktywacja zaabsorbowanej energii zachodzi według następującego mechanizmu:



Metody badania procesów starzenia oraz prognozowania zmian właściwości tworzyw polimerowych

Badanie procesu starzenia i mechanizmów rządzących tym zjawiskiem oraz możliwość przewidywania zmian właściwości tworzyw ma bardzo duże znaczenie z punktu widzenia przetwarzalności tych materiałów, jak i bezpiecznego użytkowania wykonanych z nich wytworów. Z jednej strony wymagane jest, aby tworzywa konstrukcyjne możliwie jak najdłużej zachowywały określony przedział wartości właściwości użytkowych (przede wszystkim wytrzymałościowych), niezależnie od środowiska i warunków, w jakich są użytkowane. Z drugiej strony, zgodnie z tendencjami ekologicznymi, produkty wykonane z tworzyw polimerowych powinny cechować dobrą podatność na utylizowanie. Procesy starzeniowe występujące w warunkach użytkowania powinny być uwzględniane przy wyborze odpowiedniego rodzaju tworzywa, właściwego kształtu wyrobu oraz dostosowywaniu metody przetwarzania, tak aby zapewnić bezpieczne użytkowanie uzyskanego wytworu w określonych warunkach w zadanym okresie.

Metodyka badania odporności tworzyw na starzenie sprowadza się do dwóch podstawowych zagadnień: określenia grupy badanych właściwości, mających stanowić kryterium oceny odporności oraz ustalenia warunków pomiarów, czyli zespołu czynników i intensywności ich oddziaływania na badane próbki. W analizie omawianego procesu stosuje się najczęściej dwie metody, w których wyznacza się bądź krzywą trwałości, bądź degradacji tworzywa.

Za wygodniejszą uważa się pierwszą z wymienionych metod, polegającą na przyjęciu dopuszczalnej zmiany badanej właściwości i określeniu przedziału czasowego, po którym ta zmiana nastąpi.

Zmiany właściwości tworzyw w procesie starzenia analizuje się, prowadząc badania w warunkach naturalnych, sztucznych, bądź też początkowo w naturalnych, potem zaś w sztucznych (w celu skrócenia czasu badań). Analiza zmian zachodzących w procesie starzenia sztucznego, zwanego niekiedy przyspieszonym, nie daje rzeczywistego obrazu przebiegu zjawisk i może być obciążona istotnymi błędami. Dlatego w celu uzyskania całościowego obrazu zjawiska zachodzących w tworzywie, wskazane jest równoległe prowadzenie badań porównawczych w warunkach starzenia naturalnego.

Niezależnie od wybranej metody, po upływie określonego czasu porównuje się wybrane właściwości próbek badanego tworzywa niepoddanego starzeniu i starzonego. Badania w warunkach naturalnych wykonuje się na ogół w ciągu kilku, rzadziej kilkunastu lat. Przyjmuje się, że ich minimalny okres w tych warunkach wynosi 5 lat. Natomiast badania w warunkach sztucznych zazwyczaj trwają od kilku tygodni do kilku miesięcy.

Prognozowanie to proces przewidywania i oceny zmian, jakie mogą nastąpić w badanym obiekcie. Opiera się ono na studiach teoretycznych, rozważaniach analitycznych, przesłankach logicznych oraz doświadczeniach. Wykorzystuje się przy tym odpowiednie metody ilościowe, zwłaszcza o charakterze matematycznym, w tym statystycznym. Dokładność przygotowanej prognozy zależy przede wszystkim od dwóch czynników: rozległości horyzontu czasowego prognozy oraz okresu zastosowanego do oszacowania modelu prognostycznego. Prognoza jest tym dokładniejsza, a tym samym uznawana za pewniejszą, im krótszy jest pierwszy z tych czynników, a wydłużeniu ulega drugi. Powyższa zależność uzasadnia przyjęcie metody badania zmian właściwości tworzyw w warunkach naturalnych.

Niezależnie od przyjętej metody badań, czas prowadzenia pomiarów jest na ogół znacznie krótszy od założonego czasu użytkowania wytworów z tworzywa. Otrzymane wyniki badań starzeniowych stanowią podstawę dalszej analizy opartej na wybranych metodach matematycznych, pozwalających na adekwatny opis zachodzących zjawisk. Wykorzystanie wybranych metod prognozowania pozwala na symulacyjne określenie stopnia zmian badanych właściwości wytworu zachodzących w czasie dłuższym od założonego okresu badań.

Najczęściej prognozowane są zmiany podstawowych właściwości mechanicznych, np. wytrzymałość na rozciąganie. Prowadzi się również obserwacje zmian struktury tworzyw z punktu widzenia zjawisk chemicznych i fizycznych zachodzących w wyniku starzenia.

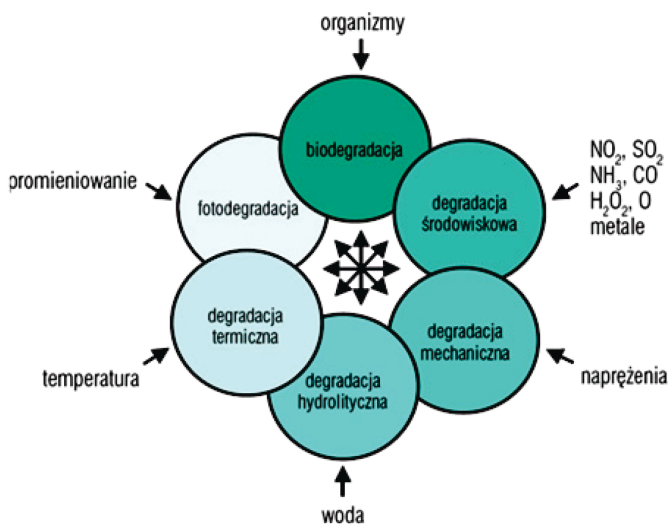
Do najważniejszych metod matematycznych, stanowiących podstawę prognozowania zmian właściwości materiałów należą: równanie Arrheniusa, analiza rozkładu zmiennej losowej, analiza regresji, szeregi czasowe. Są to

modele matematyczne wywodzące się z badań nad zjawiskiem zmęczenia materiałów, takich jak metale i ich stopy. W przypadku tworzyw sztucznych próby stosowania dość złożonych zależności modeli matematycznych nie znalazły dotąd praktycznego zastosowania.

Biodeterioracja polimerów i jej znaczenie dla badań nad starzeniem polimerowych mas uszczelniających

Biodeterioracja to termin określający wszystkie negatywne działania organizmów żywych (roślin, zwierząt i drobnoustrojów) powodujące niszczenie materiałów i utratę ich pierwotnych właściwości

Biodegradacja polimerów to procesy starzenia pod wpływem makro- i mikroorganizmów. Wpływ na biodegradację polimeru mają różne czynniki. Może ona następować w wyniku procesów mechanicznych wynikających z aktywności owadów i gryzoni, dla których polimer nie jest źródłem pożywienia. Rozdrobnienie prowadzi do rozerwania łańcucha polimeru na krótkie fragmenty, zmniejszając jego masę cząsteczkową i liczbę rozgałęzień, przez co staje się on dostępniejszy dla ataku mikroorganizmów. Właściwy proces biodegradacyjny przebiega w wyniku kolonizacji powierzchni polimeru przez grzyby mikroskopowe i bakterie. W sprzyjających dla ich rozwoju warunkach, w obecności tlenu, wilgoci, mikroelementów w odpowiedniej temperaturze i pH, mikroorganizmy wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy inicjujące proces depolimeryzacji. Mogą to być egzoenzymy, odcinające pojedyncze mery od końca łańcucha lub endoenzymy tworzące wiele oligomerów, powodując rozpad określonych wiązań wewnątrz łańcucha.



Rys. 7. Czynniki wpływające na degradację polimerów [116]

Polimery ze względu na podatność na biodegradację dzielimy na trzy klasy odpowiadające kolejnym stopniom rozwoju tych materiałów: polimery naturalne, na przykład polisacharydy, białka oraz lipidy; polimery syntetyczne biodegradowalne i polimery najnowszej generacji, powstałe w procesach biotechnologicznych, w których wykorzystano naturalne procesy syntezy polimerów, takie jak synteza kwasu polihydroksymasłowego (PHB). W czasie długotrwałego użytkowania materiałów polimerowych następuje stopniowa utrata pierwotnych właściwości fizykochemicznych tych związków. Pod wpływem takich czynników, jak ciepło, woda, promieniowanie słoneczne, siły naprężenia, tlenki siarki, tlenki azotu, tlen, metale, mikroorganizmy, w polimerach zachodzą nieodwracalne zmiany strukturalne, które powodują zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego lub zmianę składu chemicznego. Zmiany strukturalne mogą być wynikiem przemian chemicznych lub fizycznych dokonujących się w trakcie przetwórstwa, magazynowania oraz eksploatacji tworzyw. Procesy te nazywane są starzeniem tworzyw sztucznych. W celu przedłużenia czasu użytkowania polimerów modyfikuje się je różnymi metodami fizycznymi i chemicznymi [117÷126].

Pod pojęciem biodeterioracji danego materiału rozumiemy zachodzenie procesów:

- mechanicznego (fizycznego), w którym materiał ulega uszkodzeniu w wyniku bezpośredniego działania organizmu; przykładem są uszkodzenia instalacji podziemnych przez korzenie drzew lub przewodów elektrycznych przez gryzonie,
- biodegradacji, czyli chemicznej asymilacyjnej biodeterioracji – mamy z nią do czynienia, kiedy dany materiał może być wykorzystany jako źródło węgla, jak np. celuloza, skrobia, białko czy tłuszcze; jest to najczęściej spotykana forma biodeterioracji,
- polegającego na uszkodzaniu materiału przez metabolity drobnoustrojów, które choć nie przyswajają danego materiału, to jednak rozwijają się na nim stymulowane materią organiczną znajdującą się na jego powierzchni – jest to proces chemicznej dysymilacyjnej biodeterioracji, przykładem którego może być korozja szkła, betonu czy stali lub zatrucie ziarna przez mikotoksyny,
- powodującego obrastanie powierzchni danego materiału przez żywe organizmy (tzw. *biofouling*) – dochodzi do tego, gdy sama obecność organizmu lub jego wydzieliny stają się niepożądane dla materiału i jego właściwości; przykładem może być obrastanie kadłubów statków przez organizmy morskie.

Ochrona przed biodeterioracją jest konieczna w każdej dziedzinie życia i w bardzo szerokim zakresie, ponieważ drobnoustroje występują we wszystkich środowiskach naturalnych i posiadają niezwykłą zdolność przystosowania się do warunków otoczenia [127÷140].

Można wyróżnić dwie grupy objawów biologicznego rozkładu materiałów: objawy morfologiczne i objawy zmian własności. Do grupy objawów morfologicznych zalicza się:

- przebarwienia i powierzchniowy wzrost bakterii, grzybów i glonów na danym materiale, np. papierze, bawełnie, PCW i innych tworzywach sztucznych, powłokach malarskich, betonie, cegle i płytkach ceramicznych
- wżery – np. wżerowa korozja blach okrętowych związana z rozwojem bakterii redukujących siarczany
- ubytki – spowodowane np. przez gryzonie lub mole
- kruchość – np. tworzyw sztucznych lub powłok malarskich
- zniekształcenia – np. złuszczenie się powłok malarskich spowodowane przez grzyby
- rozkład struktury – np. rozłożenie emulsji olejowo-wodnej przez bakterie
- fibrylizacja – czyli utrata spójności materiałów włóknistych, np. wełny czy bawełny po zadziałaniu drobnoustrojów.

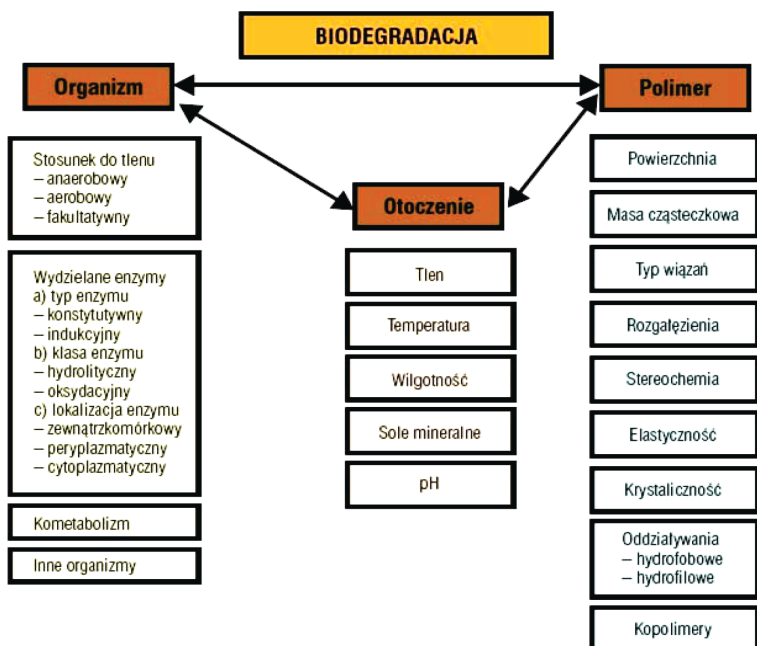
Do objawów zmian własności zalicza się:

- zmiany właściwości fizycznych – np. zwiększone pochłanianie wody,
- zmiany właściwości mechanicznych materiałów, np. spadek wytrzymałości wytworów papierniczych, bawełny, tworzyw sztucznych lub drewna wskutek działania drobnoustrojów,
- zmiany właściwości elektrycznych, np. spadek oporu właściwego materiałów elektroizolacyjnych pod wpływem drobnoustrojów,
- zmiany właściwości optycznych, np. opalescencja szkła wywołana wżerami grzybów na powierzchni szkła,
- zmiany właściwości chemicznych, np. rozkład plastyfikatora w tworzywie sztucznym lub składnika farby przez drobnoustroje,
- zmiany właściwości organoleptycznych, np. odrażający zapach rozkładającego się materiału.

Skutki trwającej biodeterioracji i czas ich ujawnienia się zależą od organizmu i materiału, a także od warunków, w jakich znajduje się materiał i sposobu, w jaki jest użytkowany.

W przebiegu procesu rozkładu materiału przez organizmy żywe należy wyróżnić następujące fazy:

1. zakażenie (infekcja) – okres kiełkowania drobnoustroju aż do zawiązania trwałego kontaktu z materiałem,
2. wylęganie (inkubacja) – okres od końca infekcji do wystąpienia pierwszych objawów rozkładu materiału,
3. rozkład – okres od wystąpienia pierwszych objawów do całkowitego rozkładu materiału.



Rys. 8. Czynniki wpływające na biodegradację materii [116]

Rozprzestrzenianie się organizmu niszczącego materiał jest zależne od środowiska zewnętrznego. Rozpatrując ekspansję organizmów decydujących o rozkładzie materiałów, należy wziąć pod uwagę źródła infekcji, sposoby przenoszenia się organizmów oraz zasięg geograficzny i rozprzestrzenianie się procesów rozkładu z materiału na materiał [141÷144].

Najbardziej powszechną przyczyną biologicznego rozkładu materiałów technicznych jest porażenie tych materiałów przez grzyby strzępkowe. Są one wymieniane przez wielu autorów jako czynnik najczęściej identyfikowany z różnych materiałów, które uległy zniszczeniu w wyniku rozwoju mikroorganizmów. Grzyby strzępkowe występują w różnych środowiskach. Należą do organizmów chemoorganotroficznych, dla których źródłem węgla są związki organiczne, a ponadto wykazują szczególną zdolność przystosowania się do warunków bytowania. Mogą rozwijać się w szerokim zakresie temperatur od -10 do 60°C, jak również wartości pH od 1 do 12, chociaż optimum tych parametrów jest na poziomie 20÷30°C i pH 5÷6. Cechuje je również duża tolerancja w stosunku do wilgotności podłoża, mogą rozwijać się przy aktywności wody nawet poniżej 0,6. Optymalna wilgotność względna powietrza aktywująca rozwój grzybni wynosi ponad 70%, ale tolerują znacznie niższą, tj. 60%, np. przy równoczesnej słabej wentylacji pomieszczenia. Jednakże ze wszystkich posiadanych przez te mikroorganizmy cech najważniejszą, decydującą o możliwości rozwoju na różnych podłożach jest sekrecja do środowiska enzymów hydrolitycznych

(amylazy, celulazy, proteazy, lipazy) oraz oligotroficzny charakter, czyli małe wymagania pokarmowe, które zapewniają zapoczątkowanie rozwoju grzybni przy śladowych ilościach materii organicznej [145÷152].

Wyniki wieloletnich badań prowadzonych w Polsce wskazują, że do najczęściej wykrywanych grzybów strzępkowych w środowisku mieszkalnym (na tapetach, płytach kartonowo-gipsowych i powłokach malarskich) należą: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium expansum*, *Cladosporium herbarum*, *Alternaria alternata*, *Stachybotrys atra*, *Trichoderma viride* i inne.

Podstawowym powodem rozwoju grzybów w budownictwie mieszkalnym i użyteczności publicznej jest brak odpowiedniej profilaktyki budowlanej – projektowej i wykonawczej. Zagrzybienie pomieszczeń następuje w wyniku zawilgocenia budynków, co z kolei jest wywołane:

1. wykraplaniem pary wodnej na chłodnych powierzchniach przegród
2. pionowym podsiąkaniem wilgoci w budynkach stojących na mokrym podłożu, w pobliżu cieków wodnych, niewyposażonych w odpowiednie bariery przeciwwilgociowe i o ścianach zbudowanych z materiałów wykazujących obecność kapilar
3. poziomym wnikaniem wilgoci gromadzącej się na ścianach zewnętrznych budynku z powodu braku izolacji w ścianach

Poza tym, w przypadku nowych obiektów budowlanych, oddanych do użytku w ostatnich latach, częstym błędem technologicznym prowadzącym do porażenia budynku przez grzyby jest niedostosowanie instalacji wentylacyjno-klimatyzacyjnej do szczelności oknem z tworzyw sztucznych lub złe wykonanie ocieplenia.

Proces niszczenia substancji mieszkaniowej na skutek rozwoju grzybów strzępkowych aktywowany jest przede wszystkim zbyt krótkim odstępem czasu między stanem surowym budynku a oddaniem go do zasiedlenia przez mieszkańców, ale także niewłaściwym sposobem użytkowania. Grzyby w postaci wykwitów pojawiają się na przegrodach budowlanych przy długo trwającej wilgotności względnej powietrza na poziomie 60% przy równoczesnej ograniczonej wymianie powietrza. Materią organiczną inicjującą rozwój grzybów jest gromadzący się kurz oraz zabrudzenia, które często wnoszone są wraz z materiałami budowlanymi.

W krajach rozwiniętych daje się zauważyć tendencję do spędzania przez ludzi dużej ilości czasu w pomieszczeniach zamkniętych. Uważa się, że jakość powietrza w przestrzeniach zamkniętych ma znaczny wpływ na ludzkie zdrowie. Zmiana stylu życia wraz z rewolucją techniczną spowodowały powstanie nowych zagrożeń zdrowotnych, związanych z długotrwałym przebywaniem wewnątrz nowych budynków. Konstrukcje, które mają szkodliwy wpływ na zdrowie ludzkie, określa się jako „chore budynki”, a zaburzenia zdrowotne

powstałe w wyniku przebywania w takich budynkach – „zespołem chorego budynku”. Pojęcie to zostało wprowadzone w 1982 r. przez WHO (Światową Organizację Zdrowia) i obejmuje zespół takich objawów jak: złe samopoczucie, stany zmęczenia, alergiczne nieżyty nosa, gardła, stany zapalne skóry. Obiekt można uznać za „chory” jeżeli 70% użytkowników skarży się, że ich zły stan zdrowia wynika z przebywania w tym obiekcie.

Największym zagrożeniem dla zdrowia ludzi są mykotoksyny, czyli toksyczne metabolity wtórne wytwarzane przez niektóre gatunki grzybów strzępkowych rosnących na wilgotnych materiałach budowlanych. Potencjalnie niebezpieczne metabolity produkowane przez pleśnie w warunkach mieszkalnych to przede wszystkim: białka alergiczne, β -(1,3)-D-glukan – składnik ścian grzybów pleśniowych wywołujący reakcje zapalne, związki lotne (MVOCs) uwalniane przez grzyby podczas wzrostu. Reakcje alergiczne wywołują także enzymy grzybów pleśniowych, np. α -amylaza czy fosfataza wprowadzane do organizmu drogą pokarmową. Z przeprowadzonej dotąd analizy wynika, że w materiałach technicznych występuje ok. 22 rodzajów, a w powietrzu wewnętrznym różnych budynków ok. 18 rodzajów grzybów toksynotwórczych. Powyższa statystyka może być jednak nieco myląca, gdyż ocenia się, że istnieje około 350 gatunków grzybów, w większości anamorficznym (czyli rozmnażających się bezpłciowo), które w sumie wytwarzają 400 mykotoksyn.

Należy podkreślić, że syntetyzowanie mykotoksyn przez grzyby jest procesem bardzo złożonym – wiele z 350 gatunków grzybów wytwarza dwie do sześciu mykotoksyn, które działają synergicznie, czyli wzmacniają swoje toksykologiczne oddziaływanie, np. *Aspergillus flavus* tworzy aflatoksynę B₁, aflatoksynę B₂, kwas cyklopiazonowy, kwas kojowy i kwas β -nitropropionowy.

Toksyny wytwarzane przez grzyby pleśniowe produkowane są przez grzybnie i magazynowane w podłożu oraz w konidiach. Podstawowe właściwości wielu mykotoksyn to:

- mutagenność – powodowanie mutacji materiału genetycznego
- teratogenność – zdolności do zaburzenia rozwoju płodu
- kancerogenność – przyczynianie się do rozwoju choroby nowotworowej
- dermatotoksyczność – zdolność do uszkodzania skóry, włosów i/lub paznokci
- hepatotoksyczność – zdolności do zaburzenia funkcjonowania lub uszkodzania komórek wątroby lub całego tego narządu
- nefrotoksyczność – zdolności do zaburzenia funkcjonowania lub uszkodzania nerek
- neurotoksyczność – zdolności do zaburzenia funkcjonowania lub uszkodzania układu nerwowego

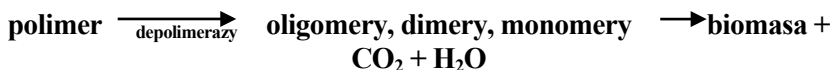
W organizmie hamują one syntezę białek, zaburzają aktywność enzymów, zmniejszają krzepliwość krwi, osłabiają naturalną odporność antynowotworową oraz powodują ciągłe uczucie zmęczenia.

Mykotoksyny dostają się do organizmu człowieka drogą pokarmową lub inhalacyjną wraz z konidiami. Ta ostatnia możliwość jest najbardziej niebezpieczna, ponieważ toksyna może działać na makrofagi w tkankach płucnych niszcząc je i czyniąc ten organ podatnym na inwazję innych czynników chorobotwórczych. Mykotoksyny nie mają właściwości antygenowych, nie wzbudzają więc reakcji obronnej systemu immunologicznego.

W warunkach środowiska mieszkaniowego, na przegrodach budowlanych grzyby pleśniowe nie zawsze znajdują odpowiednie podłoże do syntezy mykotoksyn. Przyczyną tego zjawiska może być niewłaściwa proporcja między zawartością źródła węgla i azotu. Możliwe jest również antagonistyczne oddziaływanie pomiędzy poszczególnymi gatunkami występującymi na przegrodach budowlanych. Należy zauważyć, że wyniki badań stopnia skażenia grzybami pleśniowymi budynków mieszkalnych wykazały, że najczęściej spotykane na ścianach i w powietrzu rodzaje pleśni należą do klasy BSL-1, a więc nie są one chorobotwórcze, ale mogą być szkodliwe do organizmu człowieka przy osłabionym systemie immunologicznym.

Rozkład biologiczny polimerów

Rozkład biologiczny polimerów zachodzi pod wpływem działania drobnoustrojów, które odżywiając się, pobierają pokarm z podłoża, na którym żyją. Ze względu na biologię, pokarm w postaci związków wielkocząsteczkowych nie może być przez nie wykorzystany i dlatego związki te muszą być rozłożone na drobnocząsteczkowe. Procesy rozkładu przebiegają przy udziale enzymów zewnątrzkomórkowych, które są wydzielane do podłoża, gdzie następuje biochemiczny rozkład substancji. Różne grupy enzymów przeprowadzają specyficzne reakcje biochemiczne, których przykładami są biologiczna oksydacja i biologiczna hydroliza. Oprócz reakcji enzymatycznych i procesów redoks działanie drobnoustrojów, w szczególności grzybów strzępkowych, prowadzi do mechanicznej biodeterioracji poprzez wzrost grzybni i penetrację w materiale będącym podłożem dla tych organizmów. Polimery mogą ulegać rozkładowi biologicznemu w warunkach tlenowych i wówczas proces przebiega wg schematu:



Należy jednak dodać, że całkowitej mineralizacji, z wydzieleniem wody, dwutlenku węgla, innych naturalnie występujących gazów oraz związków nieorganicznych ulegają w szybkim czasie tylko nieliczne naturalne związki organiczne. Rozkład polimerowych tworzyw sztucznych, np. materiałów budowlanych następuje raczej wg I etapu ww. schematu, czyli z utworzeniem związków małowcząsteczkowych.

Istnieje szereg czynników, które znacząco wpływają na szybkość procesu mikrobiologicznego rozkładu tworzyw sztucznych:

- Polimery heterołańcuchowe są bardziej podatne na działanie drobnoustrojów niż polimery zawierające wyłącznie wiązania C-C.
- Polimery o rozgałęzionych łańcuchach są z reguły odporniejsze na wpływ drobnoustrojów.

Stopień mikrobiologicznego rozkładu polimeru zależy od:

- rodzaju występujących grup funkcyjnych: estrowe > eterowe > amidowe > uretanowe,
- masy cząsteczkowej (im niższa, tym wyższy stopień rozkładu),
- budowy morfologicznej (łatwiej ulegają rozkładowi polimery o budowie amorficznej niż krystalicznej),
- twardości (polimery miękkie ulegają szybciej rozkładowi),
- hydrofobowości (polimery hydrofobowe trudniej ulegają rozkładowi niż hydrofilowe).

Podatność polimerów na mikrobiologiczny rozkład można zwiększyć przez:

- wprowadzenie dodatkowych wiązań wrażliwych na hydrolityczny lub fotochemiczny rozkład (estry, ketony),
- dodatek substancji biorozkładalnych (np. skrobi),
- dodatek substancji inicjujących procesy utleniające.

Rozkład mikrobiologiczny tworzyw sztucznych rozpoczyna się zazwyczaj po powstaniu grup karbonylowych, które są tworzone w wyniku procesów chemicznych i fotochemicznych. Początkowymi produktami biodegradacji są kombinacje kwasów o niskim ciężarze cząsteczkowym, tzn. masłowego, walerianowego, heksanowego i heptanowego oraz alkoholi (n-propanolu, butanolu, 1-pentanolu itd.). Degradacja mikrobiologiczna polimeru zależy od wielkości pola powierzchni, morfologii, ciężaru cząsteczkowego i składu chemicznego. Wykazano, że istnieje synergiczne działanie między fotodegradacją i biodegradacją – pierwsza powoduje zmianę ciężaru cząsteczkowego i powstanie reaktywnych grup karbonylowych, co ułatwia atak drobnoustrojów.

Ważnym aspektem w procesie biodegradacji jest tworzenie biofilmu, czyli błony biologicznej na powierzchni materiału. Mikroorganizmy osiadające na dostępnej powierzchni materiału tworzą mikrokolonie, a następnie błony biologiczne, w których drobnoustroje przylegają wzajemnie do siebie i/lub do podłoża oraz są otulone egzopolisacharydami. Takie mikrobiologiczne populacje, przytwierdzone do podłoża, mają wiele korzyści z takiego stanu rzeczy w stosunku do drobnoustrojów wolno zawieszonych w ośrodku, m.in.:

- ułatwiony dostęp do pożywienia,
- zwiększenie wydzielania pozakomórkowych polimerów, które dają ochronę przed biocydami,

- zmiany w dynamice wzrostu drobnoustrojów w błonie, co pozwala zwiększyć odporność tej formacji na biocydy,
- stworzenie bliskości komórek drobnoustrojów dla uzyskania oddziaływań mutualistycznych i symbiozy.

Ogólnie rzecz biorąc, drobnoustroje tworzące biofilm mają większe szanse na przetrwanie. Tworzenie błony biologicznej zachodzi etapowo:

1. Transport cząsteczek organicznych i komórek mikroorganizmów w sąsiedztwo powierzchni.
2. Wytworzenie się warstewki, która modyfikuje powierzchnię, umożliwiając powstanie błony biologicznej.
3. Obecność warstewki umożliwia maksymalne przybliżenie się organizmów do powierzchni.
4. Adsorpcja bądź odwracalna lub nieodwracalna adhezja drobnoustrojów do zmodyfikowanej powierzchni.
5. Wzrost i podział drobnoustrojów z równoczesnym zasiedleniem powierzchni, tworzenie się mikrokolonii i ostatecznie wytworzenie się biofilmu; na tym etapie dochodzi też do syntezy pozakomórkowych polisacharydów wchodzących w skład matrycy.
6. Odrzucanie się fragmentów błon biologicznych od podłoża.

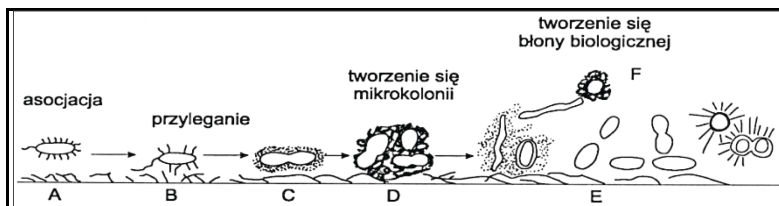
Pozakomórkowe polisacharydy stanowią od 50 do 90% matrycy, która tworzy jakby kościec błony biologicznej, a jednocześnie pełni szereg zadań, takich jak:

- wytwarzanie sił kohezji wewnątrz błony,
- absorpcja pokarmów,
- absorpcja produktów przemiany drobnoustrojów,
- zabezpieczenie unieruchomionych komórek przed nagłymi zmianami środowiska,
- współdziałanie w komunikacji między komórkami,
- ułatwienie transferu materiałów genetycznych między komórkami.

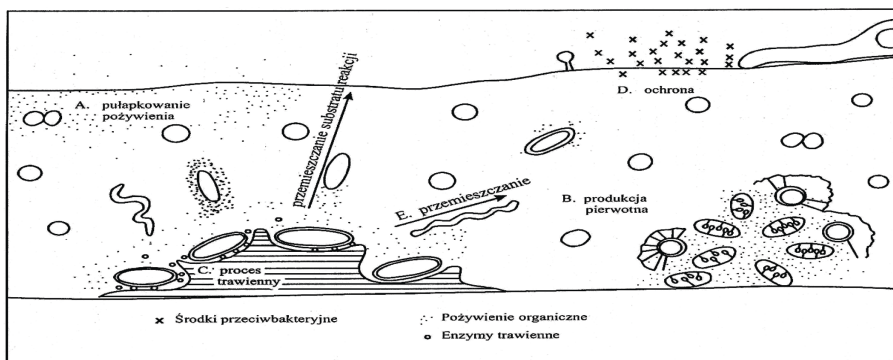
Powstałe warstewki błon biologicznych mogą znacząco wpływać na przebieg procesów starzenia i degradacji materiałów polimerowych. Z jednej strony biofilm może przyczyniać się do intensywnej biodegradacji tworzywa, z drugiej zaś strony tworzyć barierę ochronną przed czynnikami atmosferycznymi, np. przed bezpośrednią ekspozycją na promieniowanie, osadzaniem się zanieczyszczeń pyłowych.

W celu ochrony tworzyw sztucznych przed rozkładem biologicznym dodaje się biocydy. Związki te stosowane w tworzywach sztucznych powinny wykazywać powinowatość do materiału polimerowego, powinny cechować się małą lotnością i rozpuszczalnością w wodzie oraz pozostawać pełnowartościowe przez cały założony okres użytkowania, będąc jednocześnie bezpiecznymi, tzn. niskotoksycznymi. Biocydy w tym przypadku nazywane są biostabilizatorami, a związkami

chemicznymi najczęściej stosowanymi w tym celu są: hydroksychinoliniany miedzi, związki organiczne cyny oraz salicylanilidy. Do termoplastycznych tworzyw sztucznych odpornych na działanie drobnoustrojów zalicza się: polietylen, polipropylen, poliizobutylen, polistyren, twardy polichlorek winylu, poliamid, poliwęglan, politereftalan etylenu, poliakrylonitryl i inne.



Rys. 9. Tworzenie się mikrokolonii i błon biologicznych



Rys. 10. Tworzenie błony biologicznej (biofilmu) przez drobnoustroje

Do żywic, będących podstawowym substratem w produkcji duroplastów odpornych na działanie drobnoustrojów zalicza się: żywicę fenolowo-formaldehydową, żywicę silikonową, żywicę epoksydową, żywicę akrylową, żywicę karbamidowo-formaldehydową i inne.

Podsumowując, drobnoustroje na drodze ewolucji uległy szczególnej specjalizacji, co sprawia, że na danym podłożu mogą żyć tylko niektóre gatunki grzybów, bakterii, porostów czy glonów. Z drugiej strony, mikroorganizmy posiadają niesamowitą zdolność przystosowywania się do warunków otoczenia, potrafią adaptować się do niemal każdej mikroniszy i zasiedlać najbardziej nieprzyjazne środowiska. Nawet tworzywa sztuczne, takie jak np. polimerowe materiały uszczelniające, mogą stać się siedliskiem mikroorganizmów. Ich obecność ma duży wpływ na własności estetyczne i użytkowe tych materiałów, przyczynia się do zmiany wyglądu i budowy morfologicznej, rozkładu struktur, zmniejszenia wytrzymałości [153÷155].

Badania zjawisk biodeterioracji powinny obejmować wnikliwą analizę zmian wizualnych i fizykochemicznych polimeru, jak również identyfikację drobnoustrojów zasiedlających materiał i potwierdzenie, wg reguły Kocha, że ten zespół organizmów lub jeden mikroorganizm jest faktycznie czynnikiem sprawczym stwierdzonej biodeterioracji materiału. Potwierdzenie biodeterioracji danego tworzywa powinno stanowić podstawę dalszej analizy warunków eksploatacji materiału lub zastosowania odpowiednich biocydów. W obecnych badaniach mykologicznych zazwyczaj prowadzi się badania metodą *in-vitro*, ale hodowane w ten sposób bakterie i grzyby bardzo często wykazują małe podobieństwo do komórek tych samych gatunków występujących w ich naturalnym, specyficznym środowisku, co może prowadzić do wyciągnięcia niewłaściwych wniosków. Dopiero w ostatnich trzech dekadach zaczęto rozwijać metody badań *in-situ*, które stopniowo umożliwiają obserwację rozwoju mikroorganizmów w ich środowisku naturalnym, czyli na powierzchni danego polimeru. Poza tym, przy obecnej tendencji do skracania czasu badań nad procesami starzenia polimerowych materiałów uszczelniających i zastępowania badań w warunkach naturalnych, badaniami w sztucznych, przyspieszonych warunkach, analizy mikrobiologiczne są niemal wykluczone.

Można zatem stwierdzić, że uwzględnienie biodeterioracji w badaniach procesów starzenia i degradacji polimerowych mas uszczelniających jest raczej niemożliwe, ze względu na brak odpowiednich metod i środków badawczych, a także z powodu skracania okresu badań nad starzeniem polimerów. Nie można jednak wykluczyć możliwości, że procesy biodegradacji są jednym z ważniejszych czynników powodujących starzenie tych materiałów. Fakt, że nie jesteśmy w stanie czegoś zbadać i udowodnić nie świadczy o tym, że dane zjawisko nie zachodzi. Należy zatem brać pod uwagę, że w pewnych przypadkach wyniki analiz FTIR mogą znacząco odbiegać od opracowanych modeli starzenia, co jest wynikiem działalności drobnoustrojów, której szczegółów nie jesteśmy w stanie ustalić. Dotyczyć to będzie zwłaszcza różnic między próbkami starzonymi w warunkach naturalnych i w warunkach laboratoryjnych [156÷164].

5. STARZENIE POLIMEROWYCH MAS USZCZELNIAJĄCYCH

Badania dotyczące starzenia materiałów pod wpływem czynników pogodowych opierają się o próbę określenia wpływu na zaobserwowany sumarycznie proces biorących w nim udział czynników, jak:

- promieniowanie elektromagnetyczne (głównie zakresu UV),
- czynniki mechaniczne (naprężenia, odkształcenia itp. powstające np. w procesie formowania), temperatura otoczenia (głównie szybkość i zakres jej zmian),
- wilgotność,
- obecność reaktywnych zanieczyszczeń środowiska (ozon, rodnikowe produkty fotolizy, kwaśne deszcze itp.),
- działanie pól elektrostatycznych (elektryzowanie powierzchni i przyciąganie zanieczyszczeń).

Wszystkie te czynniki (choć z różnym ich udziałem) w zależności od warunków ekspozycji mają wpływ na ostateczny efekt procesu degradacji. W większości prac poświęconych starzeniu pod wpływem czynników pogodowych zwraca się głównie uwagę na czynnik związany z promieniowaniem UV. Oceniając intensywność tych zjawisk, podkreśla się dodatkowo wpływ wahań temperatury oraz procesów sorpcji i desorpcji wody.

Zmiany morfologiczne w procesie degradacji wiążą się z istnieniem stref krystaliczności, reorientacją łańcuchów, mobilnością segmentów, reaktywnością chemiczną, generowaniem wolnych rodników, wydzielaniem produktów gazowych, reaktywnością dodatków, dyfuzją, procesami sorpcji oraz zmianami gęstości

M.J. Welch [165] badał właściwości starzeniowe mas uszczelniających na bazie olei, bitumów, polisulfidów i silikonów. Materiały poddawane były starzeniu w warunkach naturalnych (Queensland/Australia) przez 7 lat. Stwierdzono zasadnicze zmiany w wyglądzie oraz właściwościach powierzchni, tj.: adhezji, spękaniu, wytrzymałości. Dla wszystkich polimerowych mas uszczelniających, z wyjątkiem polisulfidu, zaobserwowano systematyczny wzrost twardości materiału. Adhezja spadała dla silikonu i uszczelniaczy na bazie olei. Obserwowano intensywne pęknięcie i kredowanie powierzchni dla bitumów i olejowych mas uszczelniających. Uszczelniacze silikonowe były łatwo zasiedlane przez mikroorganizmy. Kumulowały także na powierzchni kurz, utrudniając określenie zmian zabarwienia (głównie żółknięcia).

L.M. Gan [166÷168] przedstawił szczegółowe badania porównawcze zmian właściwości mechanicznych dla uszczelniaczy akrylowych, polisulfidowych, epoksydowych i silikonowych starzonych w warunkach naturalnych. Istotny

okazał się kontakt z powierzchnią metali. Uszczelniacz epoksydowy kontaktujący się z powierzchnią aluminium szybko tracił swoje właściwości adhezyjne. Wzrost wilgotności powodował przyspieszenie procesu. Uszczelniacze akrylowy i silikonowy traciły swe właściwości wobec wzrostu wilgotności otoczenia.

Kolejne badania na podobnej grupie polimerowych mas uszczelniających przeprowadził W.R. Sharman [169] w naturalnych warunkach Nowej Zelandii. Materiały akrylowe w postaci emulsji traciły swoją odporność mechaniczną (na ścinanie) w warunkach zwiększanej wilgotności otoczenia. Cztery spośród siedmiu badanych silikonów w ciągu 2÷5 lat testu, utraciły swoje właściwości adhezyjne. Przebadano zmiany właściwości adhezyjnych silikonów używanych jako uszczelniacze przy budowie infrastruktury autostrad. Jako główny powód powstawania uszkodzeń wskazano proces sieciowania z udziałem wody. Dla kilku komercyjnych uszczelniaczy przebadano wpływ ozonu, wilgoci i czynników środowiskowych (kwaśne deszcze) na odporność powierzchni uszczelniaaczy silikonowych. Stwierdzono, że wzrost masy cząsteczkowej powoduje wzrost odporności powierzchni, jednak bez wpływu na cechy mechaniczne, np. rozciągliwość. Wzrost twardości 20 mas uszczelniających w warunkach starzenia charakterystycznych dla Florydy i Arizony badano przez 30 miesięcy. Nie odnotowano w tym okresie czasu istotnych zmian tego parametru [170÷175].

Toczy się dyskusja nad tym, jakie czynniki w przypadku polimerowych mas uszczelniających decydują o ich odporności w warunkach naturalnych. Bridgewater [176] sugeruje, że testy powinny uwzględniać działanie możliwie szerokiego zakresu promieniowania UV oraz pełnego zakresu temperatur możliwych w warunkach naturalnych. Beech i Beasley [177] odnoszą zmiany twardości do szybkości zmian warunków pogodowych podczas okresu użytkowania materiałów. Cytowani autorzy podnoszą problem standardów prowadzenia badań (sealanty były z reguły starzone w warunkach laboratoryjnych przez 608 godzin), uzyskiwanych tą drogą wyników, w odniesieniu do zmian zachodzących w warunkach naturalnych w długich przedziałach czasu.

K.K. Karpati [172], a później B.M. Parker [173] badali wpływ cyklicznie powtarzających się odkształceń mechanicznych uszczelniaaczy polisulfidowych (symulujących obciążenia mechaniczne w zakresie 0÷30% ściskanie/rozprężanie). Pomiary prowadzono w warunkach naturalnych i nie stwierdzono istotnego wpływu tych cyklicznych obciążeń na właściwości mechaniczne materiału. Jednak analiza wykonanych podczas badań zdjęć pokazała ponad 20-procentowy wzrost ilości pęknięć na powierzchni.

Polimerowe masy uszczelniające były testowane zarówno w warunkach naturalnych, jak i laboratoryjnych (przyspieszone starzenie polimerów). Porównywano rozmaite parametry będące wyznacznikiem procesów starzenia. Opierając się na intensywności formowania zmian powierzchniowych, określono, że dla większości materiałów 2000 godzin laboratoryjnego symulowania starzenia pod wpływem czynników pogodowych daje taki sam efekt jak 2 lata starzenia

naturalnego na Florydzie. W przypadku innych grup materiałów, dla których prowadzono badania przy wykorzystaniu zbliżonych metodyk, uzyskuje się jedynie niewiele bardziej jednoznaczne i spójne wyniki. W praktyce, w większości doniesień, interpretacja wyników dla sealantów sprowadza się do prób ilościowego opisanie intensywności tworzenia cracków. Brakuje prób wyjaśnienia chemicznego mechanizmu degradacji, co pozwoliłoby na głębsze zrozumienie zachodzących procesów. W ciągu ostatnich 10 lat ukazało się niewiele prac poświęconych tej tematyce [174÷179].

Przedstawione w dalszej części pracy wyniki badań częściowo wyjaśniają ten stan. Obecnie prowadzone są głównie komercyjne badania pod kątem konkretnych aplikacji. Jednym z głównych celów tej pracy jest próba wyjaśnienia powodów, dla których sprawdzające się dla innych materiałów metody analizy nie dają tym razem oczekiwanego efektu.

Przeprowadzono wiele prób symulowania właściwości wieloskładnikowych polimerów metodami modelowania matematycznego. Przykładem może być próba określenia oporności elektrycznej wraz z dodatkiem grafitu. Prosty model nie może przewidzieć nagłej zmiany właściwości polimeru związanej ze zmianą mechanizmu dyspersji dodatku. Istnieją dwa kierunki prób wyjaśnienia tego problem.

- Próba matematycznego opisu fizycznych, mechanicznych i chemicznych właściwości materiału. Trzeba tu uwzględnić i opisać takie właściwości, jak działanie antyutleniające, wzmacniające, plastyfikujące, modyfikujące hydrofilowość, odmienne działania tej samej substancji przy różnej geometrii cząstek (sfera, cylinder, włókno) itp. Metoda jest często złożona i nie zawsze kończy się sukcesem.
- Traktowanie każdego dodatku jako „czarnej skrzynki” i dopasowywanie modelu matematycznego do dotychczasowej wiedzy dotyczącej zachowań.

Model taki sprawdza się bardzo dobrze w niektórych przypadkach, np. w próbach przewidywaniu gęstości materiału. Potwierdził to przykład poliamidu z wypełniaczem włókien szklanych. Jednak już przy próbach przewidywania elastyczności EPDM napełnianego sadzą i plastyfikowanego olejem, problem się komplikuje. Model odtwarza zmiany ciągłe, ale nie może przewidzieć zmian fizycznych mechanizmów oddziaływania pomiędzy poszczególnymi składnikami. Dlatego próby użycia modeli matematycznych do przewidywania efektów starzenia, szczególnie w odniesieniu do układów złożonych, jakimi są polimerowe masy uszczelniające, skończył się jak dotąd niepowodzeniem.

Właściwości mechaniczne, jak wytrzymałość na rozciąganie, naprężenie ścinania, wydłużenie, odkształcenie po ściskaniu, stopień zmęczenia materiału, adhezję, dają się określić ilościowo i porównać dla badanych sealantów. Porównywano wyniki uzyskiwane dla materiałów przed i po procesie starzenia. Badania te były warunkiem wstępnym określenia trwałości materiału [180÷189].

Typowe zmiany powierzchni sealantów to żółknięcie polimeru, przemiany zachodzące w pigmentach, zanieczyszczenia gromadzące się na powierzchni oraz zmiany morfologiczne, jak tworzenie rys oraz siatki drobnych pęknięć. Część polimerów ulega jedynie żółknięciu i jest mierzona kolorymetrem w celu wyznaczenia „indeksu żółknięcia”. Znajduje to zastosowanie do próbek starzonych jedynie laboratoryjnie, ponieważ w warunkach naturalnych na powierzchni gromadzi się kurz. Uniemożliwia to obiektywną ocenę powierzchni. Badania takie służą określeniu kinetyki zmian oraz próbie przypisania ich mechanizmu. Jest to bardzo istotne, jeśli chcemy zrozumieć zachodzące procesy i znacząco poprawić właściwości użytkowe tych materiałów. Niektóre czynniki warunkujące wyniki i wnioski z opublikowanych dotąd prac utrudniają obiektywną ocenę.

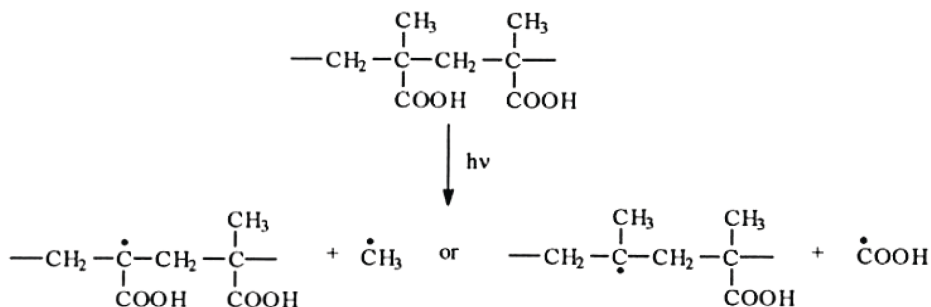
- W wielu laboratoriach do badania procesu starzenia używa się weatherometrów z lampą fluorescencyjną UV (np. UVCON). Wpływa na to relatywnie niska cena tych aparatów. Dane dotyczące większości badań aplikacyjnych nie zawierają porównań z warunkami naturalnymi. Ocena wyników nie poddaje się weryfikacji. Także w przedstawionych dalej pomiarach wykazano, że zachodzące w materiale zmiany są odmienne od obserwowanych dla innych weatherometrów, a przede wszystkim dla warunków naturalnych.
- Trudno jest odnieść wyniki uzyskane dla pojedynczego polimeru do danych dotyczących sealantów (np. współczynnik przyspieszenia starzenia). Zawierają one w swym składzie szereg składników istotnie modyfikujących te właściwości.
- Trudno znaleźć dane dotyczące przekroju różnych metod analitycznych przy ocenie stopnia degradacji powierzchni.
- Brak danych korelacyjnych pomiędzy starzeniem uszczelniaaczy w warunkach laboratoryjnych i naturalnych. Chodzi przede wszystkim o to, jak osiadający na powierzchni kurz wpływa na destrukcję pod wpływem promieni UV (działanie protekcyjne) oraz czy powstająca warstwa wpływa na szybkość innych procesów degradacji, np. działając jako katalizator.

Najważniejszym celem wydaje się możliwość porównania wyników różnych metod analitycznych dla pięciu generycznych grup sealantów o ściśle zdefiniowanych warunkach procesu ich starzenia [190÷203].

Poliakrylowe masy uszczelniające

Promieniowanie ultrafioletowe wywołuje odmienne zmiany w łańcuchu głównym i w grupach bocznych polimeru. Promieniowanie UV < 300 nm może powodować homolizę głównego łańcucha i prowadzić do powstania rodników, co z kolei skutkuje zmniejszeniem masy molowej makrocząsteczki. Częściej jednak następuje rozpad wiązań i sieciowanie z powodu tworzenia się wolnych

rodników: na skutek radiolizy wiązań w grupach bocznych, z atomów w głównym łańcuchu lub z innych atomów przyłączonych do łańcucha głównego. Karboksylowe grupy boczne wpływają na powstawanie rodników:

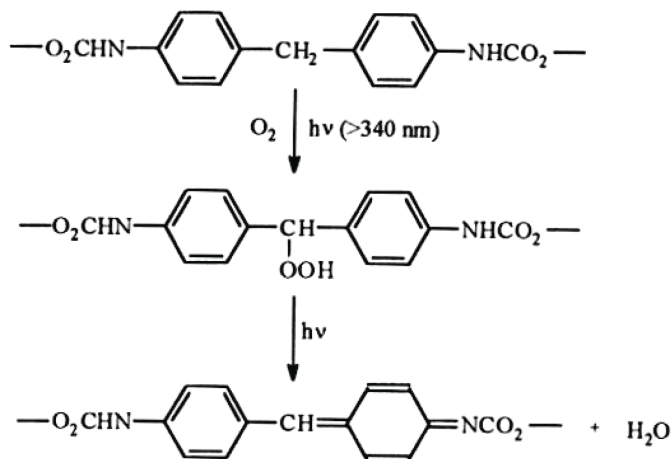


Jeśli elementem struktury jest kwas akrylowy ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ – kwas 2-propenowy), wówczas powstaje rodnik wodorowy, a grupa karboksylowa COOH zostaje zastąpiona grupą estrową COOR . Może ona następnie ulec rozpadowi pod wpływem promieniowania UV, z równoczesnym wytworzeniem wolnych rodników. Rodniki o niskiej masie molowej mogą rekombinować i ulegać dalszym reakcjom, tworząc następnie gazowe produkty. Makrorodniki także mogą tworzyć gazowe produkty, np. CO i CO_2 . Dalsze przemiany zależą od tego, czy istnieje dostęp do tlenu. Przy jego braku dominują reakcje sieciowania. W przeciwnym razie przy udziale tlenu może dochodzić zarówno do sieciowania, jak i do rozpadu wiązań. Rodniki reagują z tlenem i tworzą wodoronadtlenki, które następnie ulegają rozpadowi pod wpływem promieniowania UV i przyczyniają się do akumulacji grup karbonylowych i hydroksylowych. Pozostałe monomery zwiększają tempo degradacji. W wyniku oddziaływania promieniowania monomery stopniowo odparowują z powierzchni polimeru i degradacja przebiega coraz wolniej. Temperatura ma wyraźny wpływ na tempo degradacji radiacyjnej powodowanej promieniowaniem UV oraz na produkty reakcji fotolitycznych. Przy podwyższonej temperaturze następuje większy rozwój procesu depolimeryzacji, co jest zgodne z mechanizmem termodegradacji. Promieniowanie ultrafioletowe jest tu tylko dodatkowym źródłem energii.

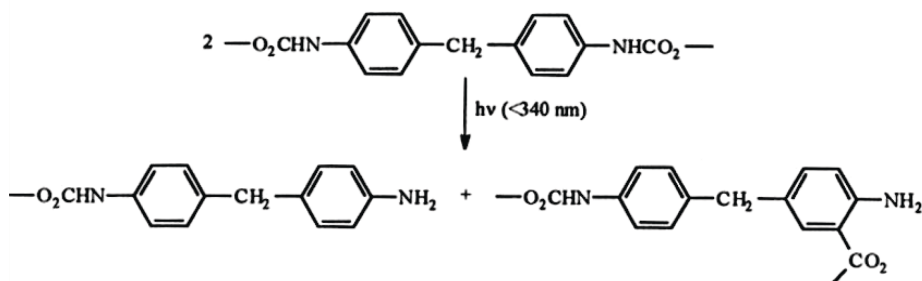
Poliuretanowe masy uszczelniające

Pod wpływem promieniowania o długości fali 254 nm poliuretan ulega fotolizie. Sekwencja zachodzących zmian dotyczy poliuretanów wyprodukowanych przy użyciu MDI. Model ten tłumaczy często występujący efekt dekoloryzacji, obserwowany zwłaszcza dla próbek poliuretanów na bazie niektórych izocyjanianów aromatycznych (MDI). Niestety, nie wyjaśnia on zmian wytrzymałości na rozciąganie oraz wydłużenia, które również występują podczas degradacji poliuretanów. Ponadto za pomocą tego mechanizmu nie można objaśnić zmian

kolorystycznych zachodzących w poliuretanach na bazie TDI. Najbardziej powszechnie przedstawiany mechanizm degradacji poliuretanów uwzględnia dwa równoległe przebiegające procesy odbarwienia ($> 340 \text{ nm}$):



oraz proces utraty własności mechanicznych ($< 340 \text{ nm}$).

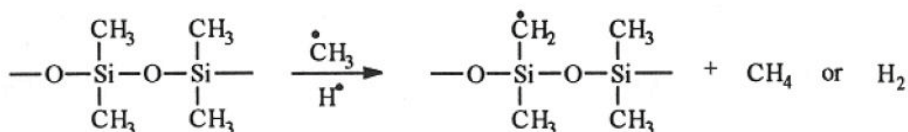


Do pewnego stopnia zgadza się to z dotychczasowymi obserwacjami. Z badań wynika bowiem, że stabilizowane poliuretany najlepiej zachowują swoje właściwości mechanicznie i kolor wówczas, gdy układ zawiera filtr UV i antyoksydant. Mechanizm ten tłumaczy również, dlaczego alifatyczne poliuretany nie tracą koloru. Nie mogą one uformować odpowiednio długiej sekwencji podwójnych wiązań, żeby działać jak chromofor. Ukazuje on także, że chociaż alifatyczne poliuretany nie tracą koloru, to mogą, podobnie jak poliuretany aromatyczne, tracić swoje właściwości mechaniczne.

Oprócz tego w literaturze można znaleźć dane, zgodnie z którymi degradacja poliuretanów (dokładniej segmentu polioli) może zachodzić według jednego ze schematów, tj. utleniania lub degradacji chemicznej (hydroliza, transaminacja, transestryfikacja). Proces utleniania jest typowy dla polioli polieterowych, zaś degradacja chemiczna jest częściej obserwowana dla polioli poliestrowych.

Silikonowe masy uszczelniające

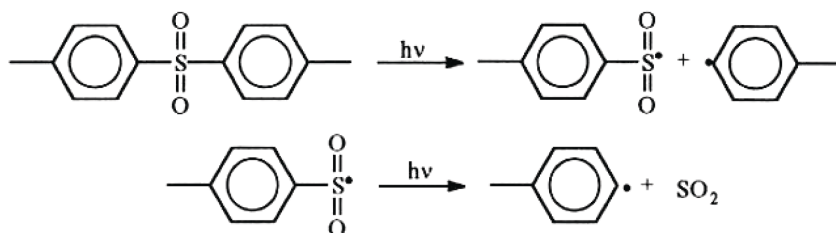
Silikony nie powinny absorbować promieniowania ultrafioletowego o długości fali 300 nm i wyższej, ale mogą ulegać starzeniu i degradacji pod wpływem światła dziennego. Głównymi gazowymi produktami fotolizy są: metan, etan i wodór, co wskazuje na to, że degradacja silikonów dotyczy głównie grup metylowych. Rodniki metylowe i wodorowe mogą rekombinować i tworzyć metan, etan i wodór bądź mogą odrywać wodór od polimeru:



Makrorodniki również mogą rekombinować i prowadzić do procesu sieciowania. Jeśli silikon zawiera grupę fenylową, to rozpadowi ulegają wiązania krzem-krzem. Jeżeli pierścień jest wbudowany w główny łańcuch polimeru, to pękają także wiązania Si-Si, ale położone najbliżej tego pierścienia. Makrorodniki mogą także reagować z tlenem, co w efekcie przyspiesza tempo formowania rodników.

Polisulfidowe masy uszczelniające

Praktycznie wszystkie wiązania w makrocząsteczkach, oprócz aromatycznych C-C oraz aromatycznych C-H, są niestabilne i mogą pękać w wyniku ekspozycji na działanie czynników atmosferycznych. Produktem reakcji fotolitycznej jest dwutlenek siarki SO₂:



Jeżeli w łańcuchu znajdują się fragmenty bisfenolu A, to przyczynia się to do formowania rodników. W wyniku dekompozycji powstałych rodników poprzez dysproporcjonację dochodzi do formowania wiązań nienasyconych. Rozpad wiązania grupy difenylotlenowej jest efektem procesu fotochemicznego. Procesy fotoutleniające zachodzące w polisulfonach są dużo bardziej skomplikowane, ponieważ w wyniku reakcji dochodzi do emisji lotnych produktów, takich jak: CO, CO₂, SO₂, CS₂ i COS.

Ekspozycja polisulfidów na działanie promieniowania ultrafioletowego (UV) w temperaturze pokojowej prowadzi do rozrywania wiązań i sieciowania. Jednakże zauważono, że na jedną molekułę SO_2 powstałą w wyniku pęknięcia wiązania przypada około 20 nowo powstałych, w wyniku sieciowania wiązań. W podwyższonych temperaturach (170°C) obserwuje się tylko proces związany z sieciowaniem.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

6. WARUNKI PROWADZENIA PROCESÓW DEGRADACJI

Przygotowanie próbek do starzenia, zarówno w warunkach naturalnych, jak i laboratoryjnych, polegało na sporządzeniu jednakowych dla wszystkich badanych grup komercyjnych uszczelniaczy, cylindrycznych próbek o średnicy 2,54 cm i wysokości 0,95 cm. Powyższy kształt i wymiary dobrano w celu uzyskania jednorodnego rozkładu naprężeń w całej masie każdej z próbek. Czas procesu sieciowania w warunkach otoczenia wynosił 28 dni. Po upływie tego okresu wszystkie masy z wyjątkiem uszczelniacza silikonowego wykazały się dobrą przyczepnością do podłoża aluminiowego, na którym je zastosowano.

Objętości próbek poliuretanowych, polisiarczkowych, silikonowych nie uległy w wyniku procesu sieciowania widocznej zmianie (zachowały kształt cylindryczny). Natomiast powierzchnie rzeczywiste (P_{rz}) uszczelniacza poliakrylowego Ac oraz SBS kopolimeru Kratonu® uległy wklęsnięciu. Przebieg procesu starzenia atmosferycznego w warunkach naturalnych i laboratoryjnych przedstawiono w tabelach [204, 211].

Tabela 2. Parametry starzenia atmosferycznego w warunkach naturalnych. Dane katalogowe stacji starzeniowych (weatheringu) określające parametry klimatyczne.

Warunki ekspozycji	Arizona [Phoenix]	Floryda [Miami]	Czas ekspozycji
Szerokość / Długość geogr.	33°54'N 112°8'W	25°52'N 80°27'W	1 rok (8760 h)
Wysokość n.p.m. [m]	610	3	
Temperatura [°C]	Lato Zima	Lato Zima	
Średnia wysoka	39 20	34 26	
Średnia niska	24 8	23 13	
Wilgotność względna [%] (średnia roczna)	37	78	
Opady roczne [mm/m ²]	255	1685	
Całkowite nasłonecznienie [MJ/m ²]	8004	6588	
Udział składowej UV [MJ/m ²]	333,5	280	
Czynniki dodatkowe	–	27 km od oceanu	

Tabela 3. Parametry starzenia w warunkach laboratoryjnych dla próbek uszczelniaczy w poszczególnych urządzeniach do symulowania starzenia pod wpływem czynników pogodowych

Urządzenie laboratoryjne	Temperatura [°C]	Promieniowanie UV (300-400 nm) [MJ/m ² /100h ekspozycji]	Wilgotność względna [%]	Cykle
XENON-WOM	43	14,11	30	Co 102 min. światło (co 18 minut światło i spray wodny)
UVCON	RT	13,57	–	co 8 h światło co 4 h ciemno
SUNTEST	58	14,23	–	tylko światło

Poniższa tabela zawiera dane pokazujące ilość godzin ekspozycji (UV 300÷400 nm) w komorach starzeniowych różnego typu, potrzebną, aby zdeponować tę samą ilość energii w próbce co w warunkach naturalnej ekspozycji w Arizonie (80,89 MJ/m²) i Florydzie 81,34 MJ/m²), w ciągu trzech miesięcy starzenia.

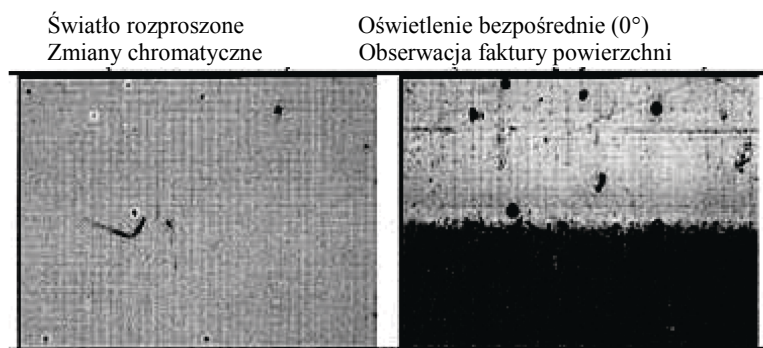
Tabela 4. Porównanie czasów ekspozycji w różnych w urządzeniach do symulowania starzenia pod wpływem czynników pogodowych na Florydzie i w Arizonie

Weatherometr	Równoważna liczba godzin po 3 miesiącach ekspozycji na Florydzie	Równoważna liczba godzin po 3 miesiącach ekspozycji w Arizonie
XENON-WOM	576	573
UVCON	599	596
SUNTEST	572	586

7. ANALIZA ZMIAN W WARSTWACH POWIERZCHNIOWYCH

Zmiany pojawiające się na powierzchni oceniano poprzez analizę obrazu. Po wielu latach doświadczeń firma ATLAS EDC opracowała program VIEEW do analizy obrazu [204], umożliwiający ich obiektywne porównania i standaryzację wyników. Umożliwia on ilościową ocenę zmian degradowanej powierzchni powłok polimerowych. Program uwzględnia dwa obszary, tj. system zbierania obrazów oraz komputerową analizę/obróbkę danych uwzględniających parametry oświetlenia powierzchni. Dla obrazów skomplikowanych powierzchni uwzględnia się dane fotometryczne, uzyskując efekt trzeciego wymiaru. Analiza opiera się o zróżnicowanie światła odbitego bezpośrednio oraz tzw. indukowane rozpraszanie barwne (dyfuzję odbicia). Efekt rozpraszania odbitego światła jest bardzo użyteczny do badania powierzchni zawierających osiadłe zanieczyszczenia, zarysowania i spękania, smugi przebarwień (często obecne na powierzchniach starzonych w warunkach naturalnych). Cechy te powodują dużą niepewność pomiarów konwencjonalnymi metodami odbiciowymi [205].

Rozpraszanie światła pod różnym kątem daje obraz ze znaczną redukcją efektów zanieczyszczeń powierzchni.

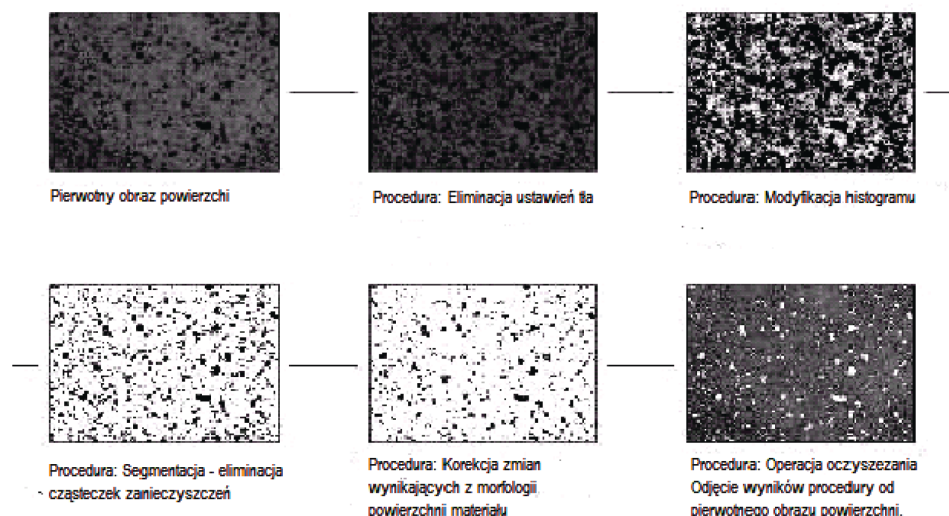


Rys. 11. Porównanie obrazów rozkład barw (oświetlenie rozproszone) oraz analiza stopnia szarości (oświetlenie bezpośrednie)

Kolejnym elementem badań jest analiza mikropęknięć, których długość jest bardzo dobrym indykatorem uszkodzeń powierzchni, a ich orientacja ujawnia fizyczne i chemiczne czynniki powodujące ich tworzenie. Oba te parametry mogą być precyzyjnie zdefiniowane i zinterpretowane [206], [207].

Analiza osadzania zanieczyszczeń podczas starzenia w warunkach naturalnych

Poniższy schemat pokazuje procedurę analizy zanieczyszczeń osadzających się na powierzchni materiału. Metoda wykorzystuje różnicę w zabarwieniu zanieczyszczeń i polimeru oraz kontrast intensywności zabarwień. Eliminuje się skany przypisane zanieczyszczeniom. Ograniczeniem jest ciemna barwa polimeru oraz to, że nie wszystkie zanieczyszczenia mają barwę czarną lub ciemnobrązową. Część osadzających się zanieczyszczeń ma barwę białą lub jasnoszarą, co utrudnia analizę.

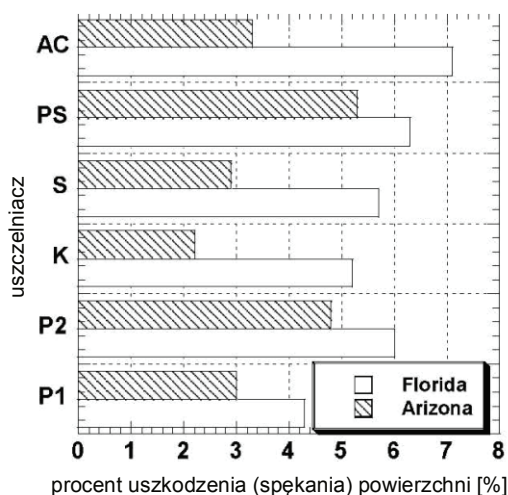


Rys. 12. Procedura analizy obrazu i eliminacji efektów utrudniających pomiar ilości osadzonych zanieczyszczeń

Wykorzystując tę procedurę, oznaczono zanieczyszczenia osadzone na próbkach uszczelniaczy w ciągu 3 miesięcznej ekspozycji w warunkach naturalnych, tj. Arizony i Florydy. Obserwowane różnice są wywołane odmienną wilgotnością środowisk w obu przypadkach i zróżnicowaną efektywnością osadzania drobin.

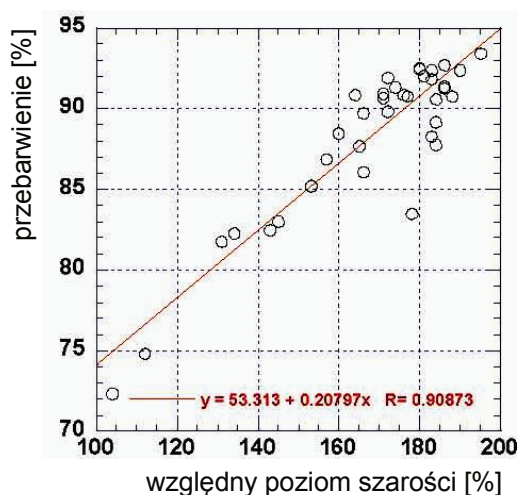
Ogłędziny mikroskopowe powierzchni pokazują, że cząsteczki zanieczyszczeń częściowo się w nią wbudowują. Pokazuje to, dlaczego powierzchnia po weatheringu nie daje się łatwo oczyścić mechanicznie. Proces jest powodowany przez wbijanie małych cząstek niesionych wiatrem oraz przez siły van der Waalsa działające na powierzchni. Decydującą rolę gra tu twardość powierzchni.

W warunkach dużej wilgotności kondensująca woda uplastycznia ją, ułatwiając penetrację i przyklejanie zanieczyszczeń.



Rys. 13. Procent powierzchni zajęty po 3 miesiącach przez zanieczyszczenia
AC – akrylany, PS – polisulfony, S – silikony, K – SBS, P1, P2 – poliuretany

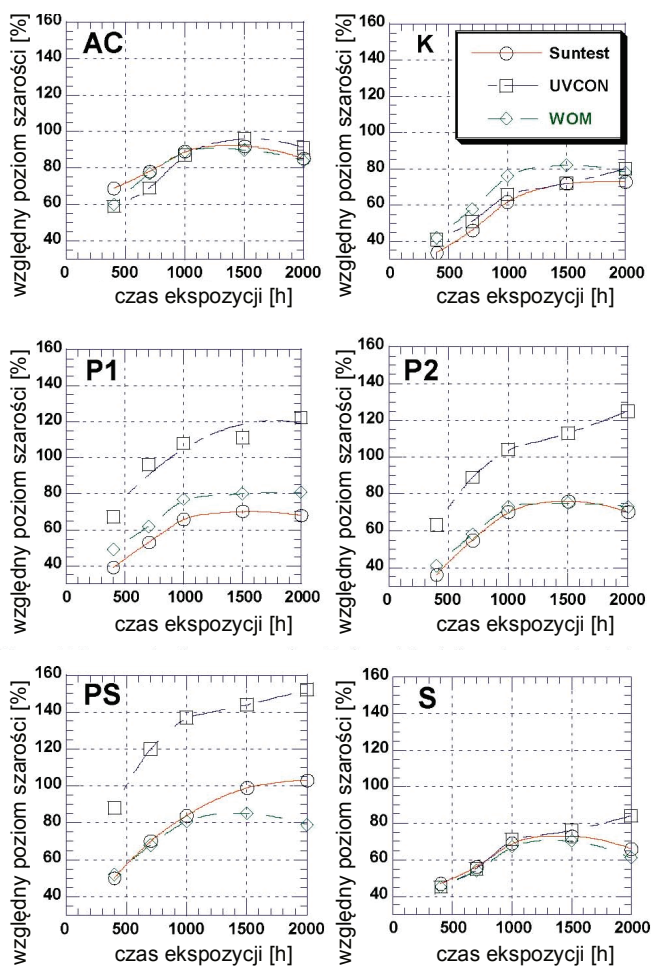
Rozpatrując obserwowane zmiany, należy uwzględnić zachodzące w dłuższych okresach procesy destrukcji powierzchni, tzw. kredowienia. Proces ten działa przeciwnie, usuwając wraz z odpadającym z powierzchni pigmentem część osadzonych wcześniej zanieczyszczeń.



Rys. 14. Poziom szarości związany z osadzaniem zanieczyszczeń
na powierzchni uszczelniaaczy (zabarwienia/czas)

Zmiany intensywności zabarwienia powierzchni w funkcji czasu ekspozycji w warunkach laboratoryjnych

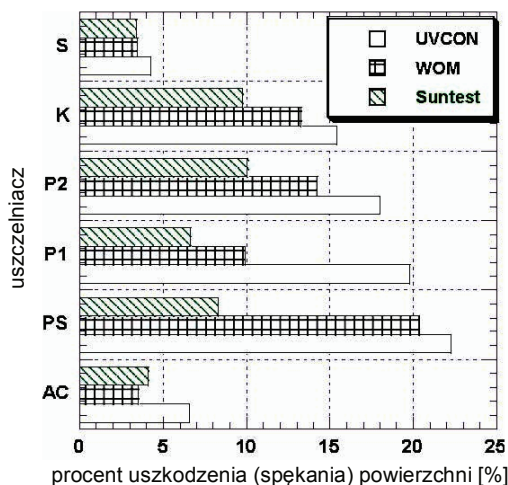
Na schemacie poniżej widoczna jest korelacja pomiędzy uzyskanymi danymi pomiarów kolorymetrycznych a analizą obrazu dla grupy badanych uszczelnaczy ekspozowanych przez 1500 i 2000 godzin w weatherometrach XENONWOM, UVCON i SUNTEST. Pewien rozrzut wyników powoduje nierównomierność analizowanej powierzchni dla próbek K i AC. Powierzchnia ma w tym przypadku kształt sferyczny, co utrudnia ustawienie jednakowej ostrości obrazu dla całej powierzchni zdjęcia. Próbkki starzone w warunkach naturalnych stwarzają podobne problemy, jak to opisano powyżej przy analizie obrazu. Poniżej przedstawiono krzywe zmiany barwy w funkcji czasu ekspozycji.



Rys. 15. Krzywe zmiany barwy w funkcji czasu ekspozycji

Porównując wyniki eksperymentów, można zauważyć, że próbki starzone we wszystkich trzech aparatach wykazują bardzo podobny efekt dla Ac, K i S, tj. znacznie mniejsze „żółknięcie” niż uszczelniaacz poliuretanowy i polisulfidowy. Obserwacje te są zgodne z danymi dotyczącymi warunków naturalnych. Zaskakujące są zmiany dla polisulfidu, bo dla poliuretanu stanowi to potwierdzenie obecności aromatycznych izocyjanów. Porównując zmiany, znów zauważamy, że próbki starzone w UVCON (fluorescencja UV) dają inny obraz niż dla pozostałych aparatów.

Wiele innych wyników dla polimerów świadczy o tym, że w przypadku UVCOM światło fluorescencyjne wywołuje procesy odmienne od obserwowanych w warunkach naturalnych i w innych aparatach. Jest to sprzeczne z ideą badań procesów starzenia. Z prezentowanych powyżej danych wynika, że różnice pomiędzy intensywnością procesów degradacji są zależne od typu weatherometru oraz rodzaju polimerowej masy uszczelniającej. Poniższy diagram pokazuje tę zależność po czasie ekspozycji wynoszącym 2000 godzin.

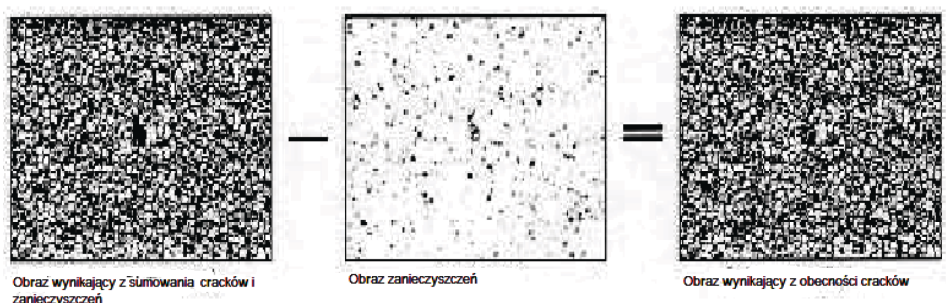


Rys. 16. Procentowa intensywność zmian degradacyjnych po 2000 godzin ekspozycji

Szczególnie duże rozbieżności efektywności degradacji widoczne są dla dwóch próbek poliuretanów. Oba polimery mają podobną budowę, różniącą się czynnikiem „wulkanizującym”. Różnice wynikają ze stopnia krystaliczności P1 i P2. Ten pierwszy jest znacznie twardszy [208], [209] i trudniej ulega degradacji. Im większa odległość grup aminowych mających właściwości sieciujące, tym łatwiej dochodzi do degradacji. Bardziej miękki polimer P2 łatwiej zmienia kolor. Stopień degradacji oceniano jako sumaryczną utratę zdolności odbijania światła (pomiar refraktometrem Minolta).

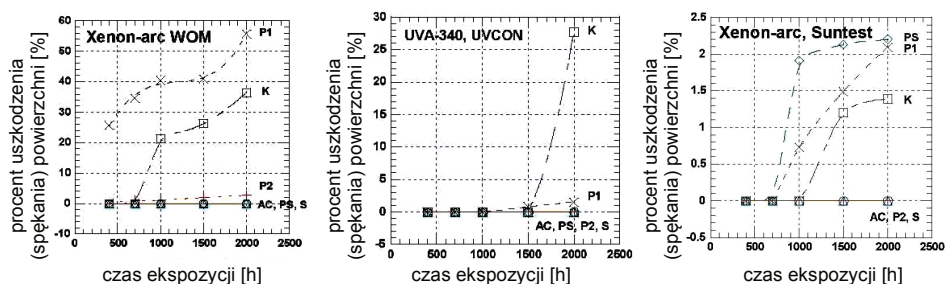
Obraz zmian morfologicznych

Poniższy schemat przedstawia procedurę postępowania podczas analizy mikropęknięć degradowanej powierzchni (tworzenie crack'ów). W ten sposób elementy przypisane zanieczyszczeniom oddzielane są od ich powierzchni. Jest to szczególnie ważne przy porównywaniu materiałów starzonych w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych. Analiza obrazu daje szereg danych dotyczących m.in. procentu powierzchni zajmowanej przez pęknięcia, ich długość i rozkład kierunków orientacji. Do celów przedstawionej analizy wykorzystano jedynie udział procentowy pęknięć.



Rys. 17. Procedura eliminacji obrazu zanieczyszczeń z obrazu powierzchni

Poniższe wykresy przedstawiają krzywe szybkości formowania mikropęknięć dla poszczególnych uszczelniaczy i warunków degradacji laboratoryjnej dla czasu do 2500 godzin.



Rys. 18. Krzywe szybkości formowania mikropęknięć [204]

Na pierwszy rzut oka widoczne jest, że powyższe krzywe obrazują całkiem odmienne zachowanie poszczególnych uszczelniaczy polimerowych w zależności od warunków, w których przebiega proces. Zestawienie danych dotyczących udziału promieniowania UV w tych procesach pokazuje, że jest on we wszystkich przypadkach prawie identyczny. Jak z tego można wnioskować, istnieją jeszcze inne czynniki mające decydujący wpływ na przebieg procesów degradacji.

Dane eksperymentalne pokazują, że we wszystkich przypadkach ekspozycja UV była bardzo podobna do warunków naturalnych. Jest więc nieco zaskakujące, że poliuretan P1 jako jedyny tworzy pęknięcia powierzchni po ekspozycji na Florydzie (32,9%). Obserwujemy dobrą korelację z efektami uzyskiwanymi w XENON-WOM. Natomiast żaden z uszczelniaczy nie wykazuje tego efektu w warunkach Arizony. Promieniowanie UV jest najważniejszym parametrem degradacji, ale dostarczana energia nie jest jedynym czynnikiem stymulującym degradację. Inne parametry naturalnej ekspozycji są także ważne. Można to ocenić, porównując cytowane powyżej wyniki dla poliuretanu P1, gdzie uzyskano odmienne wyniki w warunkach naturalnych. Na powierzchniach uszczelniaczy akrylowych i silikonowych nie obserwowano (tak jak w warunkach naturalnych) tworzenia mikropęknięć powierzchni niezależnie od tego, jakiego rodzaju komory starzeniowe zastosowano.

Światło lampy fluorescencyjnej UV nie wywołuje tworzenia craków dla polisulfidu (PS) i jednego z poliuretanów, tj. (P2). Drugi poliuretan (P1) daje bardzo nieznaczne spękanie powierzchni. Jedyny uszczelniacz, który efektywnie tworzy pęknięcia na powierzchni w tych warunkach, to SBS. Tworzą się one po czasie ponad 2000 godzin. Dla porównania podobny efekt dla tego polimeru obserwujemy po 1000 godzinach w WOM i po 1500 godzinach w SUNTEST. Także SUNTEST stwarza odmienny obraz degradacji w porównaniu z XENON-WOM. Na przykład masa polisulfidowa (PS) tylko w SUNTEST tworzy silne spękanie powierzchni (po czasie ok. 1000 godzin), które dalej „rośnie” wraz z czasem ekspozycji. Różnice te wynikają z opisanych wcześniej, dodatkowych czynników działających w urządzeniach do symulowania starzenia pod wpływem czynników pogodowych. Przedstawione powyżej wyniki zostały oparte na obserwacjach i przeprowadzonych równoległe badaniach w ramach jednego z realizowanych wcześniej projektów [188], [189], [204], [211].

8. MAKROFOTOGRAFIA

Na podstawie wyników badań zmian fizykochemicznych powierzchni (głównie warstwy wierzchniej) trudno jest jednoznacznie zaobserwować początek zjawiska degradacji (zwanego także progiem degradacji). Z danych literaturowych wynika, że w tej dziedzinie mogą być przydatne metody badań topografii powierzchni, na przykład mikroskopia sił atomowych AFM lub refleksometria optyczna. Pozwalają one niekiedy na wyznaczenie granicznych warunków starzenia.

Uzyskane wyniki są rozwiązaniem problemów postawionych jako cel tej pracy. Potwierdziły one, że dla uzyskania kompletnego i pełnego obrazu przebiegu zmian w procesie degradacji polimerów należy przeprowadzić kompleksowe badania fizykochemiczne warstwy wierzchniej, ponieważ tylko taki kompleksowy zestaw badań może scharakteryzować skutki wzajemnego oddziaływania procesów fizycznych i chemicznych podczas starzenia tworzyw polimerowych [210].

Takie złożone badania, pozwalające scharakteryzować m.in. trwałość i czas życia polimerów, mają ogromne znaczenie zarówno ze względu na ograniczenie powstawania odpadów w wyniku zbyt szybkiej degradacji zastosowanych w praktyce polimerów, jak i ze względu na degradację polimerów składowanych jako odpady [211÷220].

Makrofotografia to technika rejestracji obrazu, w której fotografowany obiekt zostaje odwzorowany w naturalnych rozmiarach lub jest powiększony. Najważniejszym kryterium decydującym o tym, czy mamy do czynienia z makrofotografią, była zawsze skala powiększenia. Na ogół zakres ten waha się w granicach od 1:1 do 10:1 w odniesieniu do wielkości naturalnej. Często rozszerza się ten obszar do zbliżeń wymagających obiektywów z funkcją makro, czyli do 1:30. Oznacza to, że odległość przedmiotu od obiektywu mieści się w granicach od ogniskowej do jej podwójnej wartości. Większe powiększenia uzyskuje się za pomocą fotografii mikroskopowej. Tu ograniczeniem jest długość światła widzialnego (380÷760 nm), co w efekcie pozwala uzyskać maksymalne powiększenie, rzędu 1200 razy. Zazwyczaj odległość fotografowania w przypadku makrofotografii jest mniejsza niż kilka centymetrów. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie obiektywu standardowego (ogniskowa ok. 50 mm dla formatu 24 x 36) zamocowanego za pomocą pierścieni pośrednich albo mieszka, które zwiększają dystans pomiędzy obiektywem a matrycą. Minusem tego rozwiązania jest strata światła i często brak komunikacji między obiektywem a korpusem, choć są firmy, które produkują pierścienie umożliwiające zachowanie pełnej automatyki pracy aparatu. Można też użyć soczewek nasadkowych (dodatknie), które skracają ogniskową obiektywu. Umieszczamy je bezpośrednio

na przedniej soczewce obiektywu. Soczewki nasadkowe mogą być stosowane razem z innymi urządzeniami do fotografii z małej odległości [221÷224].

Rygorystyczną definicję makrofotografii zastąpiła definicja znacznie szersza. Dziś za zdjęcia makro uznaje się po prostu duże zbliżenia niewielkich przedmiotów wykonane z małych odległości – bez większych wymagań pod kątem skali odwzorowania. Warto jednak pamiętać o oryginalnym znaczeniu tego terminu, które wiązało się ze znacznie większymi wymaganiami technicznymi. Specyfika makrofotografii wiąże się z pewnymi wyzwaniami, czy też problemami, które musimy rozwiązać. Podstawowym problemem, jaki występuje przy tego typu fotografii, jest mała głębia ostrości. Z tego względu bardzo ważne jest precyzyjne jej ustawienie. Niewielka odległość przedmiotowa przeszkadza w niektórych sytuacjach, np. równomierności oświetlenia obiektu. Przewyciężymy to, stosując teleobiektyw makro, który zapewni takie samo powiększenie, ale przy zwiększeniu minimalnej odległości ogniskowania. Niewielką głębię ostrości zwiększymy, przysyłając przysłonę. Jest to typowy problem efektu aberacji sferycznej obiektywu. To z kolei zmusza do zwiększenia czasu ekspozycji i może wywołać poruszenie zdjęcia, spowodowane np. ruchem migawki.

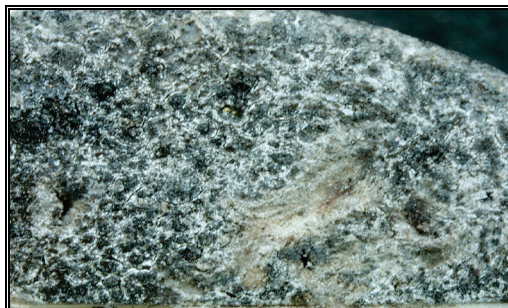
Wykonując zdjęcia będące rejestracją zmian morfologicznych zachodzących na powierzchni starzonych materiałów, musimy pamiętać o znaczeniu, jakie ma perspektywa obrazu. Jeśli użyjemy obiektywu o zbyt małej ogniskowej i wykonamy zdjęcie z małej odległości w porównaniu z przekątną fotografowanej powierzchni, to z reguły uzyskamy prawidłową ostrość jedynie w centralnej strefie obiektu. Brzegi wówczas będą nieostre. Ulegnie także zaburzeniu perspektywa odwzorowania. Ponieważ w dalszym etapie analizy dokonujemy obróbki cyfrowej zdjęcia, uzyskane wyniki nie będą wiarygodne. Z tego samego względu znaczenia nabiera równomierne oświetlenie, uwypuklające zmiany w postaci wżerów i pęknięć. Z powyższych względów aparat musi być ustawiony idealnie w osi prostopadłej do fotografowanej powierzchni.

Zestawienie serii prezentowanych zdjęć

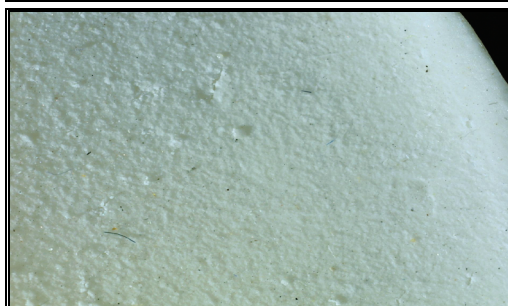
Warunki starzenia atmosferycznego	Makrofotografie powierzchni [powiększenie: 15x]	Makrofotografie przekroju prostopadłego do powierzchni próbki [powiększenie: 15x]
Arizona Floryda SUNTEST UVCON XENON-WOM	masa poliakrylowa AC kopolimer SBS Kraton® masy poliuretanowe P1, P2 masa polisiarczkowa PS masa silikonowa S	masa poliuretanowa P1



Arizona



Floryda

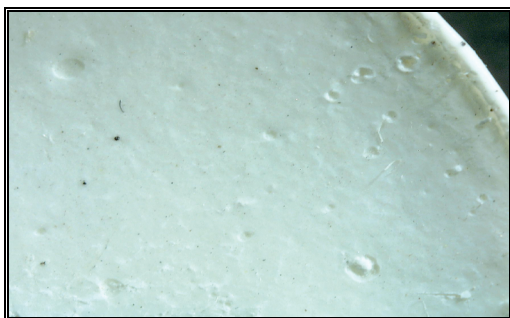


XENON WOM



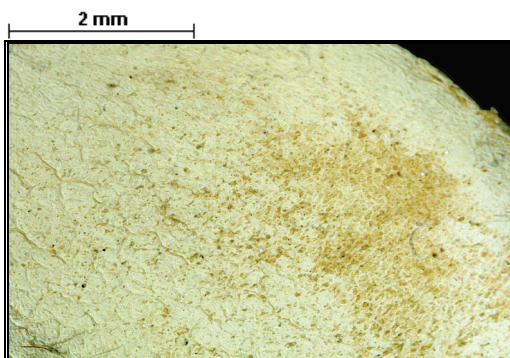
UVCON

Zdj. 8. Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane za pomocą makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza poliakrylowego (Ac) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



SUNTEST

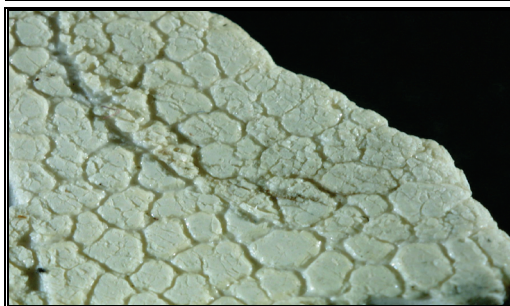
Zdj. 8 (cd.) Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane za pomocą makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza poliakrylowego (Ac) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



Arizona



Floryda



XENON WOM



UVCON

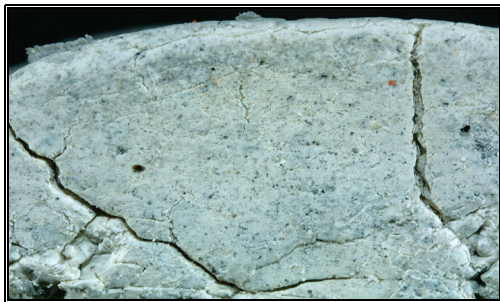


SUNTEST

Zdj. 9. Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla masy uszczelniającej z kopolimeru SBS (Kraton) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych

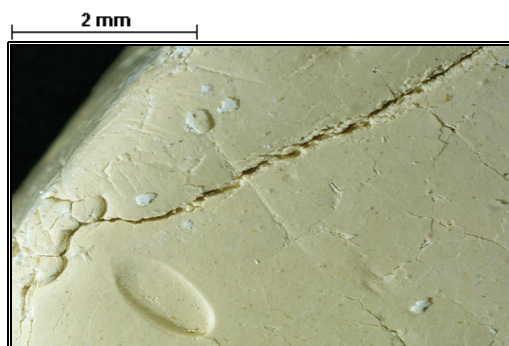


Arizona



Floryda

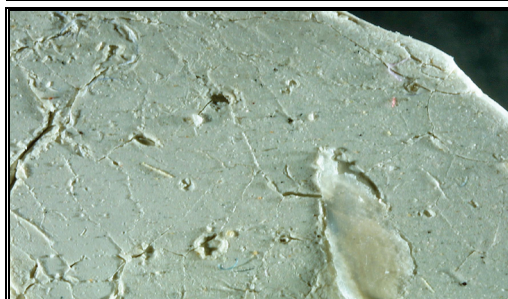
Zdj. 10. Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelniacza poliuretanowego (P1) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



XENON WOM

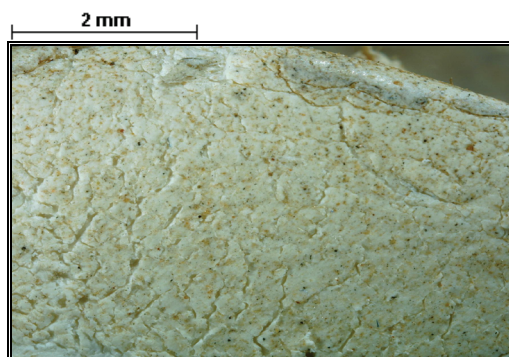


UVCON

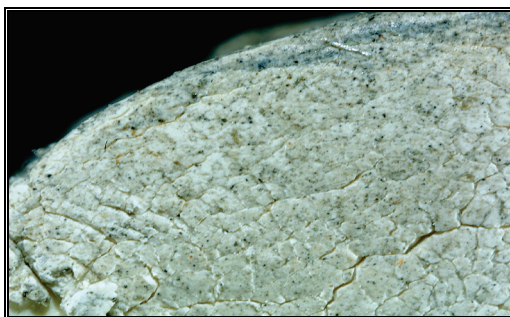


SUNTEST

Zdj. 10 (cd.). Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza poliuretanowego (P1) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



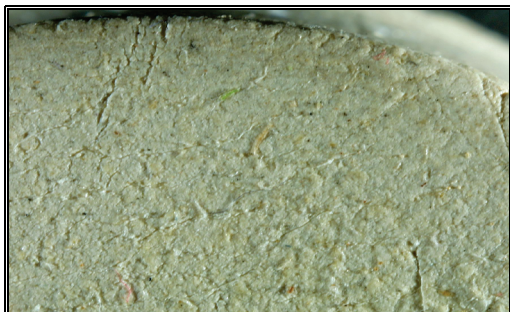
Arizona



Floryda



XENON WOM

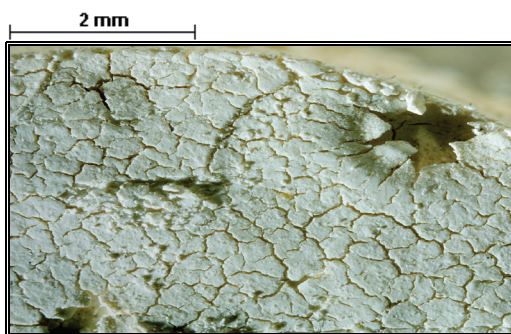


UVCON

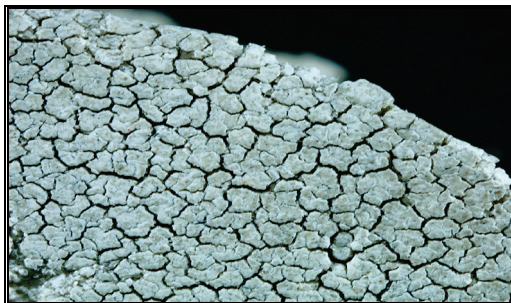


SUNTEST

Zdj. 11. Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza poliuretanowego (P2) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



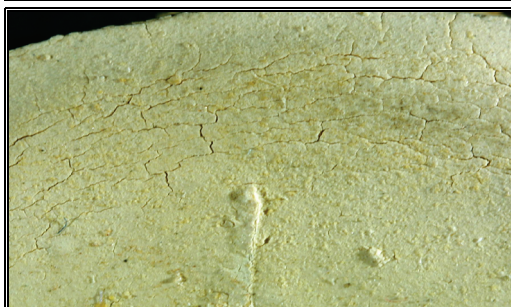
Arizona



Floryda



XENON-WOM

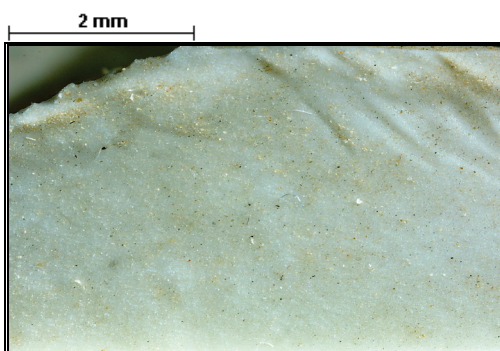


UVCON



SUNTEST

Zdj. 12. Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza polisulfidowego (PS) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



Arizona



Floryda

Zdj. 13. Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza silikonowego (S) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



XENON-WOM



UVCON



SUNTEST

Zdj. 13 (cd.). Zdjęcia powierzchni rzeczywistej (Prz) otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza silikonowego (S) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych

Analiza powyższych obrazów ukazuje ogromne zróżnicowanie zmian zachodzących na ich powierzchni, powstałych w wyniku procesów starzenia w różnych warunkach. Różnice te wynikają z warunków degradacji, jak i rodzaju masy polimerowej.

Wygląd powierzchni uszczelnacza akrylowego (Ac) eksponowanego na Florydzie (klimat gorący i wilgotny) zdecydowanie różni się od innych próbek tego materiału ze względu na bardzo silną adsorpcję drobin zanieczyszczeń. Nie obserwuje się tego efektu w Arizonie, gdzie klimat jest suchy, ale zawiera dużo drobin piasku. Żadna z próbek nie wykazuje formowania pęknięć na

powierzchni materiału, niezależnie od dominujących parametrów procesu starzenia. Wszystkie próbki laboratoryjne wykazują zbliżoną morfologię zmian. Najmniejszy efekt obserwowano dla działania jedynie promieni UV (SUNTEST). Najbardziej wyraźne zmiany obserwowano natomiast dla próbek starzonych w UVCON (fluorescencja UV). Zmiany erozyjne są związane z odparowywaniem wody. Obserwacje pokazują, że powierzchnia w wyniku starzenia staje się bardziej twarda.

Degradacja uszczelnacza SBS Kraton daje ten sam obraz i intensywność zmian dla próbek degradowanych na Florydzie oraz w urządzeniu XENON-WOM. Próbki starzone w UVCON (fluorescencja UV) wykazują bardzo słabe formowanie mikropęknięć. Próbki starzone w Arizonie nie mają charakterystycznych pęknięć na powierzchni. Ekspozycja w urządzeniu SUNSET tworzy zupełnie odmienny (w porównaniu Florydą i XENON-WOM) typ mikropęknięć. Jest to związane z brakiem wpływu wilgoci. Właściwości termoplastyczne powodują, że tworzące się mikropęknięcia są dość płytkie i jakby stopione na krawędziach.

Dwa jednoskładnikowe uszczelniacze poliuretanowe wykazują odmienne zachowanie. Poliuretan P1 tworzy charakterystyczny obraz o podobnej intensywności dla Florydy, Arizony i XENON-WOM. Całkiem odmienną strukturę powierzchni rejestrujemy dla SUNSET i UVCON. Są to wyraźne, lecz niezbyt liczne mikropęknięcia. W przypadku uszczelnacza P2 ekspozycja na Florydzie i XENON-WOM daje długie, ale nieliczne pęknięcia powierzchni. Arizona i SUNSET powodują jednak powstawanie liczniejszych mikropęknięć. Lampa fluorescencyjna (UVCON) nie generuje pęknięć na powierzchni. Powoduje jednak silne żółknięcie powierzchni, czego nie obserwuje się w warunkach naturalnych nawet po trwającej 8 lat ekspozycji.

Uszczelniacz polisulfidowy dla wszystkich metod degradacji daje podobny obraz zmian. Powstają długie, wyraźne pęknięcia. Odmienny obraz obserwujemy dla UVCON. Powstają struktury przypominające powierzchnię „wyschniętego błota”. Tylko w tym przypadku obserwuje się lekko brązowe zabarwienie powierzchni.

W przypadku uszczelniaczy silikonowych nie obserwowano tworzenia mikropęknięć, niezależnie od sposobu ekspozycji. Starzenie w warunkach Florydy powodowało znaczną akumulację zanieczyszczeń (drobiny pyłów). Ekspozycja laboratoryjna (XENON-WOM, SUNTEST, UVCON) powodowała pojawienie się dwójłomności w świetle spolaryzowanym. Efektu tego nie obserwowano dla próbek pochodzących z Florydy i Arizony, prawdopodobnie powodowanych przez zanieczyszczenia osiadające na powierzchni.

Podsumowując powyższe obserwacje, można stwierdzić, że efekty starzenia w XENON-WOM dają podobne morfologicznie zmiany jak dla naturalnych warunków Florydy. Porównanie ekspozycji na Florydzie i w Arizonie daje jakościowo różne efekty, szczególnie dla uszczelnacza SBS (Kraton) i jeden z poliuretanów. Ekspozycja w SUNTEST nie daje defektów typowych dla

warunków naturalnych, tj. Florydy lub Arizony. Jednak w kilku przypadkach powstają zmiany morfologiczne o zbliżonym charakterze, czyli pęknięcia powierzchni.

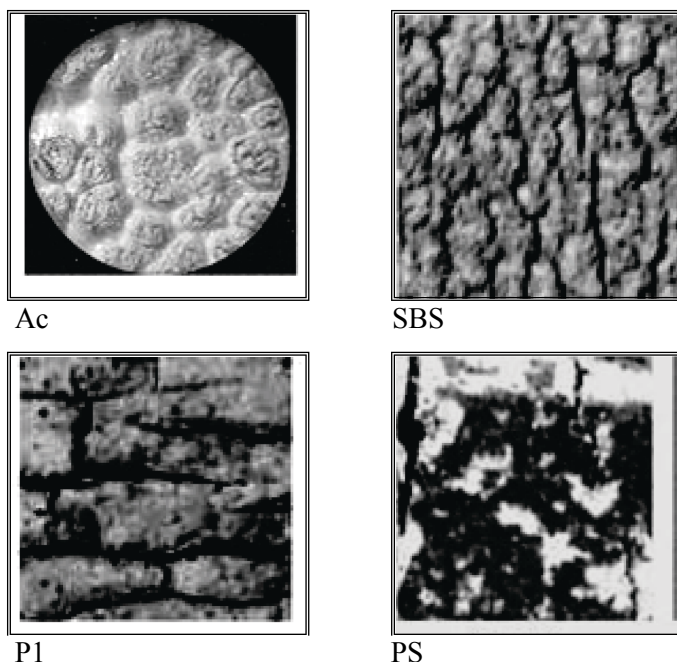
Fluorescencja UV (UVCON) wywołuje defekty o charakterze znacząco różnym od procesów przebiegających w warunkach naturalnych. Dla niektórych próbek (Ac, P1) powstają efekty nieobserwowane w żadnych innych warunkach ekspozycji. Efektywność UVCON jest znacząco niższa niż XENON-WOM, jeśli idzie o intensywność wywoływanych zmian.

W tabeli 5 zestawiono wyniki powyższej analizy. Jeszcze raz należy podkreślić zmienność efektów starzenia w warunkach naturalnych uzależnioną od wpływu dodatkowych czynników środowiskowych i zanieczyszczeń osadzających się na powierzchni. Ten efekt ma często działanie protekcyjne, paradoksalnie chroniące powierzchnię polimeru przed dalszą degradacją. Widoczna jest także duża różnorodność obserwowanych zmian.

Tabela 5. Ocena stopnia zmian powierzchni rzeczywistej (Prz)

	Barwa	Zanieczyszczenia makroskopowe	Morfologia powierzchni
(Ac)	++	++	-
(K)	++	++	++
ARIZONA (P1)	++	++	++
(P2)	++	++	++
(PS)	-	+	++
(S)	-	++	-
(Ac)	++	++	++
(K)	++	+	++
FLORYDA (P1)	++	++	++
(P2)	++	++	++
(PS)	++	+	++
(S)	++	++	-
(Ac)	-	+	+
(K)	++	-	++
SUNTEST (P1)	-	-	-
(P2)	-	-	+
(PS)	++	+	+
(S)	-	-	-
(Ac)	-	+	++
(K)	++	-	++
UVCON (P1)	++	-	++
(P2)	++	+	++
(PS)	++	-	+
(S)	-	-	-
(Ac)	-	+	+
(K)	++	-	++
XENON-WOM (P1)	++	-	+
(P2)	++	-	++
(PS)	-	-	++
(S)	-	-	-

Dla porównania przedstawiono poniżej obraz zmian spowodowanych przez długotrwałe starzenie w warunkach naturalnych. Proces prowadzono przez 8 lat na pustyni w Arizonie. Nie badałem bezpośrednio tych próbek. Wiem jednak, że w stosunku do takich samych materiałów, starzonych w podobnych warunkach przez 1 rok, główna różnica polegała na wytworzeniu relatywnie grubej warstwy pasywacyjnej. W jej skład wchodziły produkty degradacji masy uszczelniającej i dużo osadzonych pyłów i piasku. Wytwarzało to skuteczną barierę przed promieniowaniem UV oraz czynnikami atmosferycznymi. Obserwowano intensywny efekt kredowania powierzchni. Stabilności tak wytworzonej „warstwy ochronnej” sprzyjała bardzo mała ilość opadów atmosferycznych.



Zdj. 14. Obraz zmian dla polimerowych mas uszczelniających poddanych długotrwałemu (8 lat) starzeniu w warunkach naturalnych

Zmiany grubości warstwy ulegającej degradacji

Zmiany w morfologii i topografii powierzchni rzeczywistej (Prz) przedstawiono na przykładzie uszczelniacza poliuretanowego (P1). Poniżej widoczne są makrofotografie przekrojów poprzecznych dla warstwy przypowierzchniowej, w zależności od warunków starzenia. Obserwacje te zestawiono w tabeli 6.

Z analizy zdjęć przekrojów wynika, że dla poliuretanu P1 obrazy efektów uzyskanych na Florydzie oraz w urządzeniu XENON-WOM są porównywalne. W pozostałych przypadkach efekt korelacji jest raczej niewielki. Co ciekawe

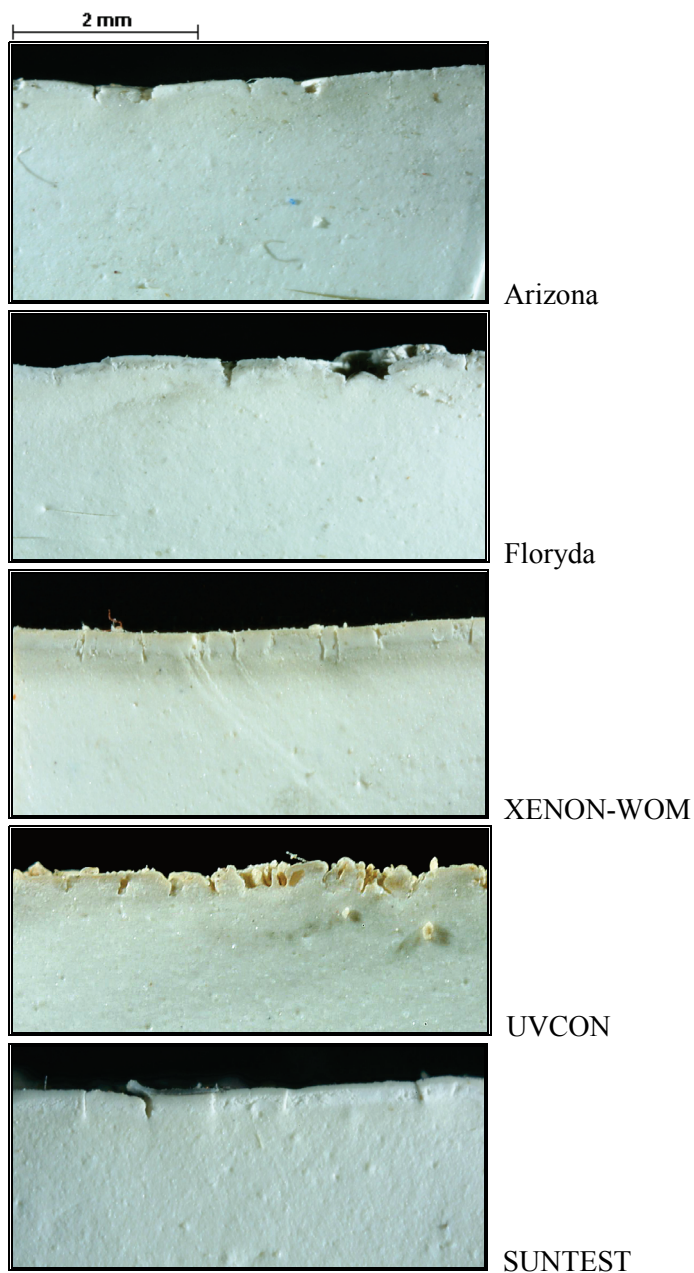
i odmienne w stosunku do wcześniejszych obserwacji, brak jest wytwarzania wyraźnej strefy degradacyjnych w przypadku procesu prowadzonego w urządzeniu SUNTEST.

Tabela 6. Zmiana barwy i topografii powierzchni w badanych próbkach

Uszczelniacz poliuretanowy (P1)	Topografia przekroju prostopadłego do powierzchni rzeczywistej (Prz)
ARIZONA	wyraźna warstwa wierzchnia
FLORYDA	bardzo wyraźna warstwa wierzchnia
XENON-WOM	wyraźna warstwa wierzchnia
UVCON	bardzo wyraźna warstwa wierzchnia, silnie rozwinięta powierzchnia rzeczywista (Prz)
SUNTEST	bardzo niewyraźna warstwa wierzchnia

Jedyny efekt to nieliczne pęknięcia powierzchni. Porównując przekroje, nie obserwujemy tu podobieństwa do starzenia w innych warunkach laboratoryjnych lub naturalnych. Obserwacja ta jest odmienna od wniosków z porównania morfologii powierzchni, gdzie widoczne były ewidentne zmiany powierzchni. Jak widać, analiza przekroju prowadzi do odmiennych wniosków. Dla próbki starzonej w aparacie UVCON w odróżnieniu od pozostałych próbek obserwowano dodatkowo wyraźną zmianę barwy powierzchni oraz ukształtowanie wyraźnej strefy zmian morfologii warstwy powierzchniowej.

W przypadku pozostałych polimerów zmiany przekroju były zróżnicowane. Największe zmiany zaobserwowano dla uszczelnacza polisiarczkowego. Dla uszczelnacza silikonowego praktycznie nie obserwowano większych zmian. Jak wynika z powyższych obserwacji, analiza obrazu jedynie powierzchni starzonego polimeru daje niekompletny obraz zmian degradacyjnych.



Zdj. 15. Zdjęcia przekroju poprzecznego otrzymane techniką makrofotografii cyfrowej przy powiększeniu 15x dla uszczelnacza poliuretanowego (P1) poddanego starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych

9. SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Skaningowy mikroskop elektronowy jest najpowszechniej stosowanym urządzeniem służącym do otrzymywania obrazów mikropowierzchni ciał stałych. Swoją popularność zawdzięcza znakomitej rozdzielczości mikrofotografii, łatwości ich interpretacji, skromnym wymaganiom technik preparacyjnych badanego materiału oraz łatwej obsłudze aparatu.

Teoretyczną podstawę mikroskopii elektronowej stanowi mechanika falowa i optyka elektronowa. Hipoteza falowej natury materii de Broglie'a z 1924 roku zakładała, że z poruszającą się cząstką materialną związane jest rozchodzenie się fali o długości λ , określonej wzorem:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot v}$$

gdzie:

$p = m \cdot v$ – pęd cząstki o masie m i prędkości v ,

h – stała Plancka.

Do rozwoju optyki elektronowej przyczynił w 1926 roku się Busch, który jako pierwszy zaprezentował właściwości ogniskujące pola elektrostatycznego i magnetycznego oraz odkrył soczewki elektronowe. Udowodnił, że podlegają one takim samym prawom optyki geometrycznej jak soczewki szklane. Wkrótce potem w 1931 roku został skonstruowany pierwszy transmisyjny mikroskop elektronowy TEM przez E. Ruska. Dopiero w 1946 roku von Ardenne zbudował pierwszy skaningowy mikroskop elektronowy SEM.

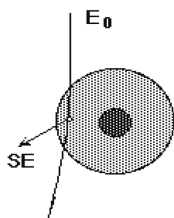
Elektron zanim całkowicie utraci energię w materiale, ulega kilkuset rozproszeniom, które dla uproszczenia dzieli się na:

- sprężyste (elastyczne), to znaczy powodujące jedynie zmianę kierunku ruchu elektronu,
- niesprężyste (nieelastyczne), to znaczy powodujące zmniejszanie ich energii.

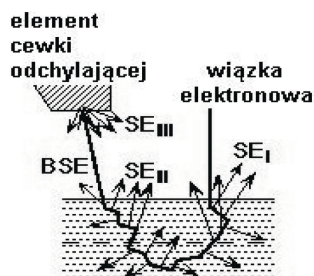
W przypadku rozpraszania elektronów w sposób sprężysty, w wyniku pojedynczych rozproszeń wysokokątowych oraz wielu rozproszeń niskokątowych część elektronów wnikających w próbkę zmienia kierunek ruchu od 5° do 180° i porusza się ku powierzchni próbki. Elektrony te nazywa się elektronami rozproszonymi wstecznie BSE (ang. *backscattered electrons*). Część elektronów rozproszonych wstecznie blisko powierzchni próbki opuszcza próbkę jako tak zwane elektrony odbite, pozostałe elektrony ulegają absorpcji.

Elektrony padające na powierzchnię próbki są przez nią rozpraszane wstecznie w zależności od średniej lokalnej liczby atomowej w danym mikroobszarze. Im większa liczba atomowa danego obszaru próbki, tym większy stopień rozpraszania wstecznego, a więc silniejszy sygnał pochodzący od elektronów odbitych, co powoduje pojawienie się jaśniejszego obszaru na ekranie. W ten sposób obraz skaningowy z kontrastem pochodzącym od elektronów odbitych dostarcza w pierwszym przybliżeniu informacji dotyczących rozkładu średniej liczby atomowej w próbce, czyli zmian składu chemicznego w mikroobszarach. Natomiast rozpraszanie elektronów w sposób niesprężysty jest źródłem sygnałów wykorzystywanych w badaniach materiałów, między innymi w mikroanalizie rentgenowskiej. Oddziaływania niesprężyste z elektronami powłok wewnętrznych (walencyjnych) atomów próbki prowadzą do jonizacji atomów i emisji kwantów charakterystycznego promieniowania X lub elektronów Augera. Elektrony wtórne SE (ang. *secondary electrons*) powstają w wyniku:

- oddziaływania elektronów pierwotnych IE z atomami próbki – SE(I),
- oddziaływania elektronów BSE z atomami próbki – SE(II),
- uderzeń elektronów BSE o dużej energii w cewki odchylające lub inne stałe elementy znajdujące się blisko próbki – SE(III).



Rys. 19. Rozpraszania niesprężyste



Rys. 20. Powstawanie elektronów SE

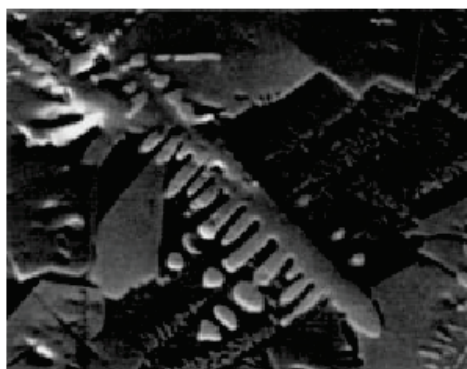
Elektrony wtórne SE dają obraz, którego kontrast jest silnie związany z topografią próbki, gdyż emisja tych elektronów zależy od kąta padania elektronów pierwotnych IE na powierzchnię próbki w danym mikroobszarze. Zdolność rozdzielcza dla elektronów wtórnych jest znacznie lepsza aniżeli dla elektronów odbitych BSE. W ten sposób wszystkie nierówności powierzchni próbki mogą być wyraźnie przedstawione. Obraz uzyskiwany za pomocą elektronów wtórnych jest bardzo pomocny przy wyborze miejsc do mikroanalizy rentgenowskiej.

Uzyskana na mikrofotografii struktura badanej powierzchni przejawia się w postaci zmian natężenia promieniowania fluorescencyjnego na ekranie. Kontrast C, jako wielkość względna, przyjęta za zmianę tego natężenia, jest złożoną funkcją parametrów optycznych mikroskopu elektronowego i zjawiska rozpraszania elektronów. Kontrast zależy od:

- grubości i gęstości materiału,
- liczby porządkowej i masy atomowej pierwiastków wchodzących w jego skład,
- apertury obiektywu α_0 ,
- napięcia przyspieszającego elektronów U .

Odpowiada on różnicy sygnałów, jaki wytwarza kolektor elektronów dla dwóch punktów próbki A i B, z których odbywa się rozpraszanie elektronów w sposób sprężysty (tak zwany kontrast amplitudowy) lub niesprężysty (tzw. kontrast dyfrakcyjny).

W konwencjonalnym mikroskopie wszystkie punkty obiektu są jednocześnie oświetlone wiązką promieniowania padającego i po jego przejściu przez badany preparat, obiektyw tworzy pełny obraz przedmiotu. Ten jednoczesny sposób powstawania wszystkich elementów obrazu nosi nazwę zasady Abbe'go.



BSE



SE

Zdj. 16. Różnice w kontraście obrazu elektronowego w zależności od sposobu rozpraszania elektronów

W skaningowym mikroskopie elektronowym na ekranie wykorzystano metodę skaningową tworzenia obrazu, polegającą na kolejnym składaniu poszczególnych elementów obrazu w jedną całość. Polega ona na podziale przedmiotu na n tzw. punktów przedmiotowych (przedmiot podzielony jest na n wąskich pasemek i małych obszarów elementarnych, o wielkości równej powierzchni przekroju wiązki elektronów). Sterowana wiązka elektronów, zwana sondą elektronową, przemieszcza się (skanuje) po kolei punkty przedmiotowe. Promieniowanie przechodzące przez elementarny obszar przedmiotu ulega odbiciu lub rozproszeniu, następnie jest zbierane przez odpowiedni kolektor i zamieniane w prąd elektryczny, który po wzmocnieniu i przekształceniu na zmiany napięcia, steruje natężeniem wiązki elektronowej odtwarzającej obraz na ekranie. Istnieje zatem ścisła korelacja czasowo-przestrzenna w przesyłaniu informacji od badanego przedmiotu, a na ekranie komputera powstaje obraz końcowy. Powiększenie obrazu M w mikroskopie elektronowym jest określone przez stosunek

rozmiarów tego obrazu c do rozmiarów analizowanego kadru (skanu) na badanej w rzeczywistości powierzchni x .

Nieuzbrojone oko rozróżnia szczegóły o wielkości około 0,1 mm (100 μm), jest to zdolność rozdzielcza ludzkiego oka d dla tzw. odległości dobrego widzenia 250 mm. Zdolność rozdzielcza d_{zr} jest to najmniejsza odległość między dwoma punktami preparatu, które za pomocą mikroskopu można rozróżnić. W mikroskopach elektronowych można ją określić w pierwszym przybliżeniu jako sumę średnicy wiązki elektronowej i średnicy obszaru generacji sygnału, zatem jest ona kompromisem między aberracją sferyczną i dyfrakcją elektronów.

Uzyskanie minimalnej średnicy wiązki przy określonej wartości jej prądu wymaga dobrania optymalnego kąta aperturowego α_o wiązki ogniskowanej na obiekcie. Współczesne mikroskopy elektronowe EM osiągają d_{zr} w przedziale 0,2÷2 nm (z obliczeń teoretycznych jej graniczna wartość wynosi 0,17÷0,32 nm). Ze zdolnością rozdzielczą ściśle wiąże się pojęcie powiększenia użytecznego M_u . Stosowanie większych powiększeń niż ta wartość może być dogodniejsze jedynie przy interpretacji zdjęć z mikroskopu elektronowego, nie ujawni jednak nowych szczegółów na obrazie.

Jedną z najcenniejszych właściwości skaningowego mikroskopu elektronowego jest to, że wiele próbek można oglądać praktycznie bez specjalnego ich przygotowania. Grubość próbki jest tu również bez znaczenia, choć ograniczenia w tym zakresie wprowadza konstrukcja i gabaryty komory preparatowej mikroskopu.

Jedynie próbki nieprzewodzące, np. większość tworzyw polimerowych, mogą być kłopotliwe w procedurze przygotowawczej. Problem w przypadku izolatorów polega na tym, że pod wpływem wiązki elektronów, ładunki ujemne z próbki kumulują się przy powierzchni, będąc dla wiązki polem hamującym. Zjawisko powoduje odchylenie wiązki, prowadzące do wystąpienia zniekształceń obrazu. Ponadto, występowanie powierzchniowego ładunku wpływa w znacznym stopniu na emisję elektronów wtórnych (SE). Powyższych efektów ładowania unika się, stosując:

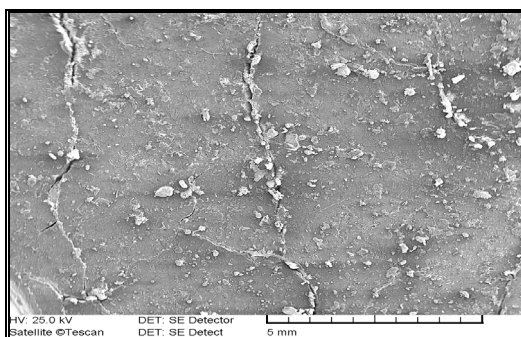
- pokrywanie próbki materiałem przewodzącym,
- mocowanie próbki za pomocą pasty srebrowej lub taśmy grafitowej,
- niskie napięcia przyspieszające.

Do pokrywania próbki używa się przewodzącej warstwy węgla lub metali szlachetnych (Au, Au/Pd, Ag, Cr, Pt/Pd). Celem pokrywania jest osiągnięcie warstwy o jednakowej grubości (1÷100 nm), która byłaby repliką (pozytywem) preparowanej powierzchni. Praktycznie realizuje się to za pomocą naparowania próżniowego w specjalnych urządzeniach, tj. napyłarkach próżniowych. Metodę taką wykorzystano podczas pomiarów wykonanych na mikroskopie Tesla 340 BS.

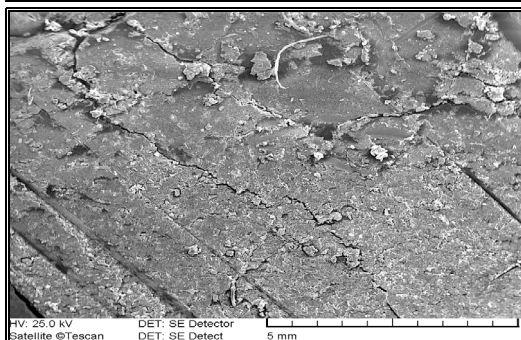
Innym, często wygodniejszym rozwiązaniem jest wykorzystanie mikroskopu pracującego m.in. w atmosferze pary wodnej. Pozwala to uniknąć kłopotliwej konieczności pokrywania badanych obiektów warstwą materiałów przewodzących. W prezentowanych badaniach wykorzystano takie rozwiązanie, tj. FEI Quanta F200.

Wyniki otrzymane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

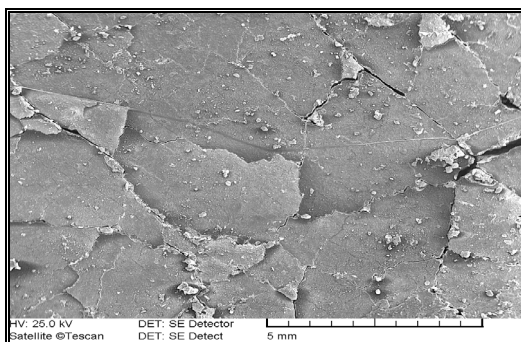
Prezentowaną skalę powiększeń wybrano, aby móc bezpośrednio porównać szczegóły obrazów ze zdjęciami wykonanymi za pomocą techniki makrofotografii cyfrowej. Im większa jest liczba atomowa z danego obszaru próbki, tym większy stopień rozproszenia wstecznego elektronów z wiązki elektronowej skanującej daną powierzchnię, a więc silniejszy sygnał pochodzi od elektronów odbitych, co powoduje wystąpienie obszaru jaśniejszego na ekranie. W ten sposób obraz skaningowy z kontrastem pochodzącym od elektronów odbitych BSE dostarczył w pierwszym przybliżeniu informacji dotyczących rozkładu średniej liczby atomowej w próbce, czyli zmian składu chemicznego w mikroobszarach. Wyraźnym jest więc, że główną fazą badanych próbek stanowi matryca polimerowa (węglowodorowa), a jaśniejsze fragmenty korespondują z obecnością związków nieorganicznych.



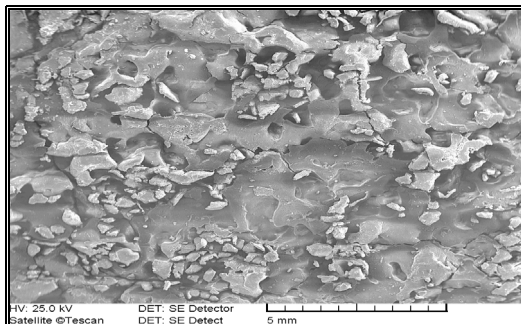
Arizona



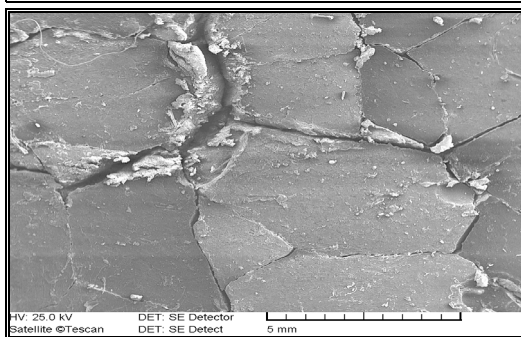
Floryda



XENON-WOM



UVCON



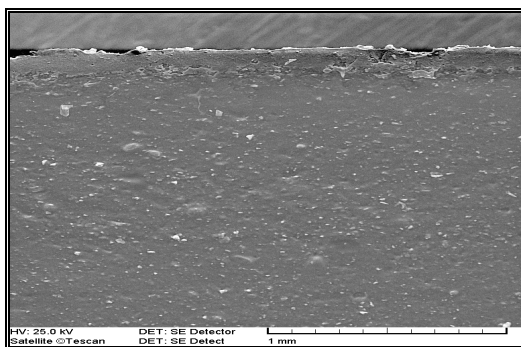
SUNTEST

Zdj. 17. Zdjęcia SEM przedstawiają powierzchnię rzeczywistą uszczelnacza na bazie poliuretanu (P1), dla 15x powiększenia. Uszczelniacz poddano starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych

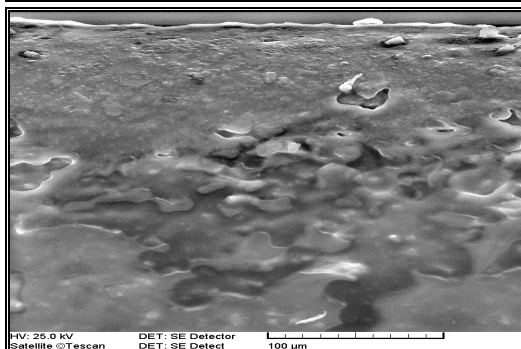
W analizie powierzchni dla próbki uszczelnacza poliuretanowego (P1) widoczna jest zasadnicza różnica charakteru powierzchni próbki starzonej w aparacie UVCON (światło emitowane przez lampy fluorescencyjne) w stosunku do pozostałych próbek, starzonych w innych warunkach. Co ciekawe, obserwujemy względne podobieństwo obrazu zmian degradacyjnych powierzchni uszczelnacza, odpowiednio dla Arizony i SUNTESTU oraz Florydy i XENON-WOM. W przypadku innych metod analizy dość często obserwowano znaczne podobieństwo zmian zachodzących podczas starzenia dla warunków Florydy oraz XENON-WOM, Jednak w pozostałych przypadkach wzajemne relacje podobieństw były często znacząco odmienne.

Przekrój strefy przypowierzchniowej

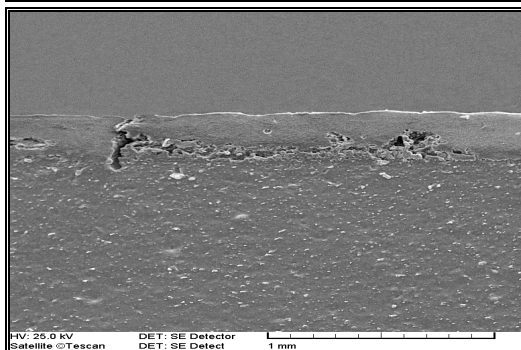
Poniżej zaprezentowano obrazy przekroju poprzecznego (P_{rz}) dla uszczelnacza poliuretanowego (P1) przy różnych stopniach powiększenia [60x i 320÷390x], otrzymane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej.



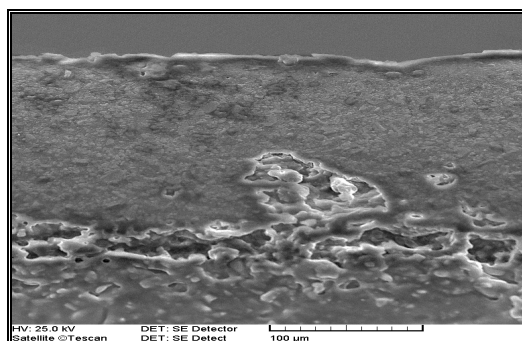
Arizona [x60]



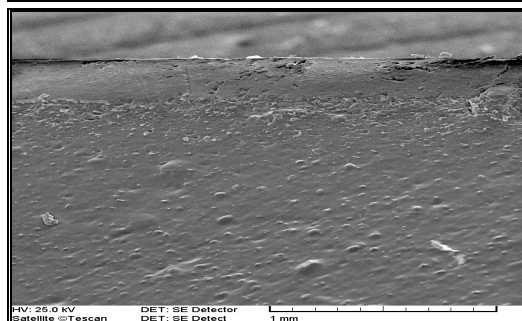
Arizona [x390]



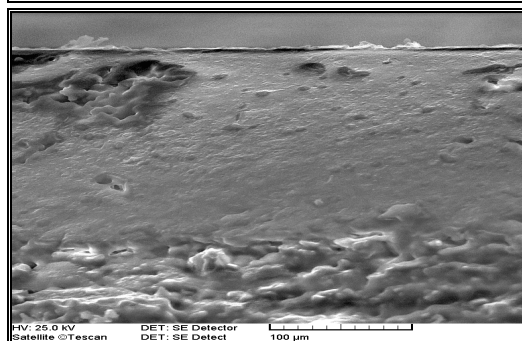
Floryda [x60]



Floryda [x380]

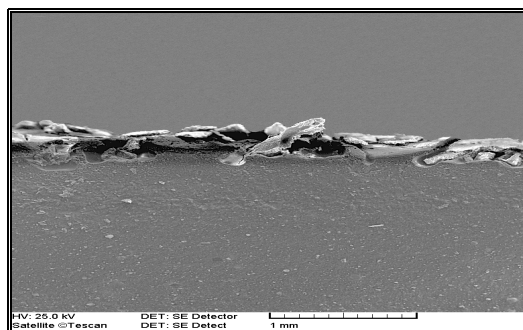


XENON-WOM [x60]

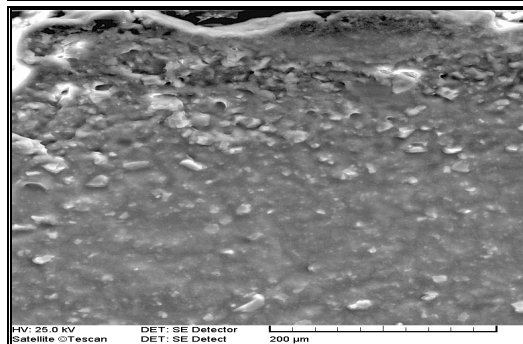


XENON-WOM [x 380]

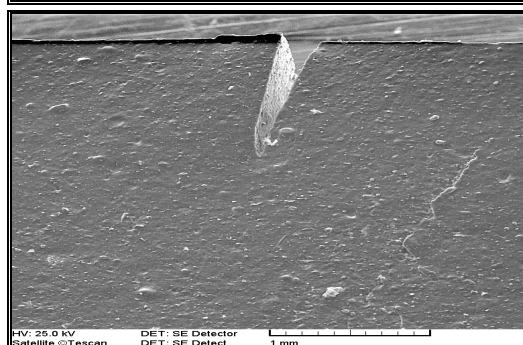
Zdj. 18. Zdjęcia SEM przedstawiają przekrój poprzeczny uszczelnacza na bazie poliuretanu (P1), dla różnych powiększeń. Uszczelniacz poddano starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych



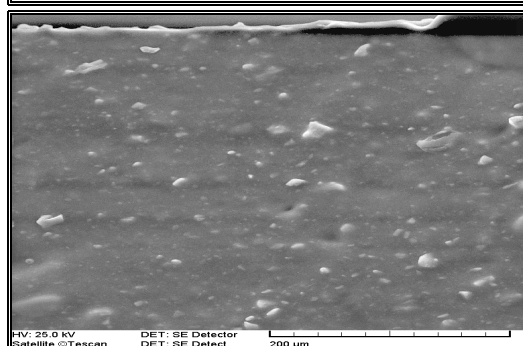
UVCON [x60]



UVCON [x320]



SUNTEST [x60]



SUNTEST [x320]

Zdj. 19. Zdjęcia SEM przedstawiają przekrój poprzeczny uszczelnacza na bazie poliuretanu (P1), dla różnych powiększeń. Uszczelniacz poddano starzeniu w warunkach naturalnych oraz laboratoryjnych

Z powyższych obserwacji widać, że dla poliuretanu (P1) porównywalne są efekty uzyskane na Florydzie oraz w urządzeniu XENON-WOM. W pozostałych przypadkach brak efektu korelacji. Zadziwiający jest brak wytwarzania strefy degradacyjnych zmian powierzchniowych w przypadku SUNTEST. Jedyny widoczny efekt to pęknięcia na powierzchni. Porównując przekroje materiału, nie obserwujemy żadnego podobieństwa do starzenia w warunkach Arizony, tak jak odnotowano to poprzednio dla obserwacji tylko samej warstwy powierzchniowej.

Jak wynika z powyższej obserwacji, wykorzystanie w ocenie zmian zachodzących w wyniku degradacji jedynie fragmentarycznych wyników (np. tylko analizy obrazu powierzchni) może czasem prowadzić do całkowicie fałszywych wniosków.

Tabela 7. Wyniki badań mikroskopowych przekroju poprzecznego dla uszczelnacza poliuretanowego. Ocena grubości warstwy odpowiadającej procesom starzenia

Silant poliuretanowy (P1)	a – strefa przypowierzchniowa [μm]	b – strefa orientacji [μm]
Arizona	120	67
Floryda	220	85
XENON-WOM	236	91
UVCON	42	77
SUNTEST	–	–

Pomiar średniej grubości zdegradowanej warstwy w pełni potwierdza powyższe obserwacje. W zależności od stopnia powiększenia widoczne są obszary zmian dla stref przypowierzchniowych starzonych próbek. Przedstawiono zdjęcia dla różnych powiększeń. Mimo wielokrotnych prób nie w każdym przypadku udawało się uzyskać odpowiednią jakość zdjęć wykonanych mikroskopem SEM.

10. MIKROANALIZA RENTGENOWSKA (EDX)

Promieniowanie rentgenowskie, zwane przez odkrywcę promieniowaniem X, stanowi wycinek widma promieniowania elektromagnetycznego obejmującego zakres energii od około 100 eV do 100 keV. Jest to setki tysięcy razy więcej od zakresu energii odpowiadającego światłu widzialnemu (1,5÷3,0 eV). Stąd znacznie większa rozdzielczość i możliwość obserwacji obiektów przy powiększeniach rzędu 10^6 dla mikroskopu SEM (tysiąc razy większych niż dla mikroskopu optycznego).

Drugą zaletą wykorzystania tego promieniowania to mikroanaliza rentgenowska, polegająca na wzbudzeniu charakterystycznego promieniowania pierwiastków będących składnikami badanej próbki. Powstaje przez zogniskowaną na mikroobszarze wiązkę elektronów o odpowiednio wysokiej energii, a następnie analizie charakterystycznych dla poszczególnych pierwiastków energii tego promieniowania.

Określenie długości fal (energii) kwantów promieniowania X, wzbudzonych w analizowanym mikroobszarze, umożliwia identyfikację pierwiastków, natomiast pomiar natężeń wybranych linii spektralnych poszczególnych pierwiastków – określenie ich stężeń w próbce. Rząd wielkości energii kwantów promieniowania X odpowiada obserwacji struktur atomowych, składu pierwiastkowego substancji, z których są one emitowane. Różnice w budowie elektronowej atomów powodują, że każdy ze wzbudzonych w próbce pierwiastków wysyła serie widmowe charakterystyczne dla jego poszczególnych poziomów energetycznych. Do detekcji stosowane są zasadniczo dwie metody:

- spektrometria z dyspersją długości fali WDS (ang. *wavelength dispersive spectrometry*), tak zwana spektrometria rentgenowska WDX,
- spektrometria z dyspersją energii EDS (ang. *energy dispersive spectrometry*), tak zwana spektrometria rentgenowska EDX.

W pierwszej metodzie wykorzystywany jest spektrometr krystaliczny, w którym emitowane z próbki promieniowanie rentgenowskie ulega dyspersji na kryształ analizującym zgodnie z prawem dyfrakcji Bragg'a. W drugiej metodzie półprzewodnikowy detektor promieniowania X jest z reguły umieszczony bezpośrednio przy próbce i zbiera całe spektrum emitowanego promieniowania rentgenowskiego w możliwie dużym kącie bryłowym. Natomiast analiza sygnału pochodzącego od promieniowania rejestrowanego przez detektor jest dokonywana przez specjalny układ elektroniczny, rozdzielający wysokość przekazywanych impulsów, czyli tak zwany analizator wielokanałowy.

Ilościowa analiza rentgenowska jest realizowana w dwóch etapach:

- wykonanie pomiaru natężeń charakterystycznego dla pierwiastków promieniowania rentgenowskiego – składników próbki oraz w identycznych warunkach wykonanie pomiarów dla wzorców o znanym składzie chemicznym,
- eksperymentalne powiązanie wyznaczonych stosunków natężeń, promieniowania X pierwiastków – składników próbki do natężenia w identycznych warunkach, dla wzorców o znanym składzie chemicznym, ze stężeniami pierwiastków za pomocą metod korekcyjnych.

Powierzchnie próbek materiałów nieprzewodzących, tj. tworzyw polimerowych, należy pokryć cienką warstwą przewodnika, tak jak w przypadku stosowania skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Przy czym mikroanalizator rentgenowski jest w układzie sprzężonym z mikroskopem elektronowym. Zaletą takiego rozwiązania jest połączenie w jednym aparacie dużej zdolności rozdzielczej i wysokiej czułości detekcji promieniowania X. W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej wymagane jest użycie wzorców, które stanowią czyste spektralnie pierwiastki, jednorodne stopy o dokładnie znanym składzie chemicznym albo związki stechiometryczne. Wskazane jest, aby wzorce miały własności fizyczne i chemiczne zbliżone do badanych próbek. Mikroanaliza rentgenowska jest metodą lokalną, co oznacza, że analiza jednego punktu pomiarowego nie jest reprezentatywna dla całej próbki. W mikroanalizie rentgenowskiej stężenia badanych pierwiastków wyznacza się, mierząc natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Liczba kwantów tego promieniowania emitowanych w ciągu określonego czasu przez badany pierwiastek jest proporcjonalna do zawartości tego pierwiastka w próbce.

Wykrywalność, czyli najmniejsze stężenie pierwiastka, które może być określone w analizowanym mikroobszarze, jest rzędu $0,01 \div 0,001\%$ dla pierwiastków o średniej i wysokiej liczbie atomowej, co odpowiada masie $10^{-15} \div 10^{-17}$ g. Dokładność ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej jest, dzięki rozwojowi zaawansowanych metod korekcyjnych, rzędu 1% zawartości analizowanego pierwiastka. Najczęściej stosowaną metodą korekcyjną jest metoda ZAF, uwzględniająca poprawki na: efekt różnicy liczb atomowych Z, absorpcję A oraz fluorescencję F.

Zwiększając energię promieniowania rentgenowskiego, możemy uzyskiwać średni skład pierwiastkowy dla coraz głębiej położonych warstw badanego materiału. Przeprowadzenie tego typu analiz dla materiałów poddanych degradacji pozwala zaobserwować zmiany zachodzące w samej strukturze materiału, przemieszczanie się dodatków (np. obserwacja dyfuzji soli cyny dodawanej do PVC jako stabilizator – projekt wykonywany dla ATLAS EDC – dane niepublikowane) oraz obserwacje zmian w strefie przypowierzchniowej związanych z osadzaniem się na niej różnych zanieczyszczeń. Metoda okazała się bardzo

użyteczna przy obserwacji „kredowienia” powierzchni mas polimerowych, gdy inne techniki były do tego celu praktycznie bezużyteczne.

Charakterystyka obiektu badań

Obiektem badań były próbki różniących się chemicznie uszczelniaczy polimerowych, Skład ilościowy i przykładowy skład jakościowy materiałów przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Skład ilościowy i jakościowy badanych grup polimerowych mas uszczelniających

Skład ilościowy	Skład jakościowy – składniki dodatkowe- (skład elementarny)
1. Poliakrylowa masa uszczelniająca (Ac)	
System: 1-składnikowy Główny składnik: poliakryl (elastomer) Sieciovanie: odparowanie rozpuszczalnika (wody)	1. CaCO_3 albo kaolin 2. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 3. N, S, C, H 4. PO_4^{3-} 5. SiO_2 6. CSi_4
2. Masa uszczelniająca SBS kopolimer Kraton (K)	
System: 1-składnikowy Główny składnik: terpolimer SBS styren/butadien/ styren (elastomer)	1. S, C, OH 2. PO_4^{3-} 3. C, H, O 4. N, O 5. Zn, S, C 6. talk $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
3. Poliuretanowa masa uszczelniająca (P1, P2)	
System: 1-składnikowy Główny składnik: poliuretan Sieciovanie: w wyniku reakcji chemicznej	1. CaCO_3 albo kaolin 2. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ albo 3. BaSO_4 albo zeolity (Na, Al, Si, K, Mg) 4. N, S, C, H, S, C, OH 5. PO_4^{3-} , SiO_2 , TiO_2 albo 6. FeTiO_3 , Sn org. 7.
4. Polisiarczkowa masa uszczelniająca (PS)	
System: 1-składnikowy Główny składnik: polisiarczek (elastomer) Sieciovanie: w wyniku reakcji chemicznej	1. CaCO_3 albo kaolin 2. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ albo 3. dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 4. albo SiO_2 , C, H, O, CSi_4
5. Uszczelniaacz silikonowy (S)	
System: 1-składnikowy Główny składnik: polisiloksan (elastomer) Sieciovanie: w wyniku reakcji chemicznej lub pod wpływem UV	1. CaCO_3 albo kaolin 2. $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ albo SiO_2 3. N, S, C, H 4. CSi_4 , TiO_2 5. Pt, Si

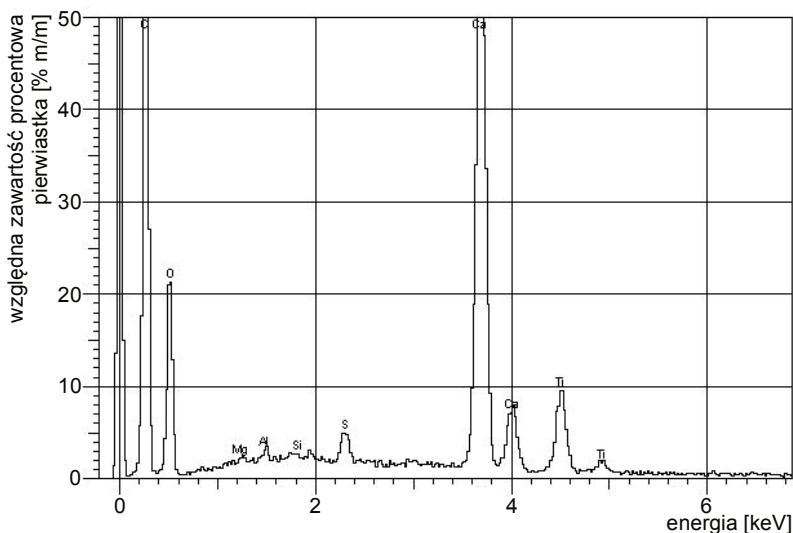
Mikroanalizę rentgenowską wykonano za pomocą rentgenowskiego analizatora typ EDX sprzężonego ze skaningowym mikroskopem elektronowym Tesla BS 340, w warunkach niskiej próżni. Badania w celach kontrolnych powtórzono na mikroskopie FEI Quanta F200.

Wykonano następujące serie pomiarowe:

- Spektrogramy EDX dla powierzchni rzeczywistej (P_{rz}), powiększenie 100x dla uszczelniacza poliuretanowego (P1).
- Spektrogramy EDX dla rdzenia (d) – przekrój równoległy do powierzchni rzeczywistej (Prz), powiększenie 100x dla uszczelniacza poliuretanowego (P1).
- Spektrogramy EDX dla rdzenia (d) i strefy przypowierzchniowej (a) – przekrój prostopadły do powierzchni rzeczywistej (P_{rz}), powiększenie 1000x dla uszczelniacza poliuretanowego (P1).

Wyniki otrzymane za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej (EDX): Powierzchnia rzeczywista (P_{rz})

Przedstawiono wyniki uzyskane dla uszczelniacza poliuretanowego (P1). Obraz powierzchni dla 100x powiększenia oraz wynik analizy EDX (skład pierwiastkowy) uzyskany dla różnych warunków starzenia.



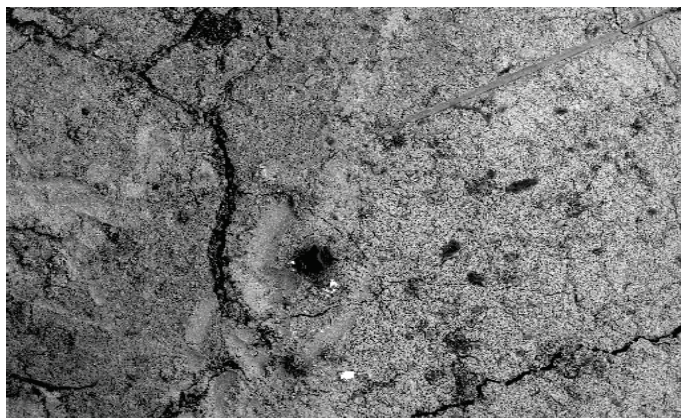
Rys. 21. 1. Spektrogram (widmo) EDX dla powierzchni rzeczywistej (P_{rz}) uszczelniacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach Arizony



C	33,30
O	43,84
Na	0,24
Mg	0,42
Al	1,49
Si	3,69
S	0,39
K	0,30
Ca	11,46
Ti	4,20
Fe	0,67
Cl	-

Rys. 21.2. Mikrofotografia analizowanej powierzchni
rzeczywistej (P_{rz}) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego
w warunkach Arizony

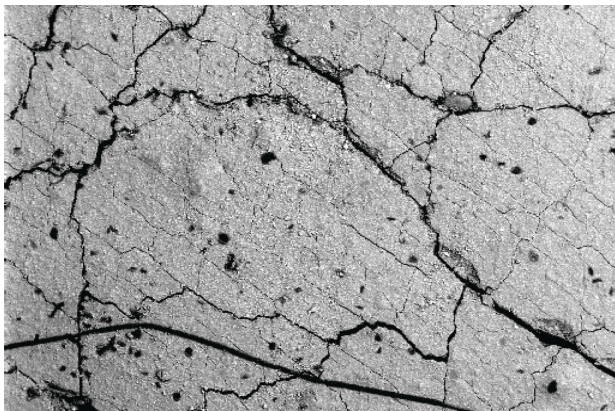
Skład chemiczny
[% wag.]



C	26,72
O	43,75
Na	-
Mg	0,24
Al	0,75
Si	0,61
S	0,25
K	-
Ca	12,71
Ti	14,98
Fe	-
Cl	-

Rys. 22. Mikrofotografia analizowanej powierzchni
rzeczywistej (P_{rz}) uszczelnacza poliuretanowego (P1)
starzonego w warunkach Florydy

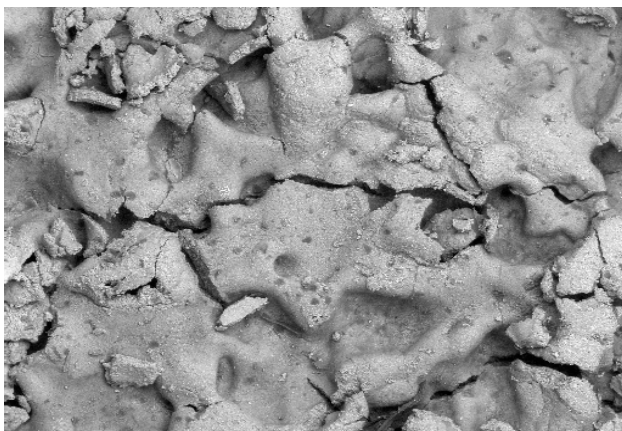
Skład chemiczny
[% wag.]



C	27,25
O	45,34
Na	-
Mg	0,19
Al	0,27
Si	0,22
S	4,42
K	-
Ca	18,28
Ti	4,03
Fe	-
Cl	-

Rys. 23. Mikrofotografia analizowanej powierzchni rzeczywiście (P_{rz}) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach XENON-WOM

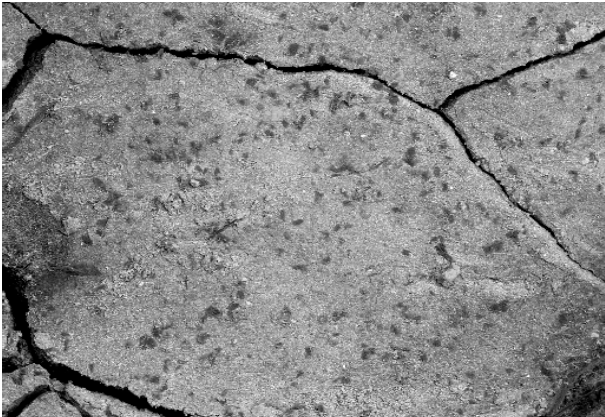
Skład chemiczny
[% wag.]



C	36,61
O	42,33
Na	0,17
Mg	0,18
Al	0,23
Si	0,21
S	2,38
K	0,06
Ca	14,63
Ti	3,21
Fe	-
Cl	-

Rys. 24. Mikrofotografia analizowanej powierzchni rzeczywiście (P_{rz}) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach UVCON

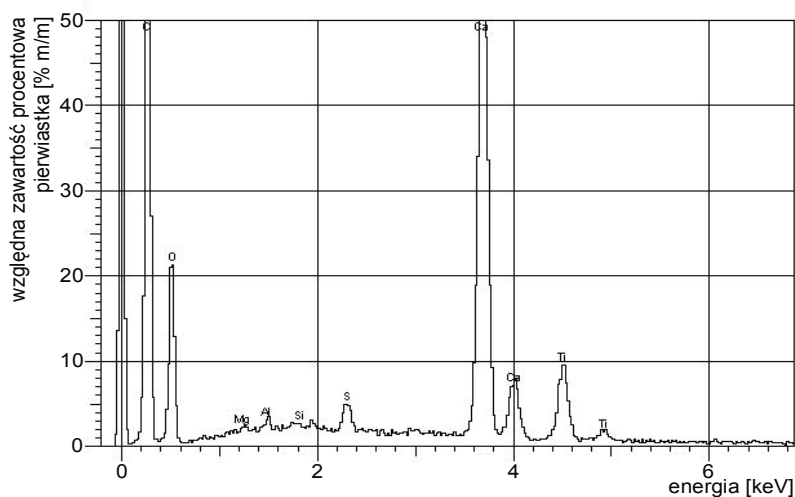
Skład chemiczny
[% wag.]

 SEM MAG: 100 x HV: 20.0 kV VAC: LowVac, 10 Pa DET: BSE Detector DATE: 11/29/02 500 µm Vega ©Tescan Department of Solid State Physics, University of Lodz	<table border="1"> <tr><td>C</td><td>37,77</td></tr> <tr><td>O</td><td>38,08</td></tr> <tr><td>Na</td><td>-</td></tr> <tr><td>Mg</td><td>0,11</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0,29</td></tr> <tr><td>Si</td><td>0,20</td></tr> <tr><td>S</td><td>1,13</td></tr> <tr><td>K</td><td>-</td></tr> <tr><td>Ca</td><td>14,22</td></tr> <tr><td>Ti</td><td>8,20</td></tr> <tr><td>Fe</td><td>-</td></tr> <tr><td>Cl</td><td>-</td></tr> </table>	C	37,77	O	38,08	Na	-	Mg	0,11	Al	0,29	Si	0,20	S	1,13	K	-	Ca	14,22	Ti	8,20	Fe	-	Cl	-
C	37,77																								
O	38,08																								
Na	-																								
Mg	0,11																								
Al	0,29																								
Si	0,20																								
S	1,13																								
K	-																								
Ca	14,22																								
Ti	8,20																								
Fe	-																								
Cl	-																								
Rys. 25. Mikrofotografia analizowanej powierzchni rzeczywistej (P_{rz}) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach SUNTEST	Skład chemiczny [% wag.]																								

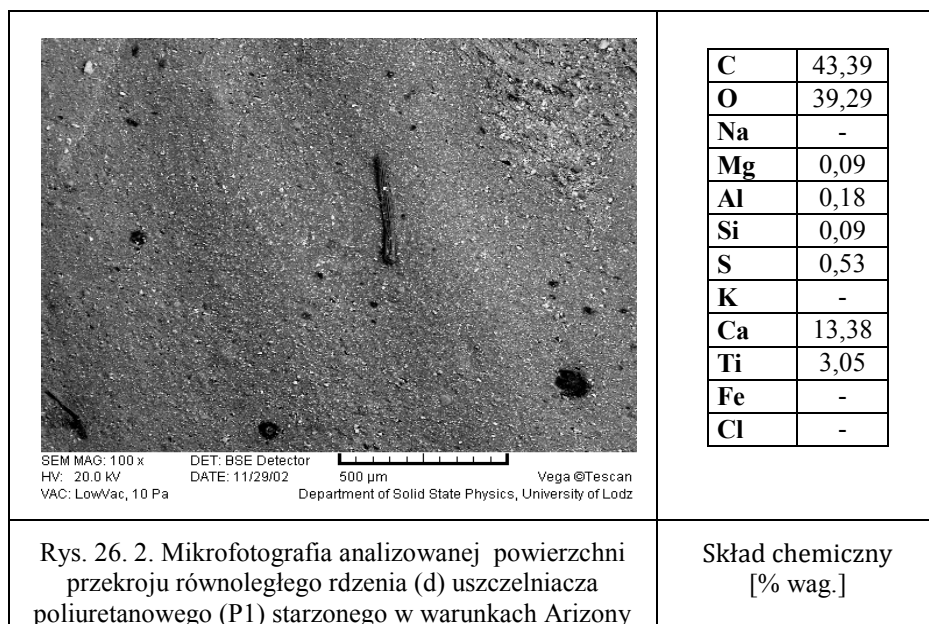
Widoczne są znaczące różnice w składzie pierwiastkowym warstwy powierzchniowej masy polimerowej. Także porównanie obrazów mikroskopowych starzonej powierzchni dla poszczególnych polimerów wykazuje bardzo istotne różnice. Wnioski z powyższych obserwacji przedstawiono na końcu rozdziału w zestawieniu wyników pomiarów rentgenowskich.

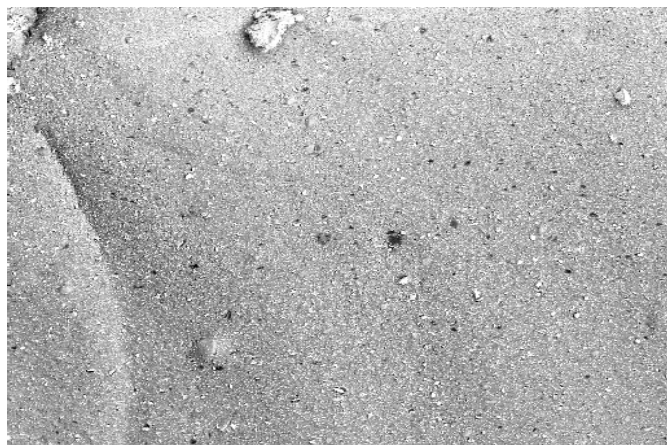
Analiza EDX dla rdzenia (d)

Pomiary wykonano dla przekroju równoległego do powierzchni rzeczywistej (Prz). Wyniki przedstawiono dla uszczelnacza poliuretanowego (P1). Obraz przy 100x powiększeniu oraz analizę EDX zaprezentowano dla różnych warunków starzenia. Wnioski z obserwacji przedstawiono w zestawieniu wyników pomiarów rentgenowskich na końcu rozdziału.



Rys. 26.1. Spektrogram (widmo) EDX dla przekroju rdzenia (d) uszczelniacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach Arizony.





C	40,83
O	38,77
Na	-
Mg	0,11
Al	0,21
Si	0,10
S	0,58
K	-
Ca	15,82
Ti	3,58
Fe	-
Cl	-

Rys. 27. Mikrofotografia analizowanej powierzchni przekroju równoległego rdzenia (d) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach Florydy

Skład chemiczny
[% wag.]



C	44,54
O	39,62
Na	-
Mg	0,13
Al	0,19
Si	0,11
S	0,50
K	-
Ca	12,15
Ti	2,77
Fe	-
Cl	-

Rys. 28. Mikrofotografia analizowanej powierzchni przekroju równoległego rdzenia (d) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach XENON-WOM

Skład chemiczny
[% wag.]

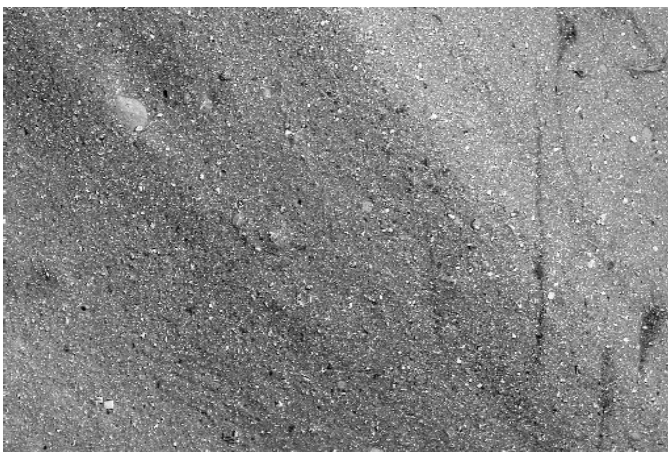


SEM MAG: 100 x DET: BSE Detector
HV: 20.0 kV DATE: 11/29/02 500 μm Vega ©Tescan
VAC: LowVac, 10 Pa Department of Solid State Physics, University of Lodz

C	42,49
O	37,19
Na	-
Mg	0,18
Al	0,21
Si	0,16
S	0,59
K	-
Ca	15,36
Ti	3,82
Fe	-
Cl	-

Rys. 29. Mikrofotografia analizowanej powierzchni przekroju równoległego rdzenia (d) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach UVCON

Skład chemiczny
[% wag.]



SEM MAG: 100 x DET: BSE Detector
HV: 20.0 kV DATE: 11/29/02 500 μm Vega ©Tescan
VAC: LowVac, 10 Pa Department of Solid State Physics, University of Lodz

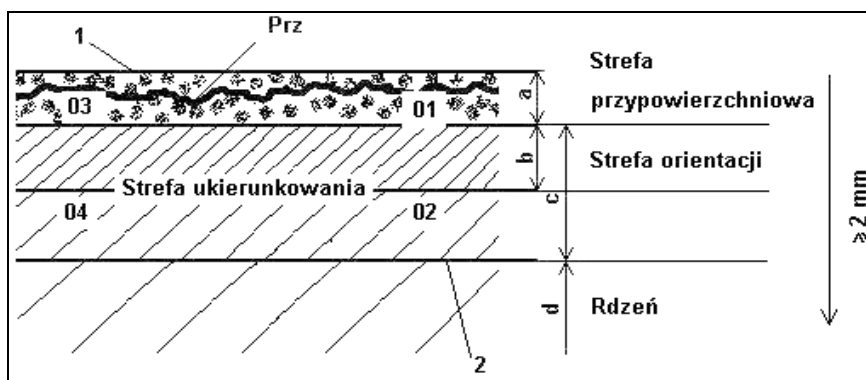
C	40,62
O	38,81
Na	-
Mg	0,14
Al	0,18
Si	0,14
S	0,57
K	-
Ca	15,94
Ti	3,59
Fe	-
Cl	-

Rys. 30. Mikrofotografia analizowanej powierzchni przekroju równoległego rdzenia (d) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach SUNTEST

Skład chemiczny
[% wag.]

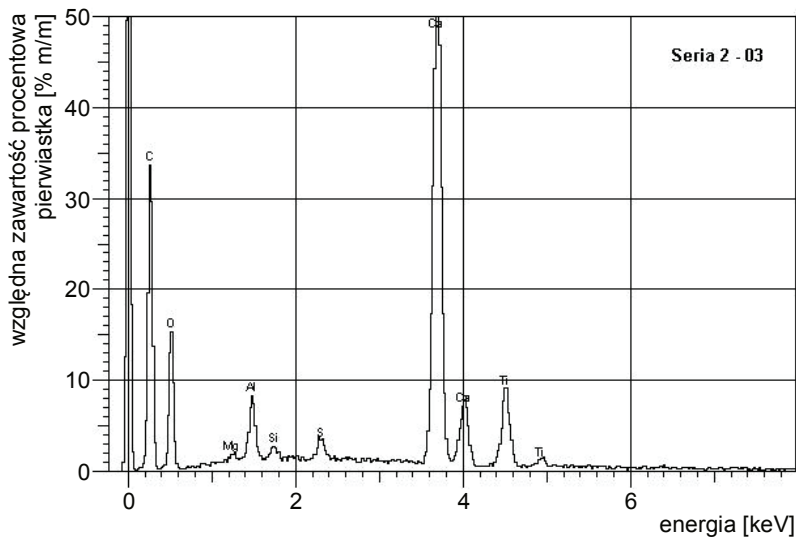
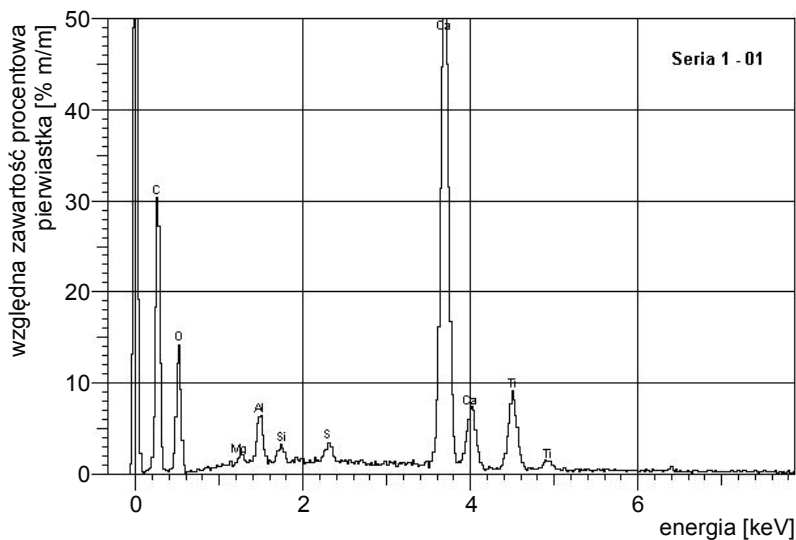
Spektrogramy EDX dla strefy przypowierzchniowej (a) i rdzenia (d)

Badaniom poddano przekrój prostopadły do powierzchni rzeczywistej (P_{rz}) próbki uszczelniaczy. Poniżej przedstawiono widma dla uszczelniacza poliuretanowego (P1). Analizę składu pierwiastkowego EDX wykonano przy 100x powiększeniu dla każdej próbki w 4 seriach przypisanych konkretnemu miejscu na powierzchni i w rdzeniu próbki. Badana próbka miała kształt spłaszczonego walca. Podczas kondensacji uszczelniającej masy polimerowej zaobserwowano zmniejszenie objętości w centralnej części próbki. Serie pomiarów zostały więc wykonane na obrzeżach próbki (03) oraz w części centralnej (01) dla warstwy powierzchniowej jako seria 1. Podobnie postąpiono dla rdzenia (02 i 04), czyli seria 2. Chciano w ten sposób wychwycić ewentualne różnice wywołane zmianami w składzie, spowodowane skurczem kondensacyjnym podczas zestalania uszczelniaczy. W przypadku pomiarów dla części centralnej 01 i 02 (gdzie ubytek objętości masy polimerowej, związany ze skurczem, był największy) powinny być widoczne zmiany w składzie. Próbowano zarejestrować różnice zarówno dla strefy przypowierzchniowej (a) oraz rdzenia (d).

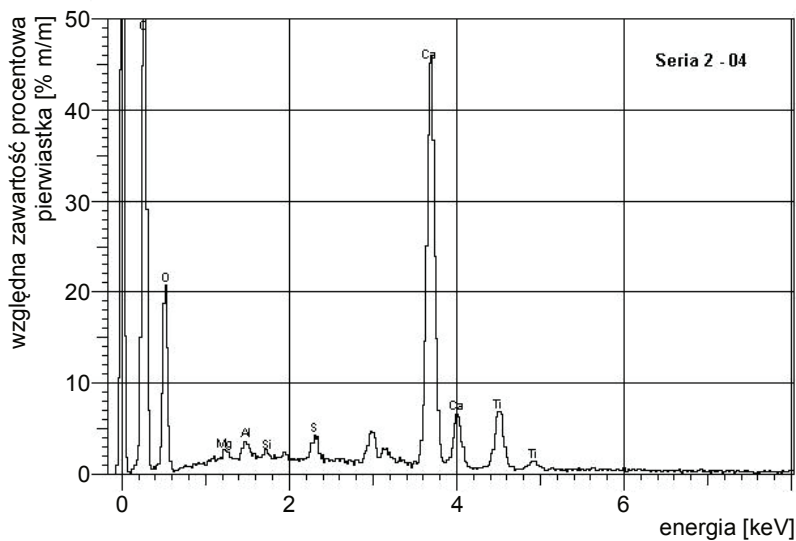
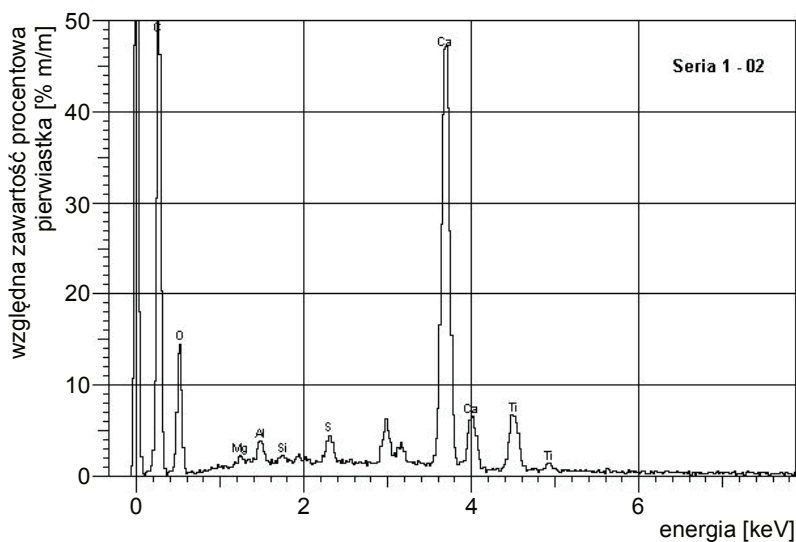


Rys. 31. Schemat budowy warstwy wierzchniej i rdzenia. Obszary pomiarów (seria 1 i 2)
1 – granica zewnętrzna, 2 – granica wewnętrzna warstwy wierzchniej,
seria pomiarowa 1-01, 1-03, seria pomiarowa 2-02, 2-04

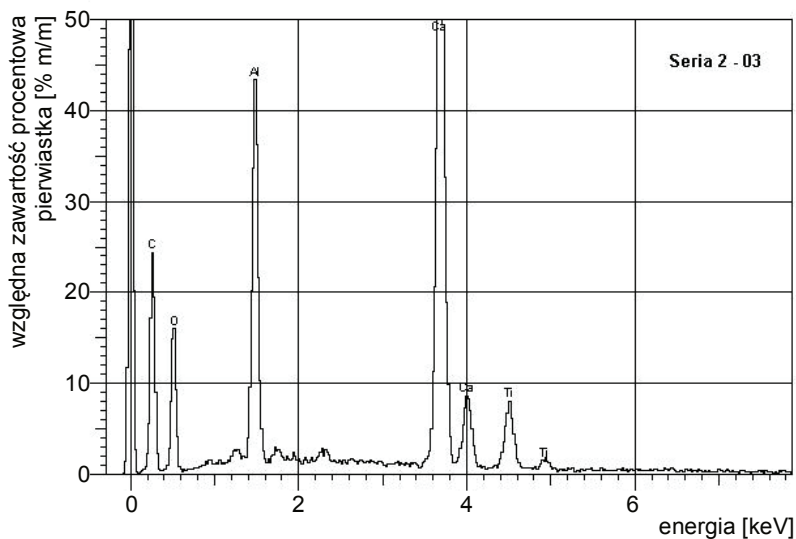
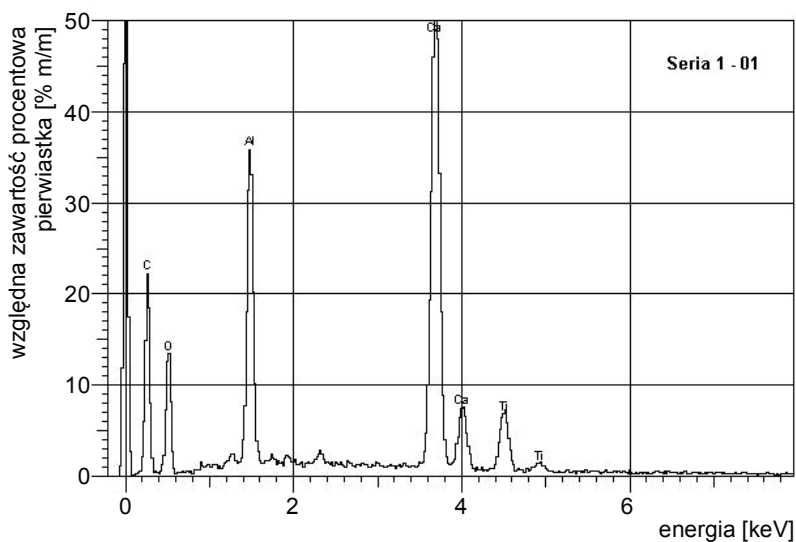
Poniżej przedstawiono widma EDX zarejestrowane dla wierzchniej warstwy powierzchni rzeczywistej oraz rdzenia. Dla przykładu przedstawiono pomiary przeprowadzone dla uszczelniacza poliuretanowego (P1) starzonego w naturalnych warunkach Arizony oraz Florydy. W przypadku Arizony (klimat bardzo gorący) praktycznie nie obserwujemy większych zmian. Natomiast próbka starzona na Florydzie (klimat wilgotny i bardzo gorący) wykazuje na powierzchni prawie 2 razy mniejsze stężenie węgla oraz 2 razy większe stężenie tlenu. Wzrasta także stężenie wapnia oraz pojawia się ogromna ilość glinu. Zestawienie wszystkich obserwacji zamieszczono w podsumowaniu na końcu rozdziału.



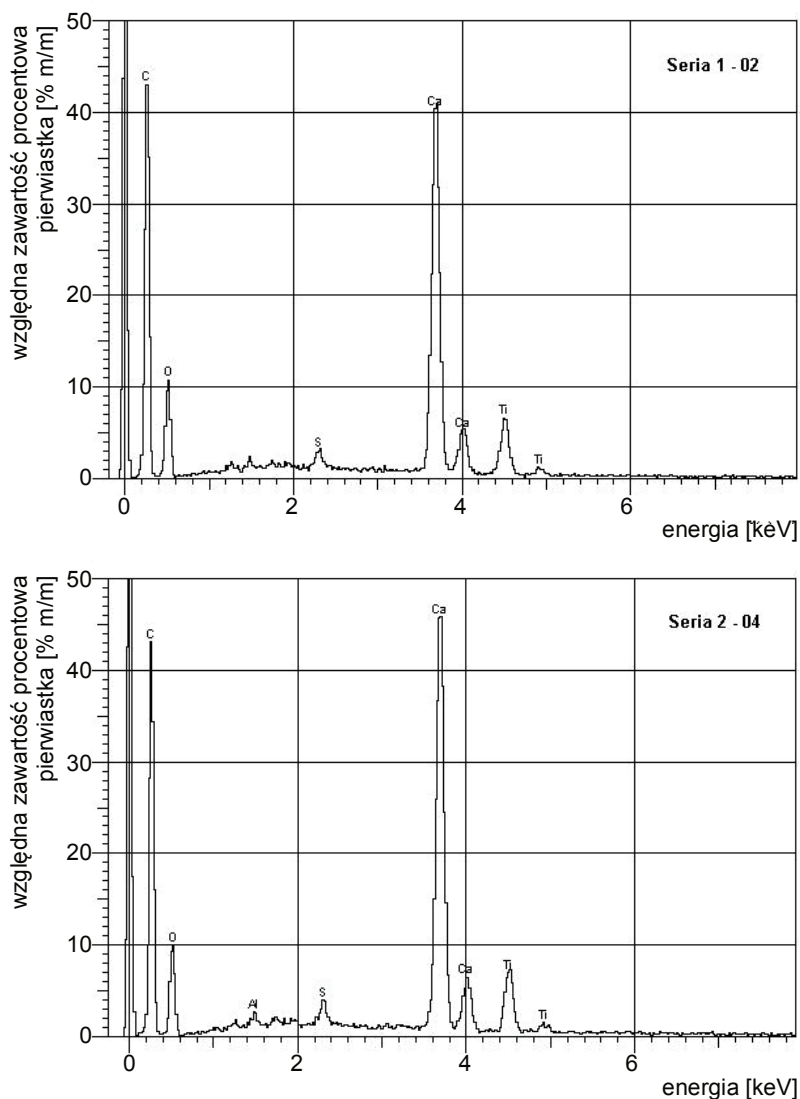
Rys. 32. 1. Spektrogramy EDX dla strefy przypowierzchniowej (a) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach Arizony



Rys. 32.2. Spektrogramy EDX dla rdzenia (d) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach Arizony



Rys. 33. 1. Spektrogramy EDX dla strefy przypowierzchniowej (a) dla uszczelniacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach Florydy



Rys. 33.2. Spektrogramy EDX dla rdzenia (d) uszczelnacza poliuretanowego (P1) starzonego w warunkach Florydy

Zestawienie wyników analiz topografii oraz spektroskopii rentgenowskiej EDX (skład pierwiastkowy) dla strefy powierzchniowej i rdzenia zestawiono w poniższych tabelach. Zwracają uwagę istotne różnice w zawartości węgla w próbkach poddanych starzeniu w różnych warunkach. W próbkach starzonych w warunkach naturalnych na powierzchni materiału pojawiają się zanieczyszczenia charakterystyczne dla danego środowiska.

Wyniki otrzymane za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej (EDX), spektrogramy EDX dla powierzchni rzeczywistej (P_{rz}) i dla rdzenia (d) – przekrój równoległy do powierzchni rzeczywistej (P_{rz}), powiększenie 100x) silant poliuretanowy (P1).

	ARIZONA powierzchnia (P_{rz}) 100x	FLORYDA powierzchnia (P_{rz}) 100x	ARIZONA przekrój równoległy (d) 100x	FLORYDA przekrój równoległy (d) 100x
C	33,30	26,72	43,39	40,83
O	43,84	43,75	39,29	38,77
Na	0,24	-	-	-
Mg	0,42	0,24	0,09	0,11
Al	1,49	0,75	0,18	0,21
Si	3,69	0,61	0,09	0,10
S	0,39	0,25	0,53	0,58
K	0,30	-	-	-
Ca	11,46	12,71	13,38	15,82
Ti	4,20	14,98	3,05	3,58
Fe	0,67	-	-	-
Cl	-	-	-	-
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00

	SUNTEST po- wierzchnia (P_{rz})100x	UVCON powierzchnia (P_{rz})100x	XENON - WOM powierzchnia (P_{rz})100x	SUNTEST przekrój równoległy (d) 100x	UVCON przekrój równoległy (d) 100x	XENON - WOM przekrój równoległy (d) 100x
C	37,77	36,61	27,25	40,62	42,49	44,54
O	38,08	42,33	45,34	38,81	37,19	39,62
Na	-	0,17	-	-	-	-
Mg	0,11	0,18	0,19	0,14	0,18	0,13
Al	0,29	0,23	0,27	0,18	0,21	0,19
Si	0,20	0,21	0,22	0,14	0,16	0,11
S	1,13	2,38	4,42	0,57	0,59	0,50
K	-	0,06	-	-	-	-
Ca	14,22	14,63	18,28	15,94	15,36	12,15
Ti	8,20	3,21	4,03	3,59	3,82	2,77
Fe	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	-
Σ	100	100	100	100	100	100

Wyniki otrzymane za pomocą mikroanalizy rentgenowskiej (EDX), spektrogramy EDX dla strefy przypowierzchniowej (a)/[seria 01 i 03] i rdzenia (d) /[seria 02 i 04] – przekrój prostopadły do powierzchni rzeczywistej (P_{rz}), powiększenie 100x) dla uszczelnacza poliuretanowego (P1) zostały zestawione poniżej.

	ARIZONA 01	ARIZONA 02	ARIZONA 03	ARIZONA 04
C	33,44	42,16	34,33	44,96
O	40,81	38,02	40,39	39,70
Na	-	-	-	-
Mg	0,31	0,24	0,16	0,19
Al	1,31	0,52	1,63	0,35
Si	0,42	0,16	0,31	0,10
S	0,47	0,63	0,55	0,48
K	-	-	-	-
Ca	18,85	15,13	18,47	11,67
Ti	4,38	3,14	4,16	2,55
Fe	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-
Σ	100	100	100	100

	FLORYDA 01	FLORYDA 02	FLORYDA 03	FLORYDA 04
C	31,44	42,32	30,98	41,46
O	37,49	37,56	38,66	36,32
Na	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Al	8,18	-	8,34	0,38
Si	-	-	-	-
S	-	0,53	-	0,58
K	-	-	-	-
Ca	19,37	15,90	18,61	17,27
Ti	3,52	3,69	3,41	3,98
Fe	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-
Σ	100	100	100	100

	SUNTEST 01	SUNTEST 02	SUNTEST 03	SUNTEST 04
C	39,23	39,13	44,77	40,49
O	39,58	38,93	36,97	39,03
Na	-	-	-	-
Mg	0,19	0,24	0,13	0,16
Al	1,00	0,23	0,80	0,21
Si	0,12	0,15	0,17	0,14
S	0,50	0,58	0,52	0,50
K	-	-	-	-
Ca	15,50	16,91	13,39	15,81
Ti	3,89	3,84	3,25	3,66
Fe	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-
Σ	100	100	100	100

	UVCON 01	UVCON 02	UVCON 03	UVCON 04
C	35,03	48,88	37,64	45,54
O	43,69	38,65	42,52	39,13
Na	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Al	0,82	0,24	0,71	0,34
Si	-	-	-	-
S	0,55	0,43	0,51	0,44
K	-	-	-	-
Ca	16,34	12,77	15,37	11,90
Ti	3,57	3,02	3,26	2,64
Fe	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-
Σ	100	100	100	100

	XENON-WOM 01	XENON-WOM 02	XENON-WOM 03	XENON-WOM 04
C	32,24	40,67	31,50	42,99
O	40,19	33,63	40,43	37,74
Na	-	-	-	-
Mg	0,31	0,16	0,21	0,12
Al	4,71	0,28	3,77	0,20
Si	0,49	0,14	0,15	0,12
S	0,76	0,74	0,76	0,58
K	-	-	-	-
Ca	17,69	20,03	19,42	14,90
Ti	3,63	4,34	3,75	3,36
Fe	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-
Σ	100	100	100	100

Na powierzchni wszystkich, zbadanych w tej pracy próbek polimerowych mas uszczelniających są widoczne zmiany makroskopowe, zarejestrowane metodą makrofotografii cyfrowej. Zaobserwowano zmianę początkowej barwy oraz obecność zanieczyszczeń makroskopowych w postaci piasku lub/i pyłu. Dotyczy to próbek starzonych w warunkach naturalnych (Arizona, Floryda).

Wyraźnie widoczna jest zmiana topografii powierzchni rzeczywistej. Jest ona chaotycznie popękana w różnych kierunkach; pęknięcia te mają różne długości. Liczba pęknięć na jednostkę powierzchni (gęstość powierzchniowa) jest bardzo trudna do oszacowania ze względu na ich złożony charakter. Szczegółowe wyniki zmian makroskopowych, zaobserwowane na powierzchni badanych próbek, przedstawiono w zestawieniu końcowym wyników. Z rezultatów badań zawartych w tych tabelach wynika, że makroskopowe skutki zmian spowodowane warunkami laboratoryjnymi, wytworzonymi za pomocą aparatu typu SUNTEST i XENON-WOM są najbardziej zbliżone do tych naturalnych, które istnieją w Arizonie i na Florydzie. Trochę gorzej wygląda ta zgodność dla UVCON.

Rozbieżności są jednak mniejsze niż uzyskiwane innymi technikami analizy. Można uznać, że we wstępnych badaniach zmian makroskopowych na powierzchni rzeczywistej starzonego polimeru można z powodzeniem stosować aparaty SUNTEST, UVCON i XENON-WOM, uzyskując znacznie szybciej ocenę podatności powierzchni na zmiany w procesie starzenia niż w wieloletnich badaniach w warunkach naturalnych. Zastosowanie makrofotografii cyfrowej zapewnia dogodną rejestrację wyglądu powierzchni rzeczywistej oraz możliwość dokonania wstępnych obserwacji.

Zmiany topografii i morfologii powierzchni są także widoczne przy obserwacji powierzchni badanych próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zmiany te są widoczne zarówno wtedy, gdy obserwuje się powierzchnię rzeczywistą poddaną działaniu czynników środowiskowych, jak i wtedy, gdy badana jest powierzchnia materiału w przekroju prostopadłym do powierzchni próbki. Wyraźnie widoczna jest warstwa wierzchnia. Jej grubość zmienia się w zależności od czynników środowiskowych, w granicach od około 120 μm do około 327 μm . Schemat warstwy wierzchniej i jej parametry dla uszczelnacza poliuretanowego przedstawiono w zestawieniu końcowym wyników. Badania pokazują silną zależność w relacji grubości i struktury w warstwie wierzchniej. Potwierdza tę obserwację analiza mikrofotografii SEM w tym przekroju, gdzie widoczna jest wyraźna strefa przypowierzchniowa warstwy wierzchniej o zbitej strukturze, właściwa dla wszystkich próbek z wyjątkiem próbki starzonej laboratoryjnie w urządzeniu SUNTEST. Pod tą strefą widoczna jest strefa pęcherzy (luźnego „upakowania” materiału). Mogła ona powstać w wyniku migracji związków lotnych, gazowych do powierzchni rzeczywistej, powstałych z rozkładu składników dodatkowych obecnych w tworzywie polimerowym lub bezpośrednio w wyniku reakcji fotoooksydacyjnych zachodzących w matrycy polimerowej.

Inną przyczyną powstawania tej strefy może być zmiana właściwości mechanicznych materiału (elastyczności, sprężystości) i tym samym oddzielenie się warstwy wierzchniej od rdzenia na skutek różnic w przenoszeniu naprężeń mechanicznych i termicznych. Jest możliwe, że omawiana warstwa powstaje w wyniku jednoczesnego działania kilku z wymienionych czynników.

Podsumowując ten wniosek, należy potwierdzić, że zastosowanie SEM pozwoliło na obserwację głębszych obszarów warstwy wierzchniej oraz dokładną identyfikację jej grubości, a zatem umożliwiło obserwację zmian topografii i morfologii zarówno na powierzchni rzeczywistej, jak i w przekroju do niej prostopadłym. Obserwacje tego przekroju pozwoliły także na identyfikację stref warstwy wierzchniej i zmian zaistniałych w ich strukturze na skutek starzenia.

Badania składu chemicznego, wykonane w tej pracy metodą mikroanalizy rentgenowskiej są źródłem informacji o różnicy w koncentracji niektórych składników (pierwiastków) w warstwie wierzchniej w stosunku do rdzenia materiału. Przedstawiono to na przykładzie uszczelnacza poliuretanowego (P1).

Stosując metodę mikroanalizy rentgenowskiej, analizowano skład chemiczny na powierzchni rzeczywistej, poddanej starzeniu atmosferycznemu oraz na głębokości około dwóch milimetrów (w przekroju równoległym), po zdjęciu warstwy wierzchniej. Analogiczne pomiary przeprowadzono dla powierzchni prostopadłej do powierzchni rzeczywistej.

Porównując skład chemiczny powierzchni rzeczywistych próbek starzonych w Arizonie i na Florydzie, można zauważyć, że w próbkach pochodzących z Arizony obecne są atomy żelaza, sodu, potasu. Atomów tych pierwiastków nie zaobserwowano w rdzeniu próbek starzonych zarówno na Florydzie, jak i w Arizonie. Oznacza to, że ich obecność na powierzchni rzeczywistej jest spowodowana zanieczyszczeniami pochodzącymi z otaczającego środowiska.

Na powierzchni rzeczywistej próbek starzonych na Florydzie widoczna jest około 3.5-rza większa koncentracja tytanu w stosunku do jego koncentracji w rdzeniu. Ten fakt może być spowodowany kompleksowym działaniem wielu czynników: wilgoć, temperatura, promieniowanie słoneczne, charakterystycznych dla klimatu Florydy. Wzrostowi stężenia tytanu na powierzchni rzeczywistej towarzyszy spadek koncentracji atomów węgla. Może to być związane ze znanym z literatury zjawiskiem rozdzielania tlenku tytanu od matrycy polimerowej (ang. *binder separation*). Tak postępująca degradacja z udziałem tlenku tytanu (stosowanego jako katalizator w procesie sieciowania lub biały pigment) prowadzi do różnych zjawisk. Sumaryczny efekt polega na odseparowaniu od matrycy cząstek tego tlenku z jednoczesną ich migracją ku powierzchni. W zależności od stopnia zanieczyszczenia tlenku tytanu, stopnia jego dyspersji i własności tworzywa polimerowego możliwe jest również wystąpienie zjawiska kredowienia.

Ponadto z dalszej analizy składu chemicznego wynika między innymi, że koncentracja atomów węgla (w % wag.) na wewnątrz materiału (przekrój równoległy) jest kilkanaście procent większa w stosunku do powierzchni rzeczywistej. To stwierdzenie dotyczy próbek uszczelnacza poliuretanowego, starzonych zarówno w warunkach naturalnych, jak i laboratoryjnych. Tymczasem koncentracja atomów siarki jest większa na powierzchni rzeczywistej niż w przekroju równoległym, w próbkach starzonych laboratoryjnie.

Z otrzymanych metodami analizy obrazów oraz EDX wyników pomiarów nie można jednoznacznie stwierdzić, która z laboratoryjnych metod starzenia jest najbardziej zbliżona do starzenia w warunkach naturalnych. Jeśli brać pod uwagę koncentrację wszystkich zaobserwowanych pierwiastków, mimo pewnych podobieństw, ewidentnie widoczne są różnice, trudne do jednoznacznej interpretacji. Należy przypuszczać, że znaczne zwiększenie liczby pomiarów (zwiększenie liczby próbek w kolejnych seriach pomiarowych) mogłoby istotnie zwiększyć przydatność tych badań, mimo że metody laboratoryjne nie są w stanie odtworzyć dokładnie wszystkich czynników mogących istotnie wpływać na procesy degradacji zachodzące w warunkach naturalnych.

We wszystkich próbkach niezależnie od miejsca starzenia obserwuje się na powierzchni (01 i 03) ok. 25% mniejsze stężenie węgla i tyle samo większe stężenie tlenu niż w warstwie rdzenia (02 i 04). Okazało się, że nie ma znaczenia, czy badania przeprowadzono na centralnej, czy brzegowej części zestalanej próbki. Oznacza to, że obserwowany skurcz materiału, zachodzący podczas kondensacji uszczelnacza, nie wpływa znacząco na intensywność zachodzących w czasie degradacji zmian. Nie będzie zatem zasadniczych różnic w różnych częściach wykonanego w praktyce uszczelnienia. Powyższe badania wykazują jednak większy zanik polimeru w warstwie powierzchniowej niż w rdzeniu. Oznacza to, że masa uszczelniająca nałożona na stosunkowo rozległy obszar będzie w miarę jednolicie spełniać swoje zadanie.

11. POMIARY METODAMI ANALIZY TERMICZNEJ

Organiczne związki chemiczne, w tym również polimery, wykazują stabilność przeważnie do temperatury rzędu 200°C. W temperaturze około 1000°C rozpadają się na małe fragmenty typu: wolne rodniki, wolne jony, H₂, CO, CO₂ itd. Wrażliwość termiczna substancji organicznych spowodowana jest głównie obecnością wiązań kowalencyjnych. Energia dysocjacji pojedynczego wiązania w stanie podstawowym jest rzędu 150÷400 kJ/mol (O-O: 147 kJ/mol; C-H: 320÷420 kJ/mol; C-C: 260÷400 kJ/mol).

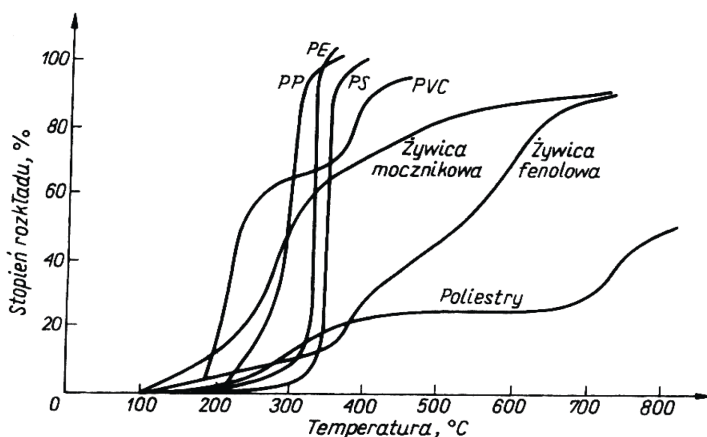
Zazwyczaj absorpcja energii wystarczającej do dysocjacji wiązania może zachodzić tylko w temperaturze wyższej niż 400°C. W niższych temperaturach rozrywanie wiązań jest wolniejsze, jednakże mogą być inicjowane reakcje chemiczne np. utlenianie, które zachodzą szybciej w tym zakresie temperatur. Często znaczna konwersja struktury może być osiągnięta poniżej 400°C, szczególnie gdy mechanizm jest łańcuchowy.

Podczas ogrzewania polimerów zachodzą przemiany chemiczne, które prowadzą do rozerwania wiązań C-C w łańcuchu głównym lub w jego rozgałęzieniach. Powoduje to obniżenie masy cząsteczkowej związku oraz wydzielanie niskocząsteczkowych produktów gazowych. Rozrywanie wiązań pod wpływem czynników termicznych jest zjawiskiem niespecyficznym. Ze wzrostem temperatury wzrasta prawdopodobieństwo pękania wszystkich typów wiązań (zależnie od ich energii). Powstające w takich procesach rodniki ulegają rekombinacji, tworzą koks oraz produkty ciekłe i gazowe. Proporcje, w jakich powstają produkty gazowe w stosunku do koksu, zależą od właściwości ogrzewanego materiału oraz od warunków, w jakich przebiega piroliza. Stwierdzono, że podczas pirolizy materiałów zawierających dużo wodoru, prowadzonej w umiarkowanej temperaturze wydajność produktów gazowych jest zdecydowanie większa. Z kolei materiały zawierające dużo atomów węgla podczas pirolizy w wyższej temperaturze dają więcej koksu, a mniej produktów gazowych.

Poniżej przedstawione są krzywe rozpadu termicznego najważniejszych związków wielocząsteczkowych (materiałów polimerowych). Z układu krzywych wynika, że termiczna degradacja większości polimerów rozpoczyna się już w temperaturze 150÷200°C, a kończy poniżej 400°C. Wyjątek stanowią stabilne termicznie żywice poliestrowe, fenolowe oraz mocznikowe. Rozpad tych żywic kończy się dopiero w temperaturze rzędu 600÷800°C, przy czym cechą charakterystyczną jest relatywnie duża zawartość koksu w produktach pirolizy. Interesujący jest przebieg pirolizy poli(chlorku winylu). Proces całkowitego odchlorowodorowania PVC przebiega w 100% w temperaturze poniżej 200°C, a w przypadku pirolizy mieszanin zawierających PVC proces wydzielania się chlorowodoru może poprzedzać właściwą pirolizę. Wyniki prace badawczych dotyczących

termicznego odchlorowodorowania PVC wskazują, że znacznie korzystniejszy jest proces niskotemperaturowy ($<350^{\circ}\text{C}$), w którym ze standardowego odpadowego PVC zawierającego 61% polimeru, 20% plastyfikatora, 8,5% barwnikami 1,4% pigmentu (folie, kable, sztuczna skóra, wyroby dla medycyny) odzyskuje się (w reaktorze obrotowym) chlorowodór z wydajnością przekraczającą 97%, a także wytwarza koks o zawartości poniżej 1% oraz oleje opałowe zawierające 3% chloru. Niektóre polimery, jak np. polimetakrylan metylu lub polistyren, podczas ogrzewania ulegają depolimeryzacji. Można wówczas przynajmniej częściowo odzyskać monomer.

Charakterystycznym produktem spalania polimerów, na bazie organicznych związków aromatycznych, zwłaszcza polistyrenu, jest sadza. Stwierdzono, że znaczne ilości sadzy powstające podczas spalania polistyrenu można ograniczyć, prowadząc proces w atmosferze znacznego nadmiaru powietrza. W zależności od ilości doprowadzanego tlenu następuje wówczas utlenianie sadzy do CO i CO_2 . Podczas spalania polimerów zawierających atomy azotu w makrocząsteczkach, np. poliamidów, poliuretanów, wydzielają się charakterystyczne żółte dymy, czyli tlenki azotu, tzw. NO_x . Poważnym zagrożeniem dla życia może być HCN powstający podczas spalania poliakrylonitrylu.



Rys. 34. Krzywe rozpadu termicznego wybranych polimerów [21]

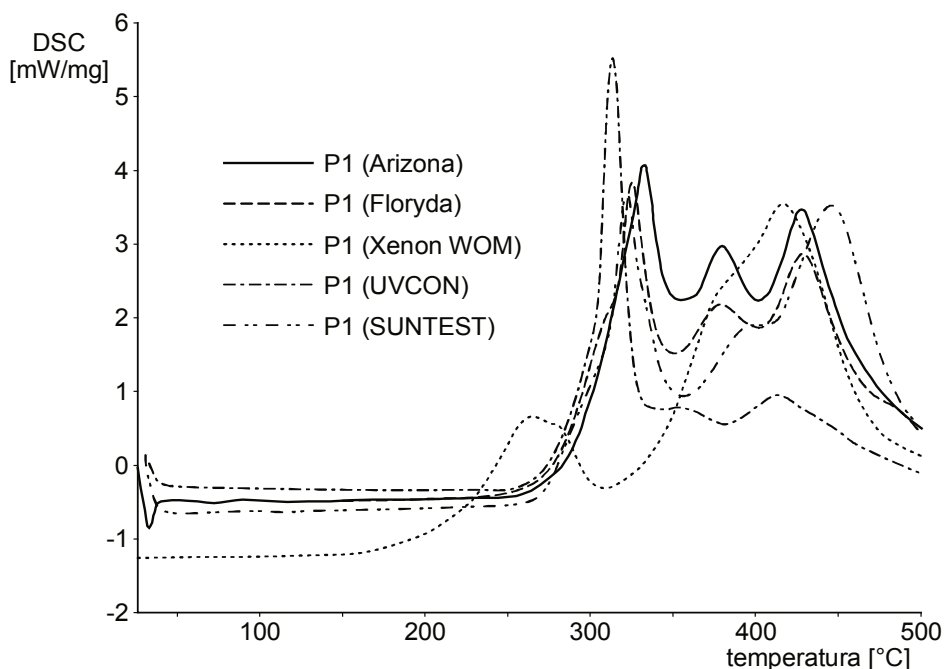
Zdecydowana większość związków wielkocząsteczkowych ulega podczas pirolizy nieuporządkowanej destrukcji, zwykle z wydzieleniem lotnych substancji o małych masach cząsteczkowych, tj. węglowodory alifatyczne o różnej długości łańcucha, węglowodory aromatyczne, tlenek i dwutlenek węgla, chlorowodór, woda, wodór. Jeśli gazy odlotowe mają temperaturę niższą niż 850°C , dochodzi do licznych procesów rekombinacji i tworzenia szeregu nowych związków. W zależności od ilości tlenu doprowadzanego podczas spalania i temperatury procesu otrzymuje się koks, jako stałą pozostałość [225÷230].

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC opiera się o pomiar ilości energii cieplnej, którą pochłonęła albo wydzieliła badana próbka podczas jej ogrzewania lub ochładzania (pomiar dynamiczny). Pomiary mogą być także prowadzone w warunkach izotermicznych. Typowe badania dotyczą procesów: temperatury topnienia, ciepła topnienia; pomiaru temperatury przejścia szklistego; badania krystalizacji i identyfikacja przejść fazowych. Metodę wykorzystano tu do oznaczania temperatury przejścia szklistego. Oznacza to, że materiał ulega degradacji przez rozrywanie łańcucha (molekularne fragmenty stają się mniejsze). Jeśli przejście szkliste przesunę się w górę, jego masa cząsteczkowa wzrasta, co może być spowodowane przez procesy degradacji związane z procesami sieciowania. Podczas starzenia pogodowego obserwujemy konkurencyjność obu procesów. Z tej przyczyny masa cząsteczkowa zmienia się nieznacznie, ale sam materiał może zmieniać własności mechaniczne. W większości wypadków jeden z tych trybów degradacji zwycięża i materiał albo sieciuje i staje się sztywniejszy (łatwy do kruszenia przy uderzeniu), albo jeśli cięcie łańcucha zwycięża, materiał staje się bardziej elastyczny, miękki i ostatecznie stały polimer może stać się płynem. Z tego powodu DSC jest bardzo przydatną techniką, ponieważ pozwala znaleźć ogólny trend procesów dzięki bardzo dokładnej i obiektywnej metodzie pomiarowej [231].

Przez ostatnie dwie dekady analiza termogravimetryczna (TGA) stała się w przypadku polimerów główną techniką analityczną. TGA łączy pomiar zmiany w masie próbki w funkcji jej ogrzewania. Najprostszym zadaniem jest badanie cieplnego zachowania polimerów. Technika ta została ostatnio zastosowana do złożonych badań, takich jak wykrywanie dodatków [232]. Niemniej jednak, poza aspektem ilościowym, struktura dodatków (antyutleniacze, napelniacze, antypireny, porofory) nie może zostać bezpośrednio określona. Jedną z technik, która pozwala na taką charakterystykę dodatków, jest spektroskopia FTIR. Można tą drogą identyfikować dodatki i oddziaływania między nimi.

Na wykresach pokazano widma DSC dla polimeru poliuretanowego P1. Widoczne jest, że podczas ogrzewania zachodzą trzy egzotermiczne procesy związane z degradacją termiczną zapoczątkowaną czynnikami starzenia. Jednak istnieją łatwe do spostrzeżenia różnice we wzajemnym udziale tych procesów. Dla warunków naturalnych (Arizona, Floryda) ich udział praktycznie jest równomierny. Natomiast dla warunków laboratoryjnych obserwuje się zasadnicze różnice, szczególnie pomiędzy XENON-WOM i UVCON. Wynika to zapewne z zasadniczej różnicy między charakterem źródeł światła. W wypadku SUNSET udział procesów jest zbliżony do warunków naturalnych.

Obserwacja ta stoi jednak w sprzeczności do wniosków z obserwacji optycznych i widm uzyskanych z SEM. Z przedstawionych w tabelach danych wynika, że np. uszczelniacz silikonowy wykazuje relatywnie dużą stabilność termiczną we wszystkich warunkach starzenia.



Rys. 35. Krzywe termiczne DSC dla warstwy wierzchniej uszczelnacza poliuretanowego P1 30°C÷500°C

Pomiar, przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), umożliwia wyznaczenie temperatur charakteryzujących zdegradowaną powierzchnię polimeru, a przez to zmiany, które zaszły w trakcie tego procesu. Służyć temu może oznaczenie temperatury przejścia szklistego. Jest to wielkość najczęściej wyznaczana w celu scharakteryzowania właściwości polimerów. Spośród badanych materiałów jedynie Kraton okazał się problemem. Nie udało się wyznaczyć dla niego wartości T_g . Wszelkie próby okazały się być obarczone zbyt dużym czynnikiem arbitralności. Efekt cieplny przejścia szklistego jest znikomy i trudno go jednoznacznie odróżnić od artefaktów wynikających choćby ze zjawisk zachodzących na powierzchni kontaktu próbki z sensorem. Narasta tu problem przepływu ciepła dla trudnej do zdefiniowania, i dodatkowo niejednorodnej na skutek degradacji powierzchni polimeru. Jednym z podstawowych problemów tych pomiarów (TGA i DSC) było uzyskanie 10÷17 mg próbki zawierającej homogeniczny skład tylko zdegradowanej części powierzchni.

Warto jednak podkreślić, że we wszystkich przypadkach wartość T_g ($< -40^{\circ}\text{C}$) leży znacznie poniżej występujących w praktyce warunków, w których stosowane są te materiały. Nic więc dziwnego, że wykazują elastyczność w bardzo szerokim zakresie warunków klimatycznych. Producenci podają najczęściej zakres $-70\div 150^{\circ}\text{C}$.

Tabela 9. Wyniki pomiarów DSC. Temperatura przejścia szklistego T_g (°C)

	Floryda	XENON-WOM	UVCON	SUNTEST	Arizona
Akryl (Ac)	-52,0	-52,2	-36,4	-56,9	-42,4
Polisulfid (Ps)	-44,9	-45,6	-44,6; -72,1	-48,9	-
Poliuretan (P1)	-44,2	-44,5	-49,7	-43,7	-59,8
Poliuretan (P2)	-60,4	-61,9	-60,5	-62,2	-
Silikon (S)	-61,5; -67,2	-60,2; -68,3	-62,0; -67,9	-60,9; -67,0	-58,2; -66,2

Wartości zmierzone za pomocą DSC dobrze korelują z obserwacjami poczynionymi dla widm TGA. Technika TGA jest w wielu pracach dotyczących starzenia polimerów wskazywana jako bardzo dobre odwzorowanie zmian zachodzących w materiale. To do niej porównuje się wyniki otrzymywane innymi technikami. Jej podstawę stanowi bardzo precyzyjny pomiar zmian masy próbki w funkcji zmiany temperatury. Powinniśmy obserwować zmiany dotyczące termicznej degradacji poszczególnych składników materiału (plastyfikatory, stabilizatory itp.) oraz utleniania fragmentów zdegradowanego polimeru. Jednak szczegółowa analiza wykonana dla próbek polimerowych mas uszczelniających prowadzi do konfuzji. Pojawia się szereg efektów dość trudnych do jednoznacznej interpretacji. Trochę dziwi fakt braku możliwości wyznaczenia temperatury przejść szklistych dla polisulfidu (Ps) i poliuretanu (P2) dla próbek poddanych starzeniu w warunkach Arizony. Oprócz pików odpowiadających zawartości polimeru oraz dodatków czasem pojawiają się piki, które mogą być związane przemianami degradacyjnymi materiału, np. sieciowaniem.

Obserwuje się także (w części przypadków) efekt rozciągania pików i przesuwania o kilka stopni („w górę”) ich położenia początkowego. Wydaje się, że może to być związane z pogorszeniem przewodności termicznej zdegradowanej próbki. Podobne efekty obserwowano także podczas pomiarów DSC.

Z porównania wartości temperatur przejść szklistych T_g [°C] otrzymanych za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej w zakresie $-90^{\circ}\text{C} \div 5^{\circ}\text{C}$ dla warstwy wierzchniej z literaturowymi wartościami tych temperatur można stwierdzić, że przesunięcie przejścia szklistego w stronę niższych temperatur jest spowodowane przypadkowymi pęknięciami w matrycy polimerowej, bezpośrednio związanymi ze zmianą usieciowania w strukturze elastomeru. To z kolei wiąże się ze zmianą średniej masy cząsteczkowej materiału polimerowego. Wykazana przy wykorzystaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC degradacja zmniejsza temperaturowy zakres praktycznych zastosowań tworzywa polimerowego w porównaniu do materiału wyjściowego niestarszonego atmosferycznie.

Badanie polimeru metodą DSC w skrajnych wysokich temperaturach pozwoliło, dzięki obserwacji nowych indywiduów na krzywych termicznych, stwierdzić degradację szeregu składników dodatkowych. Co więcej, produkty

ich degradacyjnego rozkładu mogły utworzyć tak zwane domeny, które są przyczyną zaniku właściwości homogenicznych próbki. Sygnał z takich agregatów nakłada się niestety na inne charakterystyczne piki polimeru i jest trudny do rozdzielania. Dodatkowym problemem jest znaczne wzmocnienie sygnału wykraczające poza skalę pomiarową. Podobny efekt powodowany jest także zmianami stopnia krystaliczności polimeru w wyniku degradacji. Pewne różnice w pomiarach temperatur charakterystycznych dla degradacji polimerów mogą być spowodowane trudnością pobrania ok. 10 mg reprezentatywnej próbki zawierającej tylko zdegradowaną część powierzchni. Jej grubość jest z reguły mniejsza niż 0,3 mm. Warto jednak podkreślić, że we wszystkich przypadkach oznaczona wartość T_g leży znacznie poniżej występujących w praktyce warunków, w których stosowane są te materiały, czyli poniżej -40°C .

Tabela 10. Wyniki pomiarów termogravimetrycznych (TGA)

	Floryda	XENON-WOM	UVCON	SUNTEST	Arizona
Akryl (Ac)	418	447	470	490	400
Kraton (K)	350; 385	362; 394; 436	337; 353; 370; 380; 392	350; 370; 385; 404	350; 367; 375; 410
Polisulfid (Ps)	325; 375; 430	327; 410; 440	310; 416	320; 397; 449	336; 381; 430
Poliuretan (P1)	220; 275; 327; 483	248; 400		253; 351; 392	250; 273; 344; 455
Poliuretan (P2)	262; 347; 370; 447	330; 398; 460	242; 303; 320; 350; 370; 472		262; 345; 372; 445
Silikon (S)	412	420	411; 450	403	407

Ogrzewanie próbek do tej samej temperatury w identycznych warunkach także daje zmienne efekty. Dla znacznej części próbek na końcu prażenia otrzymujemy biały proszek (mineralny pigment). W części przypadków produktem jest zwęglona próbka. Z jakiś względów proces utleniania polimeru uległ zahamowaniu. W części pomiarów na końcu został szary proszek będący mieszaniną pigmentu z domieszką sadzy.

Wśród fizykochemicznych metod badania starzenia polimerów w warunkach naturalnych i laboratoryjnych posłużenie się metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC jest nieodzowne, ponieważ pozwala na uzupełnienie obrazu przebiegu tego procesu o tak ważne dane jak niektóre wielkości określające stan fizyczny i chemiczny polimeru. Uzyskane wyniki dobrze korelują z obserwacjami uzyskanymi za pomocą innych metod. Najbardziej podobne efekty degradacji widoczne są dla warunków Florydy i XENON-WOM. Inne metody także dają podobne wyniki, lecz różnią się intensywnością.

Kolejna obserwacja dotyczy termicznej destrukcji badanych próbek po ich ogrzaniu do temperatury 500°C.

Tabela 11. Wygląd próbek po ogrzaniu do 500°C (pomiaru DSC i TGA)

Uszczelniaacz	Arizona	Floryda	XENON-WOM	UVCON	SUNTEST
Akryl (Ac)	biały proszek	biały proszek	biały proszek	biały proszek	biały proszek
Kraton (K)	próbka zwęglona	próbka zwęglona	szary proszek	szary proszek	próbka zwęglona
Polisulfid (Ps)	biały proszek	biały proszek	biały proszek	biały proszek	biały proszek
Poliuretan (P1)	próbka zwęglona	próbka zwęglona	próbka zwęglona	szary proszek	próbka zwęglona
Poliuretan (P2)	próbka zwęglona	biały proszek	próbka zwęglona	Biały proszek	biały proszek
Silikon (S)	biały proszek	biały proszek	biały proszek	biały proszek	biały proszek

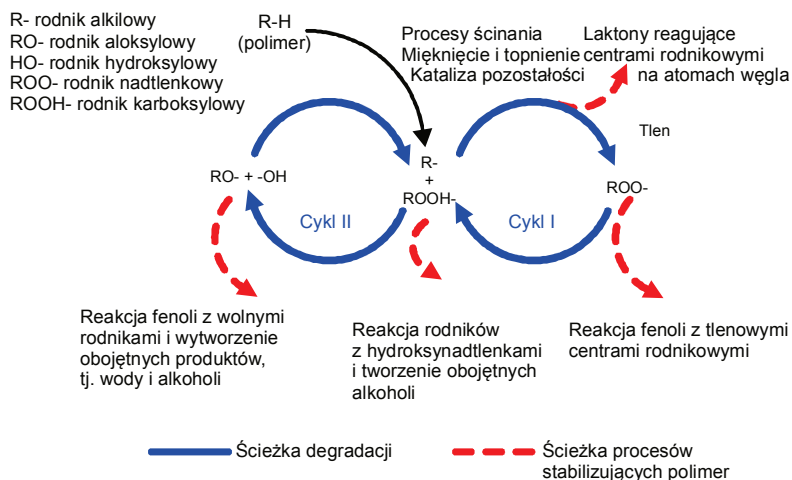
Badanie produktów degradacji polimerów metodą DSC w wysokich temperaturach, dzięki obserwacji nowych indywiduów na krzywych termicznych, pozwoliło stwierdzić fakt przemian zachodzących dla szeregu składników dodatkowych. Co więcej, produkty ich degradacyjnego rozkładu mogły utworzyć tak zwane domeny, które są przyczyną zaniku własności homogenicznych próbki. Sygnał z takich agregatów, niestety, nakłada się na inne piki charakterystyczne polimeru i jest trudny do rozdzielenia. Podobny efekt powodowany jest także zmianami stopnia krystaliczności polimeru w wyniku degradacji.

Podczas starzenia pogodowego obserwujemy konkurencyjność kilku procesów. Często masa cząsteczkowa zmienia się nieznacznie, ale materiał zmienia właściwości mechaniczne. W większości wypadków jeden ze sposobów degradacji zwycięża i materiał albo sieciuje i staje się sztywniejszy (łatwy do kruszenia przy uderzeniu), albo jeśli proces pęknięcia łańcucha zwycięża, materiał staje się bardziej elastyczny, miękki i ostatecznie stały polimer może przejść w fazę płynną. To ostatnie może się zdarzyć przy bardzo zaawansowanej degradacji.

Analiza DSC jest bardzo przydatną techniką, ponieważ pozwala, dzięki bardzo dokładnej i obiektywnej metodzie pomiarowej, znaleźć ogólny trend obserwowanych procesów. Wyniki mogą być problematyczne dla przypadku sieciowania lub degradacji, które zaszły jedynie w niewielkim stopniu.

12. SPEKTROFOTOMETRIA ATR/FTIR

W czasie symulowania starzenia pod wpływem czynników pogodowych materiały polimerowe ulegają szeregowi przemian chemicznych. Część z nich prowadzi do destrukcji materiału. Jednak niektóre z przemian mogą na skutek reakcji następnych, trochę paradoksalnie, wytwarzać warstwę ochronną hamującą dalsze przemiany. Obserwuje się czasem proces destrukcji polimeru połączony z pozostawieniem na powierzchni luźno związanej warstwy wypełniacza. Jest to tzw. kredowienie, które działa jako dobra warstwa ochronna przed działaniem UV, ale z reguły ma słabą odporność mechaniczną.



Rys. 36. Cykl autoutleniania i stabilizacji polimerów

Badania tych procesów najlepiej prowadzić z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni [233], [244]. Zastosowanie techniki FTIR/ATR (odbiciowej) umożliwia badanie takich zmian bezpośrednio na powierzchni próbki. Promień padający pod kątem θ , większym od kąta granicznego na powierzchnię kryształu ATR, ulega całkowitemu odbiciu. Materiały, z których wykonane są kryształy ATR, charakteryzują się wysokim współczynnikiem załamania światła i najczęściej jest to german, selenek cynku lub diament. Gdy na zewnętrzną powierzchnię kryształu przyłożona zostanie próbka badanego materiału absorbującego promieniowanie, to wiązka promieniowania wnika w głąb próbki na bardzo małą głębokość, porównywalną z długością fali promieniowania w tym zakresie widma. Zasięg penetracji zależy od właściwości próbki, kąta padania wiązki oraz współczynników załamania światła kryształu. Część promieniowania może zostać zaabsorbowana przez próbkę, Pomiar intensywności promieniowania

wiązki odbitej od powierzchni kryształu pozwala uzyskać widmo charakterystyczne dla materiału.

Widma ATR są złożeniem widma odbiciowego oraz absorpcyjnego. Korekcja ATR umożliwia wyodrębnienie części absorpcyjnej widma ATR. Fale o różnych długościach penetrują próbki na różne grubości, więc są różnie przez nią absorbowane. Ponadto zjawisko jest silnie zależne od współczynnika załamania światła w materiale, dlatego nie można dokonywać operacji odejmowania lub dodawania widm ATR próbek z materiałów o różniących się współczynnikami załamania.

Dla szeregu degradowanych polimerów badano zmiany zachodzące w funkcji głębokości warstwy przy użyciu mikrotomu. Rozwinięciem tej techniki były prace grupy prof. J. Lemaire [245÷254]. Zdegradowaną powierzchnię polimeru poddawali oni działaniu pewnych reaktywnych związków, jak np. NH_3 , H_2O , NO , NaOH , CH_3COCl , Et_3NMe i analizowali powstające w wyniku reakcji z produktami degradacji chromofory, metodą różnicowej spektroskopii IR. Metoda ta jest obecnie szeroko stosowana w badaniach procesu degradacji.

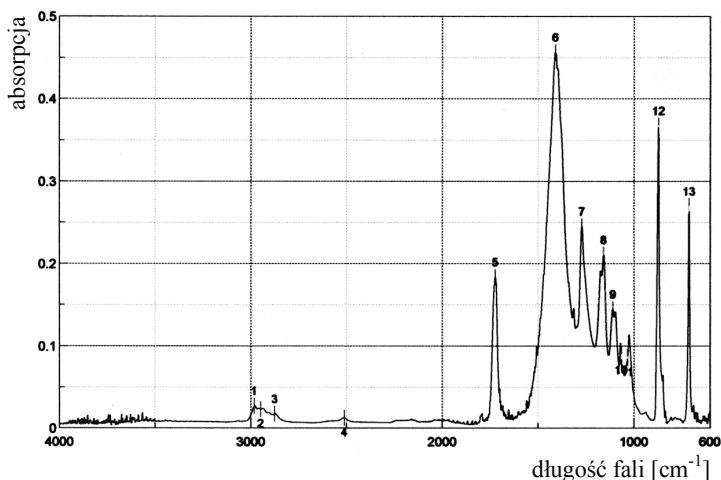
Prezentowane widma zostały zarejestrowane techniką ATR z użyciem przystawki PIKE/diamond. Spektrometry Jasco 610 /FTIR oraz Jasco 6200/FTIR pracowały w zakresie $5000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością $0,5\text{ cm}^{-1}$. Dla każdej próbki zarejestrowano widmo materiału z powierzchni przed i po degradacji w różnych warunkach. Pokazano widmo wyjściowego materiału oraz widma różnicowe. W tym celu odjęto od widm zdegradowanej powierzchni widma wyjściowe. Pasma skierowane „do góry” związane są z nowo powstającymi produktami. Pasma w dół odpowiadają zanikowi pasm wyjściowych. W efekcie powinniśmy obserwować szereg pasm absorpcji produktów degradacji. Dzieje się jednak czasem zupełnie inaczej [255÷263].

Poliakrylowa masa uszczelniająca

Próbki uszczelniacza poliakrylowego wykazują jedynie zanik materiału wyjściowego. Zjawisko związane jest z pojawieniem się na zdegradowanej powierzchni rys i pęknięć pogarszających kontakt próbki powierzchnia pryzmatu. Pamiętając, że zasięg wiązki analizującej w głąb materiału jest rzędu ok. $10\text{ }\mu\text{m}$ obserwowany efekt staje się zrozumiały. Wyjątek stanowi próbka starzona w warunkach Arizony. Pasma około 1000 cm^{-1} odpowiada prawdopodobnie narastaniu drgań grupy C-O-C.

Obserwujemy zanik drgań grupy C=O w paśmie $1729\div 1720\text{ cm}^{-1}$, grupy C-O-C w zakresie $1272\div 1268$ oraz $1121\div 1112\text{ cm}^{-1}$, a także C-O około $1158\div 1155\text{ cm}^{-1}$. Potwierdza to rozpad grup karboksylowych i estrowych. Proces ten zachodzi najbardziej intensywnie w próbce starzonej w Arizonie, a najmniej intensywnie w przypadku próbki z aparatu UVCON. Można zatem wnioskować, że poliakrylan jest przede wszystkim wrażliwy na wysoką temperaturę, a promieniowanie UV

tylko wzmacnia proces termodegradacji. Można także zauważyć, że na Florydzie proces ten zachodzi znacznie wolniej niż w Arizonie – prawdopodobnie przyczyną tego jest różnica intensywności nasłonecznienia między tymi regionami. Z kolei pojawienie się drgań CH w zakresie $1359\div1357\text{ cm}^{-1}$, widocznych na widmach próbek z komory XENON-WOM i SUNTEST, wskazuje na proces sieciowania, z tym że proces ten jest intensywniejszy w przypadku aparatu XENON-WOM. Przypuszczalnie obecność wilgoci wzmacnia oddziaływanie ultrafioletu, który wywołuje sieciowanie materiału.



Rys. 37. Widmo ATR FTIR powierzchniowej warstwy akrylanu Ac niepoddanej starzeniu

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	2981.65	0.0272245	2	2948.02	0.0230202	3	2876.43	0.0175964
4	2510.38	0.0124177	5	1723.21	0.183734	6	1410.31	0.456618
7	1271.7	0.245281	8	1158.16	0.210535	9	1110.44	0.144549
10	1067.04	0.0883561	11	1033.42	0.0859938	12	872.27	0.36718
13	711.725	0.269496						

XENON-WOM

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1386.81	0.0703661	2	1027.63	-0.00534485	3	735.951	0.00503071
4	654.473	0.0199072	5	713.292	-0.0519557	6	800.073	0.00784912
7	852.382	-0.0137699	8	868.774	0.0337968	9	996.053	0.0262645
10	1053.43	0.0177579	11	1078.98	0.0123936	12	1111.04	-0.0327412
13	1157.56	-0.0613354	14	1271.58	-0.0690651	15	1359.57	0.0758432
16	1436.47	-0.0183921	17	1721.64	-0.113156	18	562.63	0.0178796

UVCON

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1112	-0.00699117	2	1078.25	0.0112196	3	1048.6	0.0136496
4	731.612	0.00580397	5	613.252	0.0515534	6	712.086	-0.043117
7	778.619	0.00782341	8	869.98	-0.0784018	9	1011.24	0.0176694
10	1155.39	-0.012807	11	1197.1	0.00373941	12	1271.58	-0.0357993
13	1363.91	-0.0559013	14	1648.36	0.0478587	15	1721.88	-0.0116247
16	1777.32	0.00930686						

SUNTEST

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1724.77	-0.0739848	2	1560.13	-0.0136892	3	1543.01	-0.0114796
4	1388.26	0.0514043	5	1357.16	0.0468218	6	1268.45	-0.041804
7	1158.53	-0.0575892	8	1112	-0.0331308	9	1069.82	-0.0196957
10	1027.63	-0.0275116	11	868.051	0.0327405	12	849.972	-0.00970616
13	714.738	-0.0266292	14	559.979	0.0132485			

FLORYDA

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1729.11	-0.053842	2	1649.8	0.0247109	3	1403.68	-0.17515
4	1272.55	-0.0525866	5	1158.53	-0.0626927	6	1041.61	0.0436937
7	1005.7	0.0446545	8	871.185	-0.154077	9	710.64	-0.0714853
10	635.189	0.0117144	11	554.193	-0.0126454			

ARIZONA

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1720.67	-0.124332	2	1420.56	-0.0771084	3	1272.55	-0.116255
4	1158.53	-0.10837	5	1112	-0.0467942	6	1040.17	0.0334582
7	995.571	0.0715121	8	875.524	-0.0337812	9	710.64	-0.103799
10	605.056	-0.0186344						

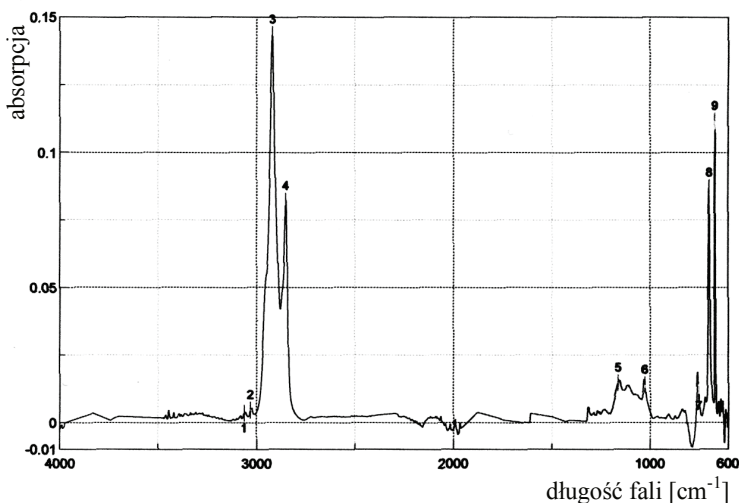
Dla próbek z Arizony i Florydy można było naturalnie zauważyć drgania charakterystyczne dla wiązań Si-O-Si oraz Si-O-C w paśmie około 1042÷1040 oraz 1005÷996 cm^{-1} , które wynikają z zanieczyszczenia tych próbek krzemionką. Biorąc pod uwagę zdjęcia próbek, widoczne na nich wgłębienia oraz rysy i pęknięcia, można wnioskować, że dochodzi do zaniku materiału. Byłoby to zgodne z teorią, gdyż według mechanizmu starzenia część niskocząsteczkowych fragmentów powstałych z rozpadu polimeru paruje pod wpływem temperatury, zaś niektóre rodniki tworzą gazowe produkty.

Co za tym idzie, na powierzchni uszczelniacza może pojawiać się napelniaz oraz inne substancje dodatkowe, które mogą zafałszować wyniki przeprowadzonej analizy spektroskopowej. Utrudnieniem są także zanieczyszczenia gromadzące się na powierzchni próbek starzonych w warunkach naturalnych (Arizony i Florydy). Mogą to być m.in. ziarna piasku, krystalizująca sól morska, pyłki kwiatów, zarodniki grzybów i pleśni oraz inne naturalne zanieczyszczenia (Floryda).

Kopolimer SBS Kraton

Uszczelniaz SBS Kraton nie jest kopolimerem blokowym styren – butadien – styren w czystej postaci, lecz posiada znaczną ilość dodatków modyfikujących jego właściwości fizykochemiczne. Stąd mogą wynikać różnice pomiędzy zmianami struktury obserwowanymi w czasie badań a tymi prezentowanymi w literaturze. Poza tym duże znaczenie dla przebiegu procesów degradacji ma fakt, w jakich warunkach zachodziło utwardzenie masy polimerowej i jak wygląda powstała w jego wyniku konfiguracja poszczególnych segmentów polimeru względem siebie. W zależności od tego, które fragmenty, styrenowe czy butadienowe,

układają się bliżej powierzchni, to procesy degradacji mogą przebiegać w nieco odmienny sposób. Uszczelniaacz SBS Kraton zachowuje się podobnie jak uszczelniaacz akrylowy. Tu wyjątek stanowią próbki z Arizony i XENON-WOM. W obu przypadkach obserwujemy niewielki wzrost pasm 2926 i 2860 cm^{-1} związanych z drganiami grupy C-H_2 .



Rys. 38. Widmo ATR FTIR powierzchniowej warstwy SBS Kratonu niepoddanej starzeniu

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	3061.44	0.00356062	2	3031.67	0.00466541	3	2920.66	0.143672
4	2852.44	0.0820055	5	1163.11	0.0145738	6	1026.55	0.0139392
7	753.548	0.0117076	8	697.623	0.0868623	9	667.491	0.111575

XENON-WOM

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1707.9	0.0121523	2	1547.35	0.00734757	3	1492.39	-0.0046856
4	1378.37	-0.00426755	5	1340.28	-0.00253437	6	1188.18	0.00255921
7	1082.59	0.00199413	8	1002.08	-0.0054655	9	824.661	0.00230298
10	799.35	0.002166	11	757.164	-0.00581977	12	723.175	-0.00505533
13	599.03	0.023121	14	697.141	-0.0182736	15	1411.64	0.00493476
16	1461.3	-0.00838936	17	1649.08	0.0186006	18	583.843	0.0167117
19	571.067	0.0196965	20	554.193	-0.0114026			

UVCON

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1482.03	0.0157759	2	600.717	0.0173931	3	696.177	-0.0132852
4	741.978	-0.028192	5	871.185	0.153426	6	1049.33	0.0375684
7	1177.81	0.0728613	8	1394.52	0.375487	9	1624.97	0.0296247
10	1728.15	-0.0310199	11	571.067	-0.00531517			

SUNTEST

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1712.48	0.0134745	2	1492.39	-0.0109081	3	1462.74	-0.0113658
4	1340.28	-0.00513421	5	1179.26	0.00388655	6	1048.6	0.00251648
7	714.738	-0.0431624	8	668.214	-0.0531425	9	558.532	0.00962103

FLORYDA

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1710.55	0.00284509	2	1509.27	-0.0113838	3	1492.39	-0.0113196
4	1462.74	-0.013447	5	1340.28	-0.00878656	6	1031.01	0.0228631
7	1010.52	0.0203522	8	913.37	0.00636293	9	875.524	0.00552319
10	820.563	0.00792916	11	719.077	-0.0154128	12	697.864	-0.0236247
13	609.154	0.0152725	14	595.655	0.0156313	15	562.63	-0.00823176

ARIZONA

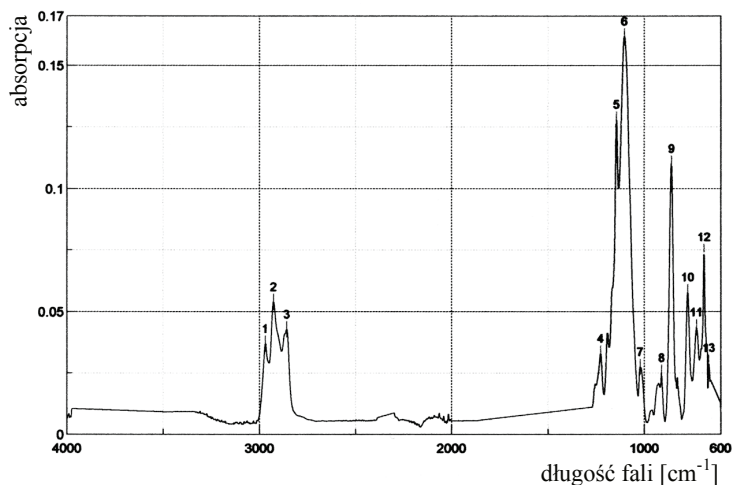
No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1711.27	0.00955101	2	1492.39	-0.0124561	3	1462.74	-0.0120099
4	1026.91	0.0277731	5	693.766	-0.0220936	6	613.494	0.0295874
7	594.691	0.0317027	8	575.406	0.0247633	9	554.193	-0.0115964

Widmo różnicowe uzyskane dla próbki starzonej w aparacie UVCON jest nieco inne niż pozostałe cztery. W tym przypadku obserwuje się zanik drgań C-H charakterystycznych dla pochodnych benzenu w zakresie ok. 871, 741 i 696 cm^{-1} . Oprócz tego powstają pasma przypisywane drganiom C-O-C w zakresie ok. 1177; 1049 i 871 cm^{-1} . Dla pozostałych próbek widoczny jest zanik drgań pierścieni aromatycznych $\sim 1492 \text{ cm}^{-1}$, zanik drgań CH_3 w węglowodorach aromatycznych $1462\div 1461 \text{ cm}^{-1}$ oraz zanik drgań C-H charakterystycznych dla pochodnych benzenu $697\div 693 \text{ cm}^{-1}$. Wskazywałoby to, że w tym przypadku przy powierzchni znajdowały się przede wszystkim segmenty styrenowe i to one ulegały degradacji w wyniku starzenia – najprawdopodobniej powstawały rodniki fenyłowe w wyniku absorpcji promieniowania. Powyższe zmiany są najbardziej intensywne dla próbek z Arizony i Florydy, co może być spowodowane bardzo dużym nasłonecznieniem w tych regionach. Ponadto dla czterech próbek zarejestrowano tworzenie się pasm w zakresie ok. $1712\div 1707 \text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla grup C=O. Pasma te są najbardziej intensywne dla próbek pochodzących z XENON-WOM i SUNTEST. Dla próbek z Arizony i Florydy obecne były pasma związane z drganiami Si-O-Si, tj. $1031\div 1026 \text{ cm}^{-1}$, co wskazuje na obecność zanieczyszczeń na powierzchni materiału (osadzanie krzemionki).

Polisiarczkowa masa polimerowa

Polisulfidy (Ps) zachowują się odmiennie. We wszystkich przypadkach silnie narastają dwa pasma 1408 cm^{-1} i 872 cm^{-1} . Próbka z Florydy wykazuje wzrost jedynie pasma 1408 cm^{-1} . Ponadto dla Florydy i WOM obserwujemy niewielki wzrost pasm 2926 i 2860 cm^{-1} związanych z drganiami grupy C-H₂.

W pozostałych przypadkach widoczny jest wyraźny ubytek intensywności absorpcji w tym zakresie. Nieco odmiennie zachowują się próbki starzone w UVCON i XENON-WOM. Powstaje nowe pasmo leżące trochę powyżej 1600 cm^{-1} , nieobecne w pozostałych widmach. Zanik drgań S=O w paśmie około 1103÷1084 cm^{-1} wynika prawdopodobnie z zachodzenia reakcji fotolizy.



Rys. 39. Widmo ATR FTIR powierzchniowej warstwy polisulfidu (PS) niepoddanej starzeniu

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	2968.51	0.0369702	2	2926.45	0.0539376	3	2858.23	0.0426959
4	1226.26	0.0328264	5	1143.22	0.127929	6	1102.72	0.161832
7	1021.97	0.0274022	8	910.477	0.0250181	9	858.65	0.110072
10	774.4	0.0578371	11	728.599	0.0436104	12	688.583	0.0741116
13	664.357	0.0291093						

XENON-WOM

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1661.37	0.048917	2	672.553	0.0322287	3	602.887	0.0614271
4	780.306	0.00762604	5	924.7	-0.00882559	6	961.1	0.0156759
7	1100.91	-0.0893233	8	1190.83	0.00856886	9	1222.41	-0.0102614
10	1254.71	0.0157223	11	1315.94	0.0357393	12	1373.79	-0.0152608
13	1426.34	0.0144716	14	1455.75	-0.00674257	15	1486.85	0.00810016
16	1538.68	-0.00557934	17	1625.22	0.0646361	18	1756.11	0.0114133

UVCON

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1733.21	-0.00450293	2	1505.17	-0.00371841	3	1458.64	-0.00294419
4	1424.9	0.00431956	5	921.807	-0.00597731	6	672.553	0.0264131
7	600.717	0.0489059	8	779.583	0.0268165	9	857.927	-0.00936449
10	1037.52	0.00430505	11	1084.76	-0.0178234	12	1138.04	0.0215155
13	1224.34	-0.0027621	14	1316.18	0.0553117	15	1618.95	0.0877708
16	583.843	0.0339748						

SUNTEST

No.	cm ⁻¹	Abs	No.	cm ⁻¹	Abs	No.	cm ⁻¹	Abs
1	1733.21	-0.00859937	2	1621.6	0.0296754	3	1509.27	-0.0164977
4	1475.52	-0.0172764	5	1374.03	-0.0191603	6	1321.72	0.00343235
7	1293.76	-0.0102506	8	1226.26	-0.00944762	9	1166.96	0.0256753
10	1142.38	0.0310698	11	1086.69	-0.0366244	12	1014.86	-0.0057529
13	963.751	0.00471415	14	926.146	-0.00970236	15	798.867	0.00337277
16	693.766	-0.0180545	17	642.903	-0.0223323	18	599.512	0.0158548
19	575.406	0.00645338						

FLORYDA

No.	cm ⁻¹	Abs	No.	cm ⁻¹	Abs	No.	cm ⁻¹	Abs
1	1661.37	0.0254778	2	1628.35	0.0321513	3	1538.92	-0.0119999
4	1454.31	-0.00717495	5	1426.34	0.0120362	6	1374.03	-0.0143856
7	1316.9	0.0192513	8	1254.71	0.0122908	9	1221.92	-0.00829819
10	1191.31	0.00959007	11	1154.43	-0.0103718	12	1103.57	-0.00805601
13	1031.25	0.0162082	14	968.331	0.0133228	15	926.146	-0.00989017
16	782.475	0.00880854	17	680.99	0.0148732	18	603.128	0.0308035
19	564.8	0.0103994						

ARIZONA

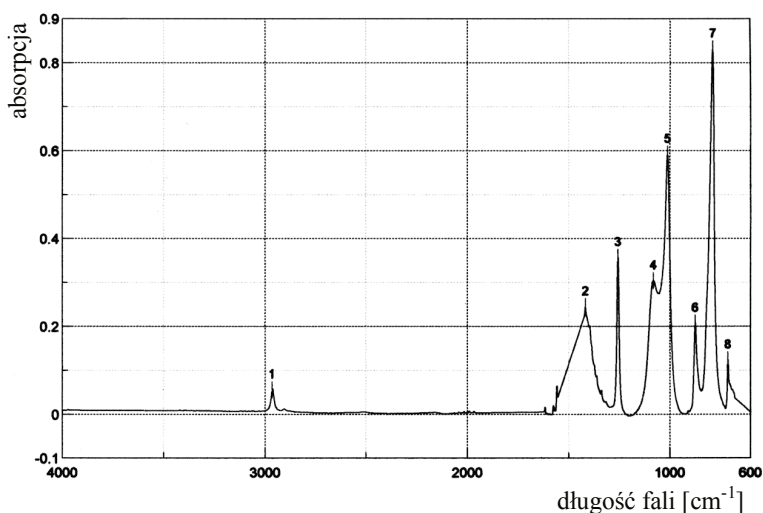
No.	cm ⁻¹	Abs	No.	cm ⁻¹	Abs	No.	cm ⁻¹	Abs
1	1733.21	-0.00791585	2	1630.28	0.0133882	3	1509.27	-0.0152376
4	1454.31	-0.0157565	5	1374.03	-0.021014	6	1326.06	0.00395442
7	1293.76	-0.0109311	8	1221.92	-0.0175435	9	1103.57	-0.0629492
10	964.233	0.00701559	11	926.146	-0.00995628	12	854.311	-0.00931662
13	795.01	0.00447765	14	630.368	-0.0462258	15	592.28	-0.0385437

Proces ten przebiega najbardziej intensywnie w próbkach z aparatu XENON- WOM oraz Florydy, najmniej intensywnie z UVCON. Łatwo również zauważyć, że w Arizonie proces jest wolniejszy niż na Florydzie. Może mieć na to wpływ różnica wilgotności. Zanik drgań C-C 926÷921 cm⁻¹ oraz CH₃ 1374÷1373 cm⁻¹ to zapewne efekt tworzenia rodników przy udziale bisfenolu A. Zmiana ta jest najbardziej widoczna dla próbki z Arizony i SUNTEST'u, a dalej w kolejności dla Florydy. Powodem tego może być różnica nasłonecznienia. Powstawanie drgań pierścieni aromatycznych, czyli 1630 ÷ 1618, 680÷672 oraz 603 ÷ 599 cm⁻¹, może być związane w powstaniem nowych pochodnych benzenu w wyniku dekompozycji rodników. Zmiany te są najsilniejsze dla próbek z Xenon WOM i UVCON. Dla wszystkich próbek zarejestrowano powstawanie drgań w zakresach 1326÷1315, 1166÷1138 oraz 798÷779 cm⁻¹ charakterystycznych dla S-O i SO₂ w grupowaniach, takich jak: C-SO₂-C, C-SO₂-O-C bądź C-SO₂-OH. Pasma te są najsilniejsze dla UVCON i XENON-WOM, zaś najsłabsze dla SUNTEST.

Czynnikiem, który może mieć znaczący wpływ na wyniki analizy, jest to, że powierzchnia rzeczywista wszystkich próbek jest pokryta licznymi, głębokimi pęknięciami. Wielkość zmian w wyglądzie i morfologii próbek oraz fakt, że w znacznym stopniu zmieniły one swój kolor w wyniku procesów starzenia, mogą świadczyć o ich dużej intensywności oraz zaawansowaniu degradacji polimerowej.

Silikonowe masy polimerowe

Uszczelniająca masa silikonowa wykazuje po degradacji wzrost absorpcji w zakresie ok. 1000 cm^{-1} . (C-O-C) oraz 790 cm^{-1} (Si-C). Wszystkie pozostałe pasma ulegają zanikowi. Dodatkowe utrudnienie stanowią gromadzące się na powierzchni zanieczyszczenia. Położenie pików na widmach różnicowych wszystkich próbek jest niemal identyczne, można jedynie zauważyć różnice w intensywności absorpcji poszczególnych pasm. Zanik drgań w zakresach $1261\div1255$ oraz $806\div790\text{ cm}^{-1}$ charakterystycznych dla ugrupowań Si-CH₃ to zapewne wynik fotolizy łańcucha silikonowego. Intensywność tego procesu jest największa dla próbki z Arizony, czego powodem może być bardzo duże nasłonecznienie panujące w tym rejonie.



Rys. 40. Widmo ATR FTIR powierzchniowej warstwy silikonu (S) niepoddanej starzeniu

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	2963.93	0.0557467	2	1418.39	0.24484	3	1257.84	0.356458
4	1082.11	0.303814	5	1010.4	0.591299	6	873.113	0.207261
7	788.984	0.8316	8	711.845	0.123758			

XENON-WOM

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	592.039	-0.00483452	2	684.606	0.0078786	3	712.569	-0.0296864
4	783.199	0.114881	5	806.099	-0.0135717	6	873.596	-0.0723764
7	1006.18	0.0377777	8	1102.12	-0.009995	9	1261.46	-0.0245869
10	1417.18	-0.141795						

UVCON

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1699.46	-0.00876967	2	1652.94	-0.00878615	3	1095.13	-0.0106706
4	1023.29	-0.00708962	5	712.327	-0.0133749	6	780.065	0.0377578
7	795.01	-0.0214924	8	873.113	-0.0368708	9	1002.08	0.0307389
10	1259.53	-0.0228975	11	1414.53	-0.0747133	12	664.116	0.00352267
13	554.193	0.00449608						

SUNTEST

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1099.47	-0.00568977	2	892.398	0.012342	3	841.535	0.0163327
4	668.696	0.0386576	5	780.788	0.0698685	6	873.596	-0.013711
7	1001.12	0.0514806	8	1259.05	-0.0211306	9	1411.4	-0.0595439
10	600.717	0.0324773	11	579.504	0.0298701			

FLORYDA

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1412.12	-0.0785664	2	1260.01	-0.0252011	3	1149.61	0.00589118
4	1095.13	-0.0068505	5	1000.15	0.0397923	6	875.524	-0.0318621
7	795.01	-0.030686	8	778.619	0.0434583	9	710.64	-0.00448149
10	664.116	0.0129371	11	605.539	0.0140283	12	562.63	-0.00488928

ARIZONA

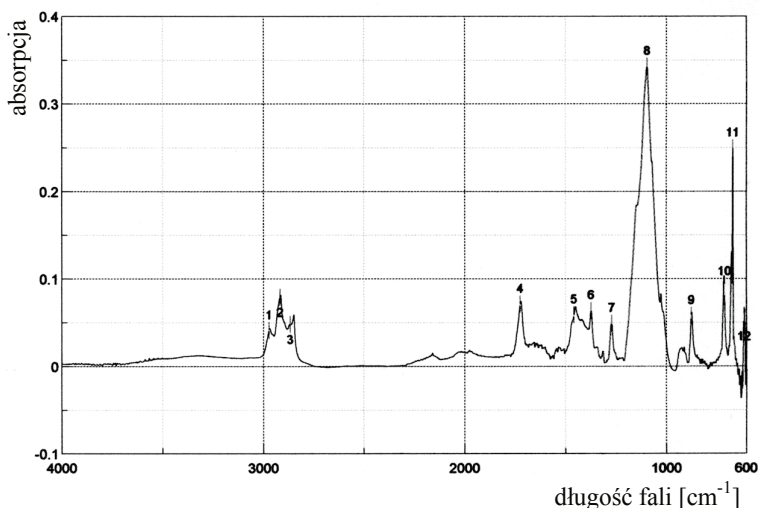
No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1416.22	-0.0991554	2	1255.67	-0.067333	3	1091.03	-0.0290791
4	998.946	0.0726236	5	875.524	-0.0370519	6	790.912	-0.078274
7	774.521	0.0703328	8	710.64	-0.0131263	9	605.056	-0.034083

Pasmo ok. 1102–1091 cm^{-1} to zapewne drgania C-O-C i ich zanik jest największy dla próbki z Arizony. Również drgania w zakresie 875÷873 cm^{-1} można przypisać albo grupom C-O-C, albo Si-OH. Zanik pasma C-O-C to prawdopodobnie efekt rozpadu grupy HCOCH_3 na końcu monomerów, natomiast zanik Si-OH może być spowodowany odrywaniem się grup OH na końcach monomeru i ich reakcji z rodnikiem $\text{H}^\bullet$. Z kolei zanik pasm w zakresie ok. 1417÷1411 cm^{-1} przypisanych układom CH (w $-\text{C}=\text{CH}$) może być następstwem rozpadu grupy $\text{CH}=\text{CH}_2$ na końcu monomeru. Zanik pasm 875÷873 cm^{-1} oraz 1417÷1411 cm^{-1} jest najsilniejszy dla XENON-WOM. Na wykresach pojawiają się dwa pasma, pierwsze 1006 – 998 cm^{-1} , które prawdopodobnie jest związane z drganiami Si-O-Si lub Si-O-C oraz drugie w zakresie 783÷774 cm^{-1} , które może odpowiadać Si-C (w ugrupowaniu Si-CH_3). Zdecydowanie najsilniejsze są te pasma dla próbki z Arizony, a następnie dla Florydy.

Uszczelniaacz poliuretanowy (P1)

Widma wyjściowe obu poliuretanów są podobne, jednak obraz zmian obserwowany na widmach różnicowych jest całkiem odmienny. Dla wszystkich próbek P1 i P2 obserwowano wzrost pasm 2926 i 2860 cm^{-1} związanych z drganiami grupy C-H₂. Szczególnie wyraźne było to dla próbki P1 poddanej starzeniu na Florydzie oraz WOM. Pozostałe pasma zmieniały się w sposób dość

przypadkowy. Znaczny wpływ na te wyniki miał zapewne stan zdegradowanej powierzchni. Zanik drgań C=O ($1720\div1716\text{ cm}^{-1}$) oraz powstanie drgań OH, tj. $1361\div1327\text{ cm}^{-1}$, to zapewne efekt hydrolizy – jest on najbardziej widoczny dla próbki z Florydy, a najmniej dla Arizony, czego można było się spodziewać, zważywszy na różnicę wilgotności. Nie obserwuje się wyraźnych pasm w zakresie $3650\div3400\text{ cm}^{-1}$, co może być związane z występowaniem silnych wiązań wodorowych. Zanik drgań grupy C-O w zakresie $1102\div1086\text{ cm}^{-1}$ może być związany z procesem transaminacji i jest widoczny szczególnie dla próbki z Florydy, a najmniej dla Arizony. Zanik drgań N-H $714\div710\text{ cm}^{-1}$ może być wynikiem zmian zachodzących zgodnie ze schematem Schollenbergera i Nevskii i jest on najbardziej intensywny dla próbek z Florydy i UVCON.



Rys. 41. Widmo ATR FTIR powierzchniowej warstwy poliuretanu (P1) niepoddanej starzeniu

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	2972.37	0.0410952	2	2917.41	0.0790876	3	2866.67	0.0478912
4	1724.89	0.0710704	5	1458.4	0.0588412	6	1373.91	0.0636852
7	1272.43	0.0489434	8	1096.09	0.342939	9	874.921	0.0578694
10	709.917	0.0906185	11	667.732	0.24927	12	612.65	0.0514506

XENON-WOM

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1699.46	-0.00557253	2	1560.13	-0.0066907	3	1467.08	0.0103132
4	1327.51	0.00709575	5	1188.18	0.0133661	6	1010.52	-0.0104817
7	930.244	-0.00657095	8	672.553	0.00643437	9	613.494	0.00625722
10	562.389	-0.00570032	11	570.103	0.00759148	12	578.54	-0.0104386
13	593.245	0.00873643	14	712.81	-0.0128279	15	874.078	0.00806842
16	1088.14	-0.041079	17	1152.74	0.0151524	18	1272.31	-0.0112906
19	1425.62	0.0132318	20	1540.12	-0.00941494	21	1717.54	-0.0123573
22	1735.38	0.00958862						

UVCON

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1606.41	0.0200303	2	1483.96	0.0112934	3	1458.64	0.0208063
4	1361.5	0.0124642	5	1217.83	0.0206881	6	1014.86	0.01669
7	972.671	0.0081634	8	875.524	0.00821211	9	592.039	0.032035
10	631.332	-0.00781382	11	668.214	0.0195822	12	688.704	-0.0128389
13	713.533	-0.0310582	14	753.79	0.0200074	15	803.206	0.0146196
16	840.088	0.0122078	17	915.54	0.0206273	18	1037.76	0.0275148
19	1102.6	-0.0407815	20	1182.87	0.0425703	21	1271.1	-0.0112342
22	1307.26	0.022302	23	1421.28	0.0250628	24	1678.01	0.0306996
25	1719.23	-0.0118739	26	1749.6	0.0177372			

SUNTEST

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1733.21	0.00543525	2	1716.34	-0.0109082	3	1538.92	-0.00505144
4	1467.08	0.0193091	5	1425.38	0.030688	6	1357.16	0.00914878
7	1331.85	0.00737017	8	1272.55	-0.0149279	9	1149.13	0.0593766
10	1039.2	0.0315288	11	930.244	-0.00726761	12	874.078	0.0225171
13	714.738	-0.017972	14	672.794	0.0536688	15	610.36	0.0411211
16	593.245	0.0532671						

Floryda

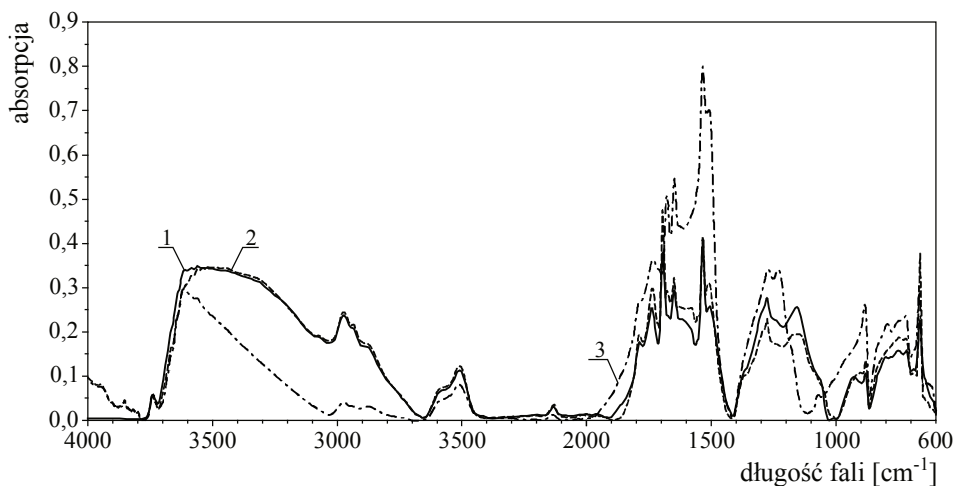
No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1734.66	0.0132331	2	1720.67	-0.014036	3	1635.34	0.0136061
4	1467.08	0.0208162	5	1421.04	0.0248841	6	1361.5	0.0103825
7	1327.27	0.0126353	8	1272.55	-0.0207656	9	1183.84	0.0227888
10	1152.74	0.0243534	11	1091.03	-0.0532726	12	1035.35	0.0172402
13	930.244	-0.00937278	14	874.319	0.0136065	15	710.64	-0.0315259
16	671.83	0.00943188	17	621.931	-0.0211126	18	592.763	0.0122357

Arizona

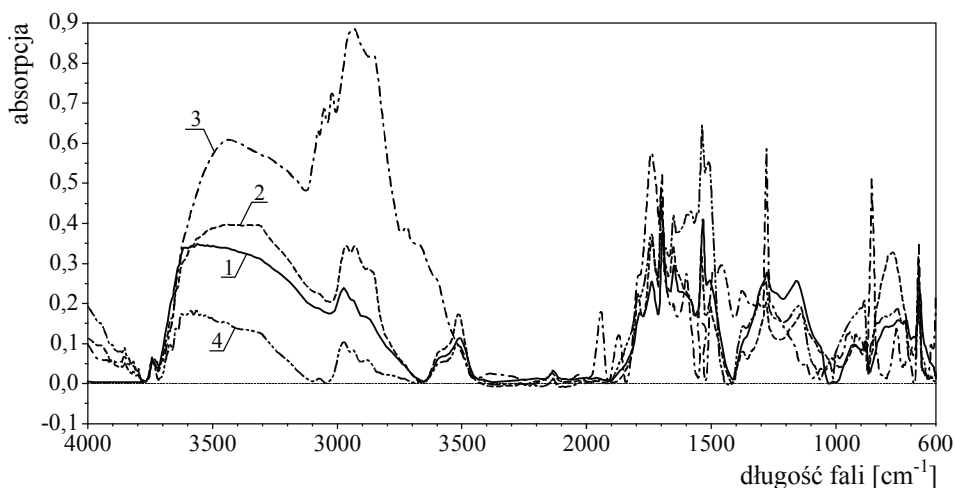
No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1734.17	0.0112381	2	1716.34	-0.00988689	3	1467.08	0.0151734
4	1422	0.0225028	5	1272.55	-0.0162714	6	1150.09	0.0360691
7	1086.69	-0.0127449	8	1037.27	0.0202565	9	930.244	-0.00743061
10	873.596	0.0164471	11	761.262	-0.00947657	12	714.738	-0.0165209
13	671.83	0.0448494	14	610.842	0.0487197	15	593.004	0.0565816

Powstanie drgań NH_2 613÷610 oraz $\sim 593 \text{ cm}^{-1}$, widocznych zwłaszcza na widmach Arizona i SUNTEST, może wskazywać na występowanie reakcji odpowiedzialnej za utratę własności mechanicznych przez alifatyczne i aromatyczne poliuretany. Pozostałe pasma zmieniają się dość przypadkowo, co może być związane ze stanem zdegradowanej powierzchni próbek, na której często występują pęknięcia lub dochodzi do zmiany barwy materiału. Dla wszystkich próbek zarejestrowano piki, które prawdopodobnie można przypisać ugrupowaniu C-O-C w granicach 875÷873 cm^{-1} . Pasma te są najsilniejsze na widmach próbek z SUNTEST-u, a następnie dla Arizony i Florydy, zaś najsłabsze dla XENON-WOM.

Odmienne przedstawia się sytuacja na poniżej prezentowanych widmach FTIR. Zostały one zarejestrowane techniką odbiciową przy użyciu przystawki mikroskopowi μ -Intron/Jasco.



Rys. 42. Uszczelniacz poliuretanowy (P1): 1 – materiał niepoddany degradacji oraz degradacja w warunkach naturalnych: 2 – Arizona, 3 – Floryda



Rys. 43. Uszczelniacz poliuretanowy (P1): 1 – materiał niepoddany degradacji oraz degradacja w warunkach przyspieszonych: 2 – UVCON, 3 – Sunset, 4 – XENON WOM

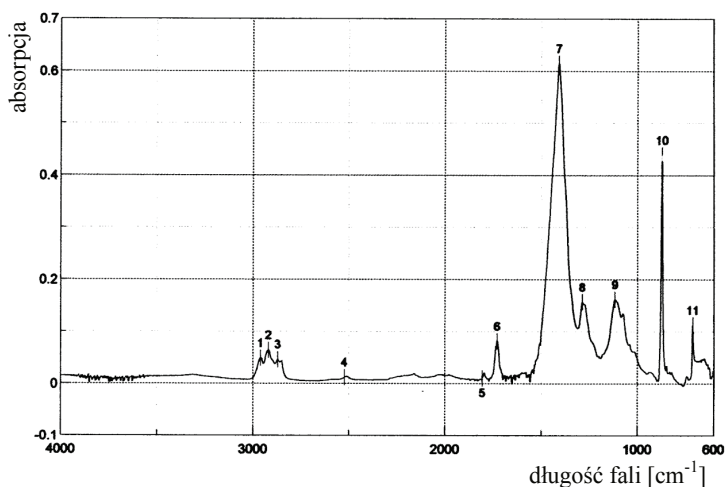
Promieniowanie wnika w tym przypadku na głębokość znacznie większą niż w pomiarach ATR. Uzyskane widmo odbiciowe obejmuje całą strefę zdegradowaną. Część pasm IR dotyczy również strefy niezdegradowanego materiału. W przypadku obu typów pomiarów analizowana powierzchnia miała rozmiar około $1 \div 1,5 \text{ mm}^2$.

Analiza porównawcza powyższych widm pokazuje znaczącą różnicę pomiędzy próbką starzoną na Florydzie i w Arizonie. W tym drugim przypadku widoczne są zasadnicze zmiany widma starzonego poliuretanu. Równie zasadnicze

różnice w porównaniu z pozostałymi przypadkami obserwuje się dla próbek starzonych w weatherometrze UVCON.

Uszczelniacz poliuretanowy (P2)

W przypadku tego materiału widmo próbki starzonej w aparacie UVCON całkowicie się różni od pozostałych 4 próbek. Najważniejszą zmianą na widmie UVCON jest zanik drgań w zakresie 1458 i 685÷718 cm^{-1} charakterystycznych dla grupy N-H oraz ok. 1340 cm^{-1} przypisanych grupie C-H. Jest to zapewne wynik zmian zachodzących zgodnie z prezentowanym wcześniej schematem.



Rys. 44. Widmo ATR FTIR powierzchniowej warstwy poliuretanu (P2) niepoddanej starzeniu

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	2959.71	0.0487039	2	2919.34	0.063824	3	2870.88	0.0458121
4	2524.12	0.0119253	5	1805.17	0.0103023	6	1728.39	0.081066
7	1408.5	0.614658	8	1286.65	0.156303	9	1116.82	0.161238
10	872.149	0.438506	11	711.725	0.112272			

XENON-WOM

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1490.46	0.0110586	2	1238.56	0.0253888	3	618.797	-0.0410225
4	741.978	-0.0475698	5	870.703	0.145539	6	1031.01	0.0125031
7	1075.36	-0.0153849	8	1172.75	0.0471472	9	1391.39	0.313793
10	1624.49	0.0147882	11	1724.05	-0.0316299	12	566.728	-0.0212381

UVCON

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1458.64	-0.0127518	2	1340.28	-0.00706095	3	1171.3	0.0057997
4	820.563	0.00479149	5	718.595	-0.024346	6	1052.46	0.0062605
7	1508.06	-0.0153802	8	1712	0.010099	9	685.329	-0.0236488
10	579.504	0.00291442	11	558.532	0.00689013			

SUNTEST

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1725.5	-0.0283737	2	1393.32	0.408431	3	1234.22	0.0219384
4	1116.82	-0.026037	5	1029.56	0.0128418	6	870.944	0.166755
7	743.183	-0.0285561	8	710.158	0.0159647	9	574.924	0.0166125

FLORYDA

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1538.92	-0.0156841	2	1471.18	-0.0139712	3	1392.84	0.119008
4	1255.67	0.0274085	5	1167.69	0.0621843	6	1099.47	-0.0117417
7	1042.1	0.0270956	8	921.807	-0.00961158	9	870.703	0.0487018
10	719.077	-0.00850455	11	659.054	0.00946506	12	599.271	0.0222895

ARIZONA

No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs	No.	cm-1	Abs
1	1725.5	-0.0253853	2	1403.44	0.229674	3	1120.92	-0.0189273
4	1029.56	0.0170618	5	871.667	0.110478	6	755.718	0.0173506
7	710.881	0.0392923	8	575.165	-0.0154827	9	554.193	0.0279283

W przypadku pozostałych próbek zanik drgań $C=O$ $1733\div 1725\text{ cm}^{-1}$ oraz powstanie OH $1403\div 1391\text{ cm}^{-1}$ to zapewne efekt hydrolizy, lecz w przeciwieństwie do poliuretanu PT, w tym przypadku najbardziej widoczna jest ta zmiana w próbce starzonej w aparacie XENON-WOM. Ponadto zanik drgań $C-O$ $1120\div 1075\text{ cm}^{-1}$ może być związany z procesem transaminacji – jest to najlepiej widoczne na widmie SUNTEST, zaś najslabiej dla Florydy. Dodatkowo dla Florydy i Arizony zarejestrowano pasma w zakresie $1042\div 1029\text{ cm}^{-1}$, co wskazuje na ślady krzemionki.

Dla wszystkich próbek, podobnie jak dla poliuretanu P2, zarejestrowano piki, które prawdopodobnie można przypisać ugrupowaniu $C-O-C$. Dla UVCON jest to zakres ok. 1052 i 820 cm^{-1} oraz dla pozostałych 4 próbek ok. 870 cm^{-1} . Różnica polega na tym, że w tym przypadku najsilniejsze pasmo było zarejestrowane na widnie próbki z SUNTEST i XENON-WOM, a najsłabsze dla Florydy.

Oceniając powyższe wyniki, należy zauważyć, że istotnym składnikiem wszystkich badanych polimerowych mas uszczelniających jest zawartość białego pigmentu. Ma on tendencję do kumulacji w warstwie powierzchniowej, co znacznie utrudnia pomiary techniką ATR. Obrazy mikroskopowe oraz spektroskopia rentgenowska pokazują, że na powierzchni gromadzi się szereg zanieczyszczeń również utrudniających ich bezpośrednie badania techniką IR. Te dwa czynniki są prawdopodobnie odpowiedzialne w znacznej mierze za brak możliwości szczegółowej interpretacji otrzymanych wyników. Nie dają one podstaw do jednoznacznej analizy zmierzającej do zrozumienia chemicznych procesów odpowiedzialnych za degradację powierzchni [264÷269].

Próbowano wykorzystać do pomiarów technikę kuli całkującej (IS). Metoda ta daje bardzo dobre efekty w pomiarach materiałów silnie rozpraszających, np. proszków lub powierzchni porowatych. Jest to stosunkowo nowa metoda i brak jeszcze rozleglejszej wiedzy doświadczalnej. W wykonaniu pomiarów przeszkodziła ponadto szczupłość rozmiarów dostępnych próbek, zużytych we

wcześniejszych pomiarach. Aby wykonać miarodajne pomiary, należy dysponować próbką o powierzchni ok. $2,5 \text{ cm}^2$. Szkoda, bo metoda ta prawdopodobnie pozwoliłaby na ominięcie szeregu problemów powstających przy pomiarach ATR badanych próbek.

13. PODSUMOWANIE

Zestawienie wyników badań, uzyskanych za pomocą różnorodnych metod instrumentalnych, daje w części przypadków nie do końca spójne wyniki. Stąd wniosek, że arbitralnie dobrane metody analizy mogą stwarzać problemy w ich jednoznacznej interpretacji. Analizując wyniki badań, musimy brać pod uwagę właściwości samych materiałów oraz istotny wpływ czynników, które spowodowały procesy związane z ich degradacją. Każdy z tych czynników może mieć wpływ na obraz obserwowanych w efekcie zmian. Odniesienie wyników przyspieszonego starzenia polimerów w warunkach laboratoryjnych do takich samych próbek poddanych porównywalnemu starzeniu w warunkach naturalnych także daje czasem diametralnie różne wyniki. Na dodatek rozbieżności i ich natężenie silnie zależy od tego, z którym z bazowych polimerów mamy do czynienia. Różnice obserwujemy nawet dla polimerów należących do tej samej grupy. Pozwala to uświadomić sobie koincydencję czynników wpływających na często złożony mechanizm procesów prowadzących do degradacji materiału. Może to być także potencjalną przyczyną artefaktów w ocenie szybkości starzenia.

Przygotowanie próbek mas uszczelniających do badań podlega szeregu regułom. Uszczelniacz utwardza się statycznie (brak ruchu) zgodnie ze wszystkimi normami ustalonymi przez komitet ASTM C24. W większości przypadków próbki są utwardzane w standardowych warunkach, tj. temperaturze $23^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz wilgotności względnej $50\pm 5\%$, przez okres do 21 dni. Dla niektórych typów polimerów, okres utwardzania wynosi zaledwie $1\div 2$ dni. Dla kilku standardów, podana jest opcja 21 dni w standardowych warunkach lub 21 dni składa się z pierwszych i ostatnich 7 dni w standardowych warunkach oraz 14 dni w temperaturze $38^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ oraz 95% wilgotności względnej. W wielu metodach badawczych podłożem domyślnym jest anodowane aluminium.

Analiza obrazów powierzchni jest najprostszą metodą oceny zaawansowania degradacji materiału. Dla badanych próbek ukazuje to ogromne zróżnicowanie zachodzących zmian w zależności od parametrów czynników w miejscu starzenia. Różnice wynikają zarówno z warunków (dominujących czynników), w których przebiega degradacja, jak również rodzaju bazowego polimeru w masie uszczelniającej. Jeszcze raz należy podkreślić dużą zmienność efektów starzenia w warunkach naturalnych, znacząco uzależnioną od wpływu dodatkowych czynników środowiskowych, jak np. osadzania się zanieczyszczeń na powierzchni. To zjawisko, poprzez tworzoną dodatkowo warstwę, ma często działanie protekcyjne, chroniące powierzchnię polimeru szczególnie przed działaniem promieniowania UV. Natomiast kondensująca wilgoć lub opady atmosferyczne mogą dawać efekty przeciwne, tzn. ułatwiające degradację. Widoczna jest ponadto duża różnorodność obserwowanych przemian, wskazująca na zróżnicowanie czynników, które

decydują o intensywności zmian. Porównując wyniki starzenia naturalnego, należy pamiętać, że właśnie aparat XENON-WOM odtwarza relatywnie najlepiej wiele parametrów, tj.: zmiany światła (o widmie zbliżonym do światła słonecznego), wilgotności i temperatury. Źródłem światła jest lampa ksenonowa lub łuk elektryczny z podwójnym filtrowaniem charakterystyki widmowej oraz filtrem wodnym odcinającym promieniowanie z zakresu podczerwieni. Reguluje się także zmiany temperatury oraz zwilżanie próbek rozpylaną wodą. Temperatura mierzona jest za pomocą specjalnych sensorów w formie paneli. Ten sposób pomiaru uwzględnia charakter powierzchni próbki z konwersją części zaabsorbowanego promieniowania w ciepło. Okazuje się jednak, że dla niektórych materiałów efekty przyspieszonego starzenia wcale nie odpowiadają przemianom zachodzącym w warunkach naturalnych. W aparatach SUNSET dominującym czynnikiem degradacji jest promieniowanie o charakterystyce światła słonecznego ze składową UV, emitowane przez lampę ksenonową. Czynnikiem determinującym degradację próbek są zmiany cykli (światło-mrok) odtwarzające w przyspieszonym tempie cykl dobowy. W aparatach UVCON możemy regulować zmiany związane z kondensacją wilgoci, ale jako źródło światła zastosowano lampy fluorescencyjne emitujące wybrany zakres promieniowania UV. Jednak jak pokazują m.in. wyniki tej pracy, reguły związane z „naśladowaniem natury” nie sprawdzają się w szczegółach. Do symulowania przyspieszonego starzenia używa się także tzw. komór klimatycznych, gdzie symulowane czynniki to zmiany temperatury (także ujemnej) i wilgotności – czasem z dodatkiem wybranych par i gazów (naśladujących zanieczyszczenia atmosfery, np. w rejonach uprzemysłowionych). Parametry procesów przyspieszonego starzenia zostały określone w szeregu normach ASTM, ISO oraz DIN. Przykładem może być 177 norm dotyczących polimerowych mas uszczelniających: ASTM 04.07.2009 [270]. Nie zawsze jednak uzyskane wyniki udaje się w pełni odnieść do efektów obserwowanych w warunkach naturalnych.

Odporność polimerowej masy uszczelniającej na warunki atmosferyczne jest głównym czynnikiem określającym jej trwałości i przydatności do stosowania w warunkach zewnętrznych. Dlatego ustalenia dotyczące wpływu procesów starzenia uszczelniaczy na ich właściwości mechaniczne i chemiczne jest istotnym krokiem w rozwoju nowych, ulepszonych produktów. Starzenie atmosferyczne w warunkach naturalnych może być zdefiniowane jako szereg nieodwracalnych zmian w budowie chemicznej i właściwościach fizycznych biegnących w kierunku, który zwykle obniża właściwości użytkowe uszczelniacza. Zmiany we właściwościach mechanicznych i wyglądzie wynikają ze zmian struktury chemicznej, które zachodzą w wyniku złożonych interakcji z elementami środowiska, takimi jak: promieniowanie słoneczne, wahania temperatury, działanie wilgoci w różnych fazach (para, woda, lód), reakcje z tlenem i zanieczyszczeniami (kwaśne deszcze, czynniki biologiczne). Tlen, z powodu wysokiej reaktywności chemicznej, jest zdecydowanie najważniejszym składnikiem atmosfery odpowiedzialnym za degradację materiałów. Fotoutlenianie jest efektem

pochłaniania promieniowania słonecznego w obecności tlenu i stanowi przyczynę większości uszkodzeń, które występują podczas ekspozycji środowiskowej, synergistycznie przyspieszając ich degradację [271]. Krótkofalowa część widma światła słonecznego ma wystarczającą ilość energii do rozerwania wielu typów wiązań chemicznych, co zapoczątkowuje reakcje, które prowadzą do przekształcenia materiałów. Pozostałe czynniki pogodowe mogą propagować degradację poprzez ich wpływ na wtórne reakcje. Odporność na warunki atmosferyczne uszczelnacza zależy od wielu czynników, w tym rodzaju polimeru bazowego, składu danej formułacji (dodatków, stabilizatorów, wypełniaczy, pigmentów) oraz poziomu czynników pogodowych w danym miejscu geograficznym, w którym materiał będzie używany. Najbardziej ekstremalne testy ekspozycji uszczelnaczy są przeprowadzane w miejscach, które mają stosunkowo wysokie poziomy czynników pogodowych, w celu zbadania wpływu ekstremalnych warunków środowiskowych na szybkość procesów degradacji. Trwałość wielu dostępnych na rynku markowych mas uszczelniających, wystawionych na działanie czynników środowiskowych ocenia się na co najmniej 25÷30 lat. Osiągnięto to dzięki długoletnim testom. W przypadkach badania trwałości nowych potencjalnych preparatów testy prowadzone w standardowych warunkach atmosferycznych trwałyby nadmiernie długo.

Badania ekspozycji w warunkach naturalnych powinny być przeprowadzone w środowisku najlepiej dopasowanym, tj. odzwierciedlającym udział czynników starzenia w zależności od miejsca, w którym materiał uszczelniający będzie w przyszłości stosowany. Można także prowadzić testy w miejscach, gdzie te czynniki występują w maksymalnym natężeniu. W Stanach Zjednoczonych na ogół są to testy przeprowadzone na południu Florydy lub centralnej części Arizony, lub w obu tych miejscach. Południowa Floryda (okolice Miami) ma subtropikalny klimat z najwyższymi poziomami wszystkich trzech głównych czynników krytycznych, i na dodatek w natężeniu większym niż występują one w większości końcowych zastosowań środowiskach. Centralna Arizona (Phoenix) jest uznanym na całym świecie standardem środowiskowego narażenia dla testowania w klimacie gorącym i suchym, charakterystycznym dla warunków pustyni (Sonoran). Latem ekspozycja na światło słoneczne i wysoką temperaturę jest intensywniejsza niż na Florydzie. Wahaniami dobowymi, a także sezonowymi temperatury, a przede wszystkim ogromna różnica wilgotności powoduje, że efekty starzenia obserwowane dla próbek eksponowanych w Arizonie oraz Florydzie są bardzo różne dla większości polimerów. Destrukcyjny wpływ zanieczyszczeń atmosferycznych, a także różnice w intensywności krytycznych czynników dla danego materiału i jego indywidualnej wrażliwości powodują, że testy prowadzone w jednym miejscu nie dają pełnych informacji o odporności uszczelnaczy w odniesieniu do innych lokalizacji. Ekspozycje w kilku miejscach z różnymi warunkami klimatycznymi, które reprezentują szeroki zakres przewidywanych warunków, dają najpełniejszy obraz obciążeń, jakim może podlegać

w rzeczywistej eksploatacji badany materiał. Względy praktyczne powodują, że tak się najczęściej nie dzieje.

Uważa się, że jednym z głównych czynników przyczyniających się do nasilenia uszkodzeń degradacyjnych polimerowych mas uszczelniających przez czynniki środowiska są naprężenia mechaniczne, związane m.in. z odkształcaniem termicznym łączonych materiałów [272], [273]. Badania wykazały, że szczególne natężenie takich odkształceń ma miejsce w sezonie wiosenno-letnim [274], [275]. Kolejnym czynnikiem modyfikującym procesy degradacji jest barwa materiału. Większość komercyjnych mas jest biała, a więc nie absorbuje światła widzialnego. Promieniowanie widzialne wchłaniane przez kolorowe uszczelniacze powoduje zanik pigmentu i może powodować zmiany strukturalne szczeliwa z powodu ataku przez wolne rodniki, powstałe w wyniku uszkodzenia wiązań w pigmentach organicznych. Ponadto materiał wchłania promieniowanie z zakresu bliskiej podczerwieni, co zwiększa temperaturę uszczelniacza, przyspieszając w ten sposób reakcje wtórne. Podobnie na niektóre polimery działa promieniowanie UV, powodując ich żółknięcie. Zaczynają więc absorbować promieniowanie widzialne (zakres światła niebieskiego). Następuje oscylacyjne rozpraszanie energii i ogrzewanie materiału. Temperatura może wywołać chemiczne, a także fizyczne zmiany w uszczelniaczu. Na ostateczną temperaturę materiału wpływ ma jego emisyjność, przewodność termiczna, pojemność cieplna, a także prędkość wiatru i szybkość konwekcji. Tak więc maksymalna temperatura powierzchni różni się w zależności od właściwości uszczelniacza, ale generalnie jej wzrost ponad temperaturę otoczenia mieści się w zakresie 40°C – 70°C . Gradient temperatury uszczelniaczy ogrzewanych przez promieniowanie słoneczne powoduje powstawanie naprężeń, które, jak już wspomniano, mogą powodować przyspieszoną degradację szczeliwa. Wahanie temperatury mogą również powodować naprężenia w rozszerzalności cieplnej materiału uszczelniającego i podłoża, prowadząc do zmniejszenia przyczepności. Najwyższa temperatura odnotowana 1990 r. w Arizonie to 50°C . Wzrost temperatury przyspiesza także reakcje hydrolizy.

Woda może być dostarczana do powierzchni uszczelniającej w postaci wilgoci atmosferycznej (rosa, deszcz, śnieg, mróz, grad), Skondensowana wilgoć występuje głównie nad ranem, kiedy temperatura uszczelniacza spadnie poniżej punktu rosy. Przemienny proces nasiąkania i suszenia może powodować rozdzielenie uszczelniacza z podłożem, czyli utratę przyczepności uszczelniacza, szczególnie do szkła i materiałów podobnych. Wilgoć może również działać jako rozpuszczalnik lub nośnik, na przykład w transporcie rozpuszczonego tlenu lub innych gazów. Powoduje ługowanie plastifikatorów, zmieniając w ten sposób właściwości fizyczne uszczelniacza. Głębokość penetracji wilgoci w materiał, a zatem wpływ na degradację jest znacznie większy, gdy całkowita ilość opadów jest rozprowadzana w dłuższym przedziale czasu. Dlatego najważniejszy jest sumaryczny czas kontaktu powierzchni z wilgocią, a nie suma opadów. Eksponowane próbki są mokre więcej niż 50% czasu w wilgotnym

otoczeniu, np. w Miami na Florydzie, a tylko 5% lub mniej czasu ekspozycji w suchych miejscach, np. w Phoenix w Arizonie [276].

Materiały polimerowe, posiadające w swej strukturze chemicznej wiązania nienasycone, pod wpływem działania ozonu ulegają usztywnieniu i uszkodzeniom mechanicznym. Także inne zanieczyszczenia powietrza w środowisku przemysłowym, jak tlenki siarki, węglowodory, tlenki azotu i cząstki stałe, takie jak piasek, kurz, brud i sadza mogą powodować podobne efekty. Niektóre z nich mogą reagować bezpośrednio z materiałami organicznymi, a część z nich wywiera poważny wpływ w połączeniu z innymi czynnikami atmosferycznymi (np. z wodą lub światłem). Kwas siarkowy powstaje wtedy, gdy dwutlenek siarki (SO_2) reaguje z wodą na powierzchni materiałów przy udziale promieniowania słonecznego. Konsekwencją są tzw. kwaśne deszcze powstające na skutek zanieczyszczeń generowanych przez nowoczesne społeczeństwa przemysłowe. Gdy reagują z pigmentami, zachodzi szybkie odbarwienie prowadzące do reakcji sieciowania [277] oraz utraty elastyczności [278] spoiwa polimerowego.

Starzenie środowiskowe może przebiegać jako proces naturalny lub przyspieszony. Termin naturalny jest wykorzystywany do opisu ekspozycji zewnętrznej próbek umieszczonych na nieruchomych statywach ustawionych pod stałym kątem w stojakach o niezmienniej orientacji z zachowaniem pełnego dostępu zarówno promieniowania słonecznego, jak i opadów atmosferycznych oraz wiatru. W celu przyspieszenia procesów degradacji podczas badań atmosferycznych można używać soczewek Fresnela i systemów zwierciadeł w celu intensyfikacji promieniowania słonecznego. Dodatkowy skutek dają ruchome panele „podążające” za Słońcem. Stosuje się także dodatkowe rozpylanie wody. Nie da się jednak zmienić cykli dobowych ani wymusić sezonowych zmian temperatury. Opis takiego urządzenia i wytyczne dotyczące jego stosowania są określone w normach ISO 877 [279], ASTM G90 [280] i ASTM D4364 [281]. Wysoką intensywność promieniowania słonecznego osiąga się, wykonując układ odbijający i skupiający promienie słoneczne z 10. płaskich lusterek skierowanych na jeden obszar docelowy. Dodatkowa dmuchawa powietrza o regulowanej sile chłodzi całą powierzchnię pomiarową, tak że temperatura próbek nie wzrasta powyżej 15°C w stosunku do otoczenia. Badanie próbek przekraczających 13 mm grubości nie jest zalecane, ponieważ nie da się zapewnić efektywnego chłodzenia podczas ekspozycji. Spryskiwanie przy użyciu dejonizowanej wody służy do stymulacji badań degradacji dla regionów subtropikalnych i umiarkowanych. Testy starzeniowe są z konieczności krótsze niż rzeczywisty czas użytkowania uszczelniaaczy. Degradacja polimerów nie jest liniową funkcją czasu ekspozycji ani pochłoniętej dawki promieniowania. Badania prowadzone w znacznie krótszym czasie nie dają podstaw do precyzyjnego określenia rzeczywistego czasu przydatności do użytkowania. Tym bardziej jest to złożone, że naturalnych czynników mających swój istotny udział w procesach degradacji jest wiele i wkład ten jest różny dla poszczególnych polimerów [282]. Dla materiałów wystawionych na starzenie w tym samym czasie obserwuje się często istotne różnice w zależności od lokalizacji

i klimatu miejsca ekspozycji. Procedury plenerowych ekspozycji mas uszczelniających opisano w normie ASTM C1589 [283] oraz w kilku publikacjach dotyczących uszczelniaczy [284], [285]. Ogólne procedury ekspozycji materiałów i parametry zmiennych środowiskowych są opisane w normach ASTM i ISO [286÷289]. Najczęściej stosowaną metodą jest bezpośrednie działanie naturalnych czynników środowiska Pośrednia ekspozycja, gdzie próbki są wystawione na działanie promieniowania słonecznego przez szkło, służy do badania uszczelniaczy do zastosowań specjalnych [290]. Badania tego typu przeprowadza się np. dla strukturalnych uszczelniaczy silikonowych, tj. materiałów o działaniu kleju i uszczelniacza używanego do łączenia tafli szkła. Celem takich badań jest określenie wpływu rozproszonego w materiale światła słonecznego na adhezję uszczelniacza [291]. Absorpcja składowej UV przez szkło zwiększa się ze zmniejszeniem długości fali. Szkło odcina składowe o $\lambda < 310$ nm. Transmisja jest odwrotnie proporcjonalna do jego grubości i zawartości żelaza i siarki. W badaniu transmitancji szyb stwierdzono, że przepuszczalność szkła dla światła powyżej 310 nm była zmniejszona o 30÷60% [292]. Dla promieniowania o fali dłuższej niż 370 nm światło jest transmitowane bez przeszkód, z wyjątkiem małej części odbijanej przez szyby. Ocena wytrzymałości uszczelniaczy powinna uwzględniać naprężenia mechaniczne związane z różną rozszerzalnością termiczną spajanych materiałów [293÷295]. Wykazano, że pogorszenie przyczepności wzrasta, gdy materiał poddany był cyklicznym działaniu naprężeń w połączeniu z ekspozycją na środowisko, w porównaniu z ekspozycją bez obciążeń mechanicznych [296÷298]. Można umieszczać próbki w holderach zbudowanych z materiałów skrajnie różniących się rozszerzalnością cieplną. W tym celu wykorzystywano rozszerzalność drewna i glinu, stali i aluminium lub rury z PVC wypełnione wody oraz stalowe ramy. Wykazano, że obraz uszkodzeń, które występują w praktyce dla różnych typów polimerowych mas uszczelniających starzonych na stabilnym termicznie podłożu, nie był adekwatny do obserwacji w realnych budowlach [299]. Oryginalne konstrukcje holderów wymuszających cykliczne odkształcenia próbek zostały opisane przez Enomoto [219].

W Stanach Zjednoczonych zagadnieniem precyzyjnych pomiarów temperatury oraz natężenia promieniowania zajmuje się Narodowy Instytut Standardów i Technologii (NIST). Pomiary temperatury wynikające także z naświetlania próbek wykonuje się przy użyciu specjalnie izolowanych termometrów panelowych (black-panel standard) lub white-panel thermometer, który uwzględnia odbijające właściwości materiałów. Metodyka pomiarów musi być zgodna z wymaganiami normy ISO 4892/1 lub ASTM G151 [301], [302]. Przyrządy pomiarowe promieniowania słonecznego mierzące dodatkowo składową UV opisano w normach ASTM G183 i ISO 9370 [303], [304]. Gdy do przyspieszonego starzenia używa się koncentratorów zwierciadlanych oraz soczewek Fresnela, wiarygodny pomiar prowadzi się za pomocą dwóch przyrządów w oparciu o normę ASTM G90 [280]

Można zastosować badania, które znacznie intensyfikują niektóre warunki środowiskowe [300]. Aby przyspieszyć procesy degradacji, stosuje się urządzenia

laboratoryjne do przyspieszonego starzenia pogodowego tzw. „weatherometry” symulujące niektóre czynniki występujące w warunkach naturalnych, tj. oświetlenie, wilgotność i temperaturę. Opracowano kilka rodzajów laboratoryjnych urządzeń do przyspieszonego starzenia. Mają one tę zaletę, że pozwalają na sterowanie (w różnej konfiguracji) głównymi czynnikami stymulującymi degradację materiałów. Program starzenia opiera się na doborze cyklu zmian i intensywności tych parametrów, co pozwala znacząco przyspieszyć szybkość zachodzących procesów. Jednak podczas prowadzenia takiej przyspieszonej ekspozycji w urządzeniach laboratoryjnych, należy zastanowić się, na ile zastosowane źródła światła oraz inne, sztucznie dobrane warunki badania, będą powielać rzeczywiste zmiany własności spowodowane tymi czynnikami w warunkach naturalnego środowiska. Badania laboratoryjne z pewnością pozwalają w racjonalnie szybkim czasie analizować i porównywać odporność na degradację nowych preparatów lub porównywać wzajemną stabilność uszczelniaczy. Jednak odniesienie tych wyników do starzenia zachodzącego w warunkach naturalnych wymaga krytycznej oceny udziału wszystkich istotnych czynników i określenie ich oddziaływania na materiał uszczelniacza. W testach laboratoryjnych nie uwzględnia się czynników biologicznych oraz naturalnych i przemysłowych zanieczyszczeń powietrza. Jak widać choćby z wyników pomiarów zawartych w tej pracy, mogą one istotnie modyfikować obserwowany obraz zmian.

W działaniu urządzeń do przyspieszonego laboratoryjnego starzenia najważniejszym czynnikiem są źródła promieniowania. Próbuje się używać źródła, które jak najlepiej odtwarzają charakterystykę światła słonecznego lub pewnych jego zakresów mających największy udział w przyspieszaniu procesu degradacji. Drugim czynnikiem jest uzyskanie odpowiedniej mocy źródła. Z tego powodu istotny jest test współczynnika SPD źródła promieniowania. Oznacza to określenie długości fali padającej i przypadającej na nią względną intensywności promieniowania. Chodzi o to, aby proporcja ta była jak najbardziej zbliżona do zależności obserwowanej w naturze dla światła słonecznego. Związek między właściwościami absorpcyjnymi uszczelniacza i SPD źródła światła określa część promieniowania, która dla każdej długości fali zostanie zaabsorbowana przez badany materiał. Długości fal odpowiedzialnych za degradację zależą od SPD źródła promieniowania i często mogą określić mechanizm degradacji [305]. Efekt pochłonięcia odpowiednich zakresów światła zależy od zachodzących pod ich wpływem procesów. Trudno zatem stosować wymiennie i w pełni porównywać względny efekt starzenia uszczelniaczy w weatherometrach wyposażonych w różne źródła promieniowania. Mimo pozornych podobieństw w różnych rodzajach urządzeń laboratoryjnych będziemy obserwować często bardzo odmienne efekty. Także czas trwania ekspozycji wymagany dla każdego z tych trzech typów urządzeń do badania ekspozycji może się różnić dla różnych typów uszczelniaczy [306÷309]. Ekspozycja, gdzie źródłem była lampa ksenonowa, miała miejsce dla urządzenia Weather-Ometer (XENON-WOM), w którym ponadto symulowane były wilgotne warunki klimatyczne. Takie samo źródło wykorzystywało stołowe

urządzenie SUNTEST (Atlas Material Testing Technology LLC, Chicago, Illinois) symulujące suche warunki klimatyczne. Urządzenie UVCON (Atlas Material Testing Technology LLC, Chicago, Illinois) wykorzystuje fluorescencyjne lampy UV (z reguły z zakresu 254÷365 nm) oraz dodatkowo zjawisko kondensacji wilgoci.

W XENON-WOM próbki standardowo poddawano działaniu strumienia wody przez 18 minut po każdym 2 godzinnym okresie ekspozycji. W SUNTEST próbki wystawiono na działanie tylko promieniowania. W obu urządzeniach, z użyciem lamp ksenonowych, natężenie oświetlenia wynosiło 0,35 W/(m² nm) przy 340 nm. Temperatura powierzchni próbek wynosiła 63°C.

W weatherometrze UVCON stosowane są lampy fluorescencyjne UVA-340, przeważnie w cyklu 8 h światła w temperaturze 60°C, a następnie przez 4 godziny (ciemność) i kondensacji wilgoci w temperaturze 50°C. Natężenie promieniowania było oszacowane na 0,7 W/(m² nm) przy 340 nm. Czas efektywnej ekspozycji we wszystkich urządzeniach wynosił z reguły 2000÷2500 h.

Normy ASTM dla uszczelniaczy są opracowywane przez Komitet C24. Ogólne procedury ekspozycji uszczelniaczy laboratoryjnymi metodami przyspieszonego starzenia są oparte o normę ASTM C1442 [310], do której odwołują się wszystkie normy ASTM zawierające testy starzeniowe. Zastosowanie jednego z trzech typów urządzeń laboratoryjnych dozwolone jest z zastrzeżeniem, że nie mogą być one używane zamiennie, ponieważ wyniki badań mogą różnić ze względu na różnice źródeł światła, jak również w warunkach testu [311]. Wybór rodzaj testu starzeniowego jest uzgadniany w drodze porozumienia z uwzględnieniem rodzaju polimerów: dla uszczelniaczy budowlanych (ASTM C1501, C1519) [312], [313], uszczelniaczy elastomerowych, (ASTM C510, C793, C794, C1248) [314÷317], strukturalnych uszczelniaczy silikonowych (ASTM C1184) [318], wstępnie sieciowanych uszczelniaczy elastomerowych (ASTM C1518, C1523) [319], [320], uszczelniaczy stosowanych jako izolacja zewnętrzna i systemy wykończeniowe (ASTM C1382) [321], uszczelniaczy lateksowych (ASTM C732, C734) [322], [323] oraz uszczelniaczy sieciowanych poprzez uwalnianie rozpuszczalnika (ASTM C1257) [324].

Niezależnie od polimeru największe zażółcenie materiału obserwuje się dla próbek badanych w UVCON czyli ekspozycji na specyficzne światło lamp fluorescencyjnych z zakresu UV. Bardziej intensywne zażółcenie można uzyskać dla większej mocy dawki oraz krótszej długości fali promieniowania. Efekt można wyjaśnić różnicą właściwości spektralnych emisji między fluorescencją lampy UV-340 i lampy ksenonowej (światłówki mają niedobór fal UV dłuższych niż 350 nm, jak również promieniowania z zakresu widzialnego). Jest dobrze wiadomo, że długość fali UV i krótkie fale promieniowania widzialnego (zakres niebieski) mogą rozkładać (fotowybelać) żółte produkty fotolizy. Różnice w stopniu zażółcenia według trzech rodzajów ekspozycji są zróżnicowane i silnie zależą od rodzaju uszczelniacza. Szczególnie interesujący jest fakt, że dwa testy

dla lamp ksenonowych dawały różne stopnie zażółcenia dla termoplastycznego Kraton™ (Kraton Polimery, Houston, Texas), dwóch poliuretanów (P1, P2) oraz polisulfidu (PS). Dla wszystkich tych polimerów, powstawało silniejsze zażółcenie w XENON-WOM niż SUNTEST. Różnica była największa w przypadku polisulfidu, tj. polimeru najbardziej wrażliwego na działanie wilgoci. Obecność wilgoci w czasie ekspozycji w XENON-WOM, które mają znaczący wpływ na stabilność tych uszczelnaczy. Badania w tym aparacie wykazują znacznie mniejszą stabilność uszczelnacza polisulfidowego niż SBS Kraton i poliuretan P2. Testy przeprowadzone w SUNTEST (brak wilgoci) pokazują materiał polisulfidowy jako zdecydowanie bardziej stabilny. Degradacja akrylowych mas uszczelniających pokazała różnice w morfologii białej powierzchni uszczelnacza narażonej na 2000 h ekspozycję prowadzoną w trzech typach urządzeń laboratoryjnych. UVCON powodował znaczną erozję powierzchni i efekt „topnienia” materiału na krawędziach oraz sztywnienie warstw powierzchniowych. Jest to działanie nie obserwowane podczas ekspozycji w warunkach naturalnych. Próbowano wyjaśnić to stwierdzeniem, że temperatura próbki polimeru akrylowego była wyższa. Dokładne pomiary przy użyciu czujników panelowych (white-panel thermometer) nie wykazały jednak istotnych różnic temperatury na powierzchni próbek.

Normy ASTM określają szczególny czas ekspozycji dla danego typu uszczelnacza. Minimalne czasy ekspozycji w metodach laboratoryjnego starzenia mieszczą się w zakresie od 100 do 5000 h. Można ustalić czas przyspieszonych badań laboratoryjnych tak, aby nasilenie zmian dla próbki odpowiadało efektom 4-letniej ekspozycji zewnętrznej na Florydzie. Czas badań w laboratorium proporcjonalnie wydłużamy, aż ekspozycja odpowiadać będzie prawdopodobnym efektom starzenia naturalnego po 20. latach. Przyjmując współczynnik przyspieszenia 5 dla konkretnego uszczelnacza, byłby to czas wymagany dla ekspozycji materiału, aby uzyskać znaczące zmiany właściwości.

Opracowano zalecenia techniczne [326] dotyczące wytrzymałości uszczelnaczy budowlanych RILEM TC139-DBS (RTR). Zalecenia opisują laboratoryjną procedurę do oceny wpływu mechanicznych odkształceń na trwałość aplikacji na elewacji budynku. W praktyce aplikacji mas uszczelniających towarzyszy ruch związany z różną rozszerzalnością termiczną spajanych materiałów, ich odkształceniami pod np. naporem wiatru lub innych czynników [326]. Do ich pełnej oceny rozszerzono zakres badań i testów na wszelkie uszkodzenia wywołane tymi czynnikami w oparciu o rozszerzone normy ASTM C1519 lub ISO/DIS11600 [327]. Starzenie w sztucznie wytworzonych warunkach laboratoryjnych nie jest przeznaczone do symulowania specyficznych czynników środowiskowych, takich jak zanieczyszczenia powietrza, infekcji mikrobiologicznej lub narażenia na działanie słonej wody itp. Okazuje się jednak, że efekty przyspieszonego starzenia w laboratorium całkiem dobrze odzwierciedlają procesy zachodzące w naturze, ale w klimacie umiarkowanym. Założenia RTR RILEM zostały pozytywnie zweryfikowane podczas programu badawczego przeprowadzonego przez

Oxford Brookes University [328] oraz przez Tokyo Institute of Technology w Jokohamie [329], [330]. Oba projekty obejmowały badania dla różnych rodzajów uszczelnaczy. Zweryfikowano także wpływ szeregu czynników na procesy degradacji.

Przy porównywaniu laboratoryjnych metod przyspieszonego starzenia można zweryfikować rezultaty otrzymane w zdecydowanie szybszy sposób w porównaniu z efektami starzenia naturalnego. Odpowiednie przyspieszone badania laboratoryjne mają potencjał dostarczania informacji pozwalających porównywać względną odporność nowych uszczelnaczy na podstawowe czynniki powodujące ich starzenie. Badania takie odgrywają ważną rolę w rozwoju technologii uszczelniania, co znakomicie poprawiło odporność komercyjnie dostępnych preparatów na warunki pogodowe. Laboratoryjne symulacje i testy nie mogą jednak ostatecznie zastąpić naturalnej ekspozycji. Wynika to zapewne z wzajemnej intensywności naśladowanych czynników, co może zmieniać sumaryczny obraz obserwowanych procesów zachodzących podczas degradacji. Ponadto nie wszystkie czynniki mające istotną rolę w procesach degradacji w warunkach naturalnych można symulować w laboratorium. Dlatego przed wyciągnięciem ostatecznych wniosków dotyczących trwałości produktu w określonych warunkach zewnętrznych, konieczne jest potwierdzenie wyników badań podczas przeprowadzania testów ekspozycji w rozsądnym przedziale czasu w warunkach naturalnych. Dwie podstawowe kwestie muszą być rozpatrywane przy wyborze testów w laboratorium, tj. korelacja klimatyczna i współczynnik przyspieszenia.

Korelacja zależy od racjonalnie reprezentowanych czynników atmosferycznych, obecnych w środowisku naturalnym. Wszelkie testy przyspieszonego starzenia, czy są one oparte na sztucznym lub naturalnym źródle światła, mogą tylko w przybliżeniu próbować naśladować warunki ekspozycji. Jest z natury niemożliwe uzyskanie intensyfikacji i dokładnej symulacji krytycznych czynników, pogodowych oraz ich skutków. Spowodowałoby to konieczność symulacji czynników, które podlegają wielu zmianom. Ze względu na synergiczne działanie czynników atmosferycznych i skomplikowany charakter procesów starzenia przyspieszenie przez intensyfikację z reguły tylko jednego czynnika może zakłócić ranking stabilności materiałów i ich zachowania w warunkach naturalnych. Gdy waga czynników pogodowych jest zmienia, także równowaga relacji pomiędzy różnymi reakcjami może ulec zakłóceniu. Bliższa symulacja naturalnej równowagi wszystkich ważnych czynników atmosferycznych podczas laboratoryjnego testu wymagałaby wzajemnego powiązania dużej ilości parametrów, często trudnych do jednoznacznej symulacji w warunkach laboratorium.

Idealne wyniki uzyskane podczas przyspieszonych badań laboratoryjnych powinny spełniać wszystkie kryteria korelacji z wynikami z naturalnych ekspozycji plenerowych [330]. Stopień korelacji między dwoma rodzajami testów, które w zależności od właściwości materiału mierzą go jako kryterium degradacji. Słaba korelacja uzyskanych wyników może być przypisana

nieodpowiedniej symulacji rozkładu widmowego mocy źródła SPD. Jednak używając odpowiednio filtrowane źródło w postaci lampy ksenonowej z podwójnym filtrem ze szkła borowego (obcina UV dla $\lambda < 310$) oraz filtrem wodnym (wycina promieniowanie IR), brak korelacji może zależeć od innych czynników, które nie są odpowiednio symulowane. Takie źródło świetlnie odtwarza charakterystykę widmową światła słonecznego, pod warunkiem odpowiedniej jego intensywności. Podstawowa przyczyna zaburzeń korelacji to: nadmierne natężenie poziomu światła, brak okresów ciemnych, nadmierny wzrost temperatury próbek, poziom wilgotności oraz stosunek cykli moko/sucho. Znacznie wyższa intensywność światła w konkretnym przypadku niektórych polimerów może zmienić pierwotny mechanizm degradacji oraz spowodować zmiany we względnej stabilności uszczelniaczy. Dla niektórych materiałów obserwuje się bowiem większą wrażliwość na wzrost ilości promieniowania. Dłuższe okresy działania światła, bez uwzględnienia okresów ciemnych może wykluczyć korelację z ekspozycją w warunkach naturalnych, ponieważ eliminuje krytyczne reakcje ciemne. Wzrosty temperatury, które są rażąco wysokie w stosunku do spotykanych w naturalnej ekspozycji, mogą także zmienić podstawowy mechanizm degradacji i stabilności uszczelniaczy. Również duża częstotliwość szybkich zmian temperatury może powodować pękanie powierzchni materiału lub inne rodzaje degradacji nie obserwowane w ekspozycjach środowiskowych. Wilgotność w połączeniu z innymi czynnikami środowiskowymi, jest bardzo ważnym czynnikiem wpływającym na szybkość degradacji wielu uszczelniaczy. Dlatego obserwuje się istotne różnice w skutkach ekspozycji w zależności od dominującego mechanizmu degradacji, jeśli jest on związany z obecnością wody.

Podstawą oceny parametrów stacji naturalnego starzenia dla danych warunków geograficznych są wartości średnie z kilku lat ekspozycji. Obserwowana sezonowa zmienność warunków klimatycznych w danym miejscu geograficznym jest faktem powodującym, że analiza wyników krótkotrwałego (np. rocznego) okresu degradacji może dawać trudne do porównania efekty. W testach trwających jeden rok istotne jest, w jakim okresie zostają one rozpoczęte. Jeśli próbki początkowo narażone są na silne promieniowanie w suchym słonecznym okresie lub okres wilgotnej pogody przy silnym zachmurzeniu, to uzyskane w efekcie końcowe wyniki badań mogą być różne, choć wartości średnioroczne klimatu będą stałe. Niektóre badania potwierdziły dobrą korelację pomiędzy wynikami testów laboratoryjnych i naturalnych, przynajmniej w odniesieniu do wydajności niektórych procesów. W badaniu przeprowadzonym przez Fiodora i Brennana dla aparatów typu XENON-WOM i UVCON badania laboratoryjne powielały główne właściwości degradacyjne powierzchni materiałów uszczelniających [331]. Był to ten sam obraz pęknięć powierzchni, rodzaj wżerów i zmian koloru dla wielu różnych rodzajów materiałów uszczelniających, jaki można zaobserwować podczas ich ekspozycji na południu Florydy. Z kolei Buk i Beasley wykazali znamienne korelację dla podobnych zmian dla uszczelnacza poliuretanowego, polisulfidowego i silikonowego eksponowanych w ciągu roku w klimacie

umiarkowanym Anglii i 8 tygodni w urządzeniu UVCON [332÷334]. Do podobnych wniosków doszli także inni autorzy, porównując wyniki po ekspozycji laboratoryjnej oraz w warunkach Florydy i Arizony [329], [330]. Znakomita większość autorów wskazywała na podobieństwo efektów degradacji dla warunków Florydy i XENON-WOM oraz odmiennosć dla Arizony i pozostałych aparatów. Szczególnie UVCON dawał w wielu przypadkach całkowicie odmienny efekt, niespotykany w warunkach naturalnych.

Uszkodzenia mechaniczne powierzchni starzonych materiałów są jednymi z najszybciej zauważalnych efektów degradacji [335÷337]. Ten fakt uwzględnia m.in. norma ISO 11600 [327]. Proces starzenia wszystkich materiałów polimerowych „przepływa” z napromieniowanej powierzchni do wnętrza materiału. W przekroju materiału obserwuje się szereg wyraźnie rozdzielonych warstw. Zmiany powierzchniowe mogą mieć formę przebarwień spękania, zarysowania, kredowanie (wybielanie), utraty połysku i erozji powierzchni. Ocena z reguły opiera się właśnie na wyglądzie zmian powierzchni. Według różnych standardów, degradowane uszczelniacze badane są według szerokiego spektrum zmian właściwości [322÷324]. Różne parametry mechaniczne mogą być podstawą norm dotyczących badań degradacji polimerowych mas uszczelniających (ASTM C1518, C1523) [319], [320]. Mogą to być na przykład zmiany przyczepności oraz odporność na rozciąganie w odniesieniu do strukturalnych uszczelnaczy silikonowych (ASTM C1184, C1382) [318], [321]. Moduł sprężystości jest jednym z najczęściej badanych parametrów w relacji do starzenia uszczelnaczy. W większości przypadków moduł ten wzrasta wraz z wiekiem materiału. Techniki takie, jak różnicowa analiza termiczna (DTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termogravimetria (TG) oraz mechaniczna analiza termodynamiczna (DMTA) [338÷341], zostały wykorzystane do analizy procesów szybkości degradacji uszczelnaczy. Również metody spektroskopowe umożliwiają sprawne monitorowanie degradacji materiału na poziomie molekularnym. Spektroskopia w podczerwieni (IR), rentgenowska oraz fotoelektronowa (XPS) są najpowszechniej stosowanymi technikami do badania zmian wywołanych chemicznym starzeniem uszczelnaczy [342÷344]. Spektroskopia fotoakustyczna w podczerwieni (PAS) jest techniką z wyboru do określenia zmian chemicznych w materiałach uszczelniających dla powierzchni o dużej chropowatości. Podobne zastosowanie znalazły techniki DRIFT i IS oparte o integrację światła rozproszonego przez powierzchnię.

Prognozowany czas użytkowania uszczelniacza jest zdefiniowany jako czas pomiędzy jego aplikacją a zaistnieniem awarii. Przewidywanie czasu użytkowania poprzez ekstrapolację danych uzyskanych w warunkach przyspieszonych badań laboratoryjnych nie jest prostą procedurą i stanowi nadal główny problem, który dotąd pozostał nierozwiązany. W chwili obecnej nie ma modelu matematycznego lub wiarygodnej techniki przewidywania długoterminowych wyników symulujących trwałość mas uszczelniających (lub jakiegokolwiek innego materiału polimerowego) na podstawie badań krótkoterminowych (przyspieszonych)

[219], [300]. Jest to podstawowy wymóg dla przyspieszenia, cyklu rozwoju nowych produktów. Jedną z nich jest uzyskanie „czynnika przyspieszenia”, czyli zależności pomiędzy czasem ekspozycji w przyspieszonym teście laboratoryjnym i warunkami atmosferycznymi podczas wczesnych etapów starzenia. Za pomocą czułych metod analitycznych, określenia współczynnika przyspieszenia na podstawie zmian własności fizycznych i chemicznych, wymagałoby niepraktycznie długiego czasu ekspozycji naturalnej. Szczególnie dotyczy to uszczelnień, które mają dużą odporność na starzenie atmosferyczne. Potrzeba także bardzo czułych technik analitycznych do wykrywania zmian chemicznych podczas wczesnych etapów starzenia [345], [346]. Sposób ten oparty jest o kilka założeń i wymaga, aby profil zmian własności był podobny dla obu rodzajów ekspozycji. Simms [346] opracował metodę dopasowania krzywej do określenia „współczynnika przyspieszenia” (ASF), który uwzględnia zmiany w relacji między przyspieszoną i naturalną ekspozycją. Współczynniki przyspieszenia muszą być określone dla każdego typu i składu masy uszczelniającej. W związku z tym nie można ustalić uniwersalnego „czynnika przyspieszenia” ważnego dla wszystkich uszczelniaczy lub nawet klas materiału. Jest on oparty o pomiary zmian własności w funkcji ekspozycji wynikających z obu rodzajów testów. To także zależy od dobrych zależności liniowych w okresie mierzonym lub znalezieniu matematycznego wyrażenia, które daje liniową zależność między zmianami degradacyjnymi i czynnikami narażenia. Było wiele prób empirycznego podejścia do przewidywania czasu użytkowania polimerów [347]. Jedną z metod polega na poddaniu materiałów przyspieszonym testom w urządzeniach laboratoryjnych jednocześnie z kilkoma materiałami kontrolnymi, o podobnym składzie i budowie, jako materiału do badań. Wymaga ona założeń, że wszystkie badane materiały mają takie same przyczyny degradacji jak ekspozycja naturalna. Ponadto, korelacja ekspozycji do stabilności uszczelniaczy powinna być bardzo duża. Karpati wykazał, że cykliczny ruch uszczelniaczy podczas starzenia jest najważniejszym czynnikiem wpływającym na wydajność tego procesu. Modelowym materiałem był uszczelniacz polisulfidowy badany przy różnych cyklach zmian i różnych amplitudach [348], [349]. Ekstrapolacja z najlepszych dopasowania dla ruchów $\pm 19\%$ wykazały, że można osiągnąć wyniki zgodne z wynikami otrzymanymi dla mas uszczelniających poddanych długotrwałej ekspozycji zewnętrznej, powyżej 20 lat. Lacasse [350] przeprowadził podobne badania dla dwóch handlowo dostępnych poliuretanowych uszczelniaczy. Opracowano normę ASTM G 172 [351], która opisuje metodologię do prognozowania żywotności na podstawie wykorzystania modeli zmiennych naprężeń. Zaletą badań laboratoryjnych jest ich zdolności do często wielokrotnego przyspieszenia procesów starzenia w warunkach kontrolowanych oraz ściśle powtarzalnych. Badania te są szczególnie ważne w przypadku porównania oraz opracowania nowych formuł polimerowych mas uszczelniających. Istotny jest wtedy nie sam efekt starzenia, a jego względna intensywność w stosunku do wzorca. Testy laboratoryjne nadają się głównie do przeprowadzenia badania próbek technikami analizy chemicznej, których nie daje się zastosować do testów starzenia w warunkach naturalnych. Chodzi

o metody w których przekładają zanieczyszczenia powierzchni mające miejsce w środowisku, jak np. ATR/FTIR czy EDX. Ze względu na złożony charakter procesu starzenia konieczna jest odpowiednia korelacja parametrów fizycznych, tak aby zachodzące pod ich wpływem procesy chemiczne odzwierciedlały możliwie wiernie przemiany zachodzące w starzonych materiałach w środowisku naturalnym. Wymagane warunki mogą być zrealizowane, gdy saldo czynników atmosferycznych w środowisku jest w stanie poprawnie symulować intensywność poszczególnych czynników naturalnych, która nie może być zbyt duża (np. zbyt intensywne źródło światła). Główne czynniki naturalne, to jest symulowane promieniowanie słoneczne, ciepło i wilgoć, tj. każdy strumień wody, skraplanie lub zanurzanie, znajdują się w podstawowej konstrukcji większości urządzeń laboratoryjnego starzenia. Intensyfikacja jednego czynnika degradacji, na który zwykle narażony jest uszczelniacz, może zniekształcić wyniki. Przyspieszenie szybkości degradacji (intensyfikacja czynników) więcej niż dziesięciokrotnie może zniekształcić wyniki pod względem późniejszej odporności na naturalne warunki atmosferyczne produktów uszczelniających. Współczynnik przyspieszenia jest stosunkiem czasu ekspozycji w bezpośrednim badaniu w warunkach naturalnych (dla określonego klimatu) do czasu ekspozycji w przyspieszonych testach laboratoryjnych. Warunkiem jest, że taki test musi powodować równoważną degradację i zmienia się w zależności od rodzaju polimeru bazowego danego uszczelniacza. W związku z tym nie jest możliwe ustalenie uniwersalnego współczynnika przyspieszenia, który odnosi się do wszystkich uszczelniaczy, lub nawet do materiału konkretnego polimeru. Z tego powodu nie istnieje żaden bezpośredni sposób przewidywania obiektywnego czasu użytkowania w danych warunkach na podstawie wyników przyspieszonych badań laboratoryjnych. Techniki przewidywania żywotności uszczelniaczy są nadal w fazie rozwoju.

Uszczelniacz poliuretanowy (P1) był traktowany w prezentowanych badaniach jako materiał „modelowy”. Wykazuje on odmienne zachowanie w zależności od warunków starzenia i tworzy charakterystyczny obraz zmian na powierzchni o podobnej topografii i intensywności dla środowiska naturalnego, tj. Florydy, Arizony oraz dla urządzenia XENON-WOM. We wszystkich ww. środowiskach obserwujemy w wyniku starzenia tworzenie na powierzchni materiału długich i dość głębokich pęknięć (craków). Nie są one nazbyt liczne, ale wyraźne. Całkiem odmienną strukturę powierzchni rejestrujemy dla warunków SUNSET oraz UVCON. W przypadku starzenia w aparacie SUNSET obserwowano jedynie nieliczne mikropęknięcia powierzchni. Efekt ten był znacznie mniej intensywny niż w pierwszych trzech przypadkach. Z kolei dla warunków panujących w UVCON powierzchnia miała całkiem odmienną strukturę, przypominająca gąbkę, a dodatkowo uległa zażółceniu. Zmiany topografii i morfologii powierzchni są widoczne także przy obserwacji powierzchni badanych próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zmiany te widoczne są zarówno wtedy, gdy obserwuje się powierzchnię rzeczywistą poddaną działaniu czynników środowiskowych, jak również, gdy badana jest powierzchnia materiału

w przekroju prostopadłym do powierzchni próbki. Wyraźnie widoczna jest wówczas struktura zdegradowanej warstwy wierzchniej materiału – czasem o dość złożonej fakturze. W zależności od czynników środowiskowych, jej grubość zmienia się w granicach od około 120 μm do około 327 μm . Badania pokazują silną zależność w relacji grubości i struktury. Potwierdza tę obserwację analiza mikrofotografii SEM w przekroju, gdzie widoczna jest wyraźna strefa przypowierzchniowa warstwy wierzchniej o zbitej strukturze. Pod tą strefą widoczny jest obszar pęcherzy (luźnego „upakowania” materiału). Mógł on powstać w wyniku migracji związków lotnych, do powierzchni rzeczywistej. Związki te mogły powstawać z rozkładu składników dodatkowych obecnych w tworzywie polimerowym lub bezpośrednio w wyniku reakcji fotooksydacyjnych zachodzących w matrycy polimerowej. Inną przyczyną powstawania tej strefy może być zmiana właściwości mechanicznych materiału (elastyczności, sprężystości) i tym samym oddzielenie się warstwy wierzchniej od rdzenia na skutek różnic w przenoszeniu naprężeń mechanicznych i termicznych. Jest możliwe, że omawiana warstwa powstaje w wyniku jednoczesnego działania kilku wymienionych czynników [352÷356]. Zupełnie odmienny obraz zmian obserwujemy dla próbek starzonych w urządzeniu SUNSET. Pod ok. 1 μm warstwą powierzchniową materiał jest praktycznie nienaruszony. To dość zaskakujący efekt w porównaniu z materiałami starzonymi w pozostałych warunkach [357].

W przypadku drugiego uszczelnacza poliuretanowego P2 ekspozycja na Florydzie, w Arizonie i XENON-WOM również daje podobne efekty. Jednak tym razem nie obserwujemy jakiś wyraźnych zmian topografii powierzchni. Co ciekawe, także starzenie w UVCON nie powoduje istotnych zmian w tym zakresie. Obserwujemy jednak znów żółknięcie powierzchni, czego nie obserwuje się dla warunków naturalnych, nawet po trwającej 8 lat ekspozycji. Zupełnie odmienną sytuację mamy natomiast dla aparatu SUNSET. Rejestrujemy wyraźne mikropęknięcia powierzchni. Także badania przy użyciu mikroskopu SEM pokazują, że masa poliuretanowa P2 zachowuje się całkiem odmiennie podczas starzenia w identycznych warunkach jak P1.

Mechanizm degradacji poliuretanów jest oparty na zaproponowanym w latach 40' przez Bollanda i Gee [358, 359] mechanizmie termicznej degradacji gumy. Zaproponowane wówczas procesy okazały się uniwersalne dla wielu polimerów. Przez lata rozwijano próby szczegółowej interpretacji obserwowanych zjawisk. Mechanizmy zaproponowane przez CS. Schollenbergera [360, 361] i OG. Nevskiego [362] okazały się dobrze opisywać skutki degradacji obserwowane dla struktur zawierających pierścienie aromatyczne, szczególnie gdy prekursorem był MDI. Prace Urlicha [363] przedstawiające struktury, które miały być powodem przebarwień materiału, niezbyt zgadzały się z wcześniej proponowanym modelem zmian. Przedstawiano różne modele przemian zachodzących podczas degradacji. Przeprowadzone badania spektroskopowe potwierdziły dobrze znany z fotochemii mechanizm Friesa, któremu towarzyszy rozerwanie wiązania C-N oraz rozpad tworzących się hydroksynadtlenków. Ten model

zgadza się z obserwacjami pokazującymi wydajność tworzenia rodników (pomiar EPR) dla fotolizy poliuretanu światłem z zakresu UV (250–450 nm). Zdecydowanie największą wydajność obserwowano w tym przypadku dla światła 330–345 nm. Zaobserwowano, że żółknięcie materiału następuje w pierwszym okresie działania promieniowania UV i dalsze naświetlanie z reguły nie powoduje nasilania takich zmian. Dalsza ekspozycja poliuretanów na promieniowanie UV (320 nm) powoduje ponad 10-krotny wzrost emisji fluorescencji (420–490 nm). Dla poliuretanów alifatycznych nie obserwuje się tego efektu. Ma to zapewne związek z rezonansową konwersją energii. Degradacja warstwy powierzchniowej zachodzi ponad 25 razy szybciej. Co ciekawe, efekt ten jest znacznie szybszy dla lamp fluorescencyjnych niż lamp łukowych (UVB) [364]. Wskazywano, że efekt żółknięcia spowodowany może być sprzęganiem wiązań wielokrotnych z pierścieniem aromatycznym (m.in. tworzenie form enolowych). Tłumaczy to brak zmian zabarwienia w przypadku poliuretanów alifatycznych tworzonych z HDI, bo nie tworzą się stosowne chromofory [365, 366]. Zwrócono także uwagę, że decydującą rolę w procesie fotodegradacji odgrywa proces Norrish'a typu I, co potwierdzają wyniki uzyskane z pomiarów FTIR. Obserwuje się wtedy intensywne formowanie grup karbonylowych, karboksylowych, hydroksylowych oraz aldehydowych.

Zadziwiający jest wspomniany wcześniej całkowity brak wytwarzania strefy degradacyjnych zmian powierzchniowych w przypadku aparatu SUNTEST. Jedyne widoczne efekty to sporadyczne pęknięcia na powierzchni. Porównując przekroje materiału, nie obserwujemy żadnego podobieństwa do starzenia w warunkach Arizony, tak jak odnotowano to poprzednio dla obserwacji tylko samej warstwy powierzchniowej. Jak wynika z powyższej obserwacji, wykorzystanie w ocenie zmian zachodzących w wyniku degradacji jedynie fragmentarycznych wyników (np. tylko analizy obrazu powierzchni) może czasem prowadzić do całkowicie fałszywych wniosków.

Dużą rolę przypisuje się czynnikom strukturalnym. Stwierdzono, że polimery o dużym udziale struktur krystalicznych znacznie oporniej ulegają procesom degradacji [367]. Na stopień krystaliczności poliuretanów wpływ mają zarówno dodatki, jak i same warunki polimeryzacji (np. czas zestalania, temperatura, szybkość odparowania rozpuszczalników). Także dla pozostałych mas uszczelniających starzonych w warunkach naturalnych i przyspieszonych, obserwowano znaczące różnice w wyglądzie powierzchni. Pozwala to na wychwycenie podobieństw obrazów starzenia i korelację z dominującym czynnikiem odpowiedzialnym za te efekty w danych warunkach.

Widma wyjściowe FTIR obu poliuretanów są podobne, jednak obraz zmian obserwowany na widmach różnicowych jest całkiem odmienny. Dla wszystkich próbek P1 i P2 obserwowano wzrost pasm 2926 i 2860 cm^{-1} związanych z drganiami grupy CH_2 . Szczególnie wyraźne było to dla próbki P1 poddanej starzeniu na Florydzie oraz XENON-WOM. Pozostałe pasma zmieniały się w sposób dość przypadkowy. Znaczący wpływ na te wyniki miał zapewne stan zdegradowanej

powierzchni. Zanik drgań C=O w zakresie $1720\div1716\text{ cm}^{-1}$ oraz powstanie pasma OH, tj. $1361\div1327\text{ cm}^{-1}$, to zapewne efekt hydrolizy. Jest on najbardziej widoczny dla próbki z Florydy, a najmniej dla Arizony, czego można było się spodziewać, zważywszy na różnicę wilgotności. Nie obserwuje się wyraźnych pasm w zakresie $3650\div3400\text{ cm}^{-1}$, co może być związane z występowaniem silnych wiązań wodorowych. Zanik drgań grupy C-O w zakresie $1102\div1086\text{ cm}^{-1}$ może być związany z procesem transaminacji i jest widoczny szczególnie dla próbki z Florydy, a najmniej dla Arizony. Zanik drgań N-H około 712 cm^{-1} może być wynikiem zmian zachodzących zgodnie ze schematem Schollenbergera i jest najbardziej intensywny dla próbek z Florydy i UVCON. Powstanie drgań NH_2 , tj. pasm $613\div610$ oraz $\sim593\text{ cm}^{-1}$, widocznych zwłaszcza na widmach próbek z Arizony. Może to wskazywać na występowanie reakcji, odpowiedzialnej za utratę własności mechanicznych przez poliuretany alifatyczne lub aromatyczne. Pozostałe pasma zmieniają się dość przypadkowo, co może być związane ze stanem zdegradowanej powierzchni próbek, na której często występują pęknięcia lub dochodzi do zmiany barwy materiału. Dla wszystkich próbek zarejestrowano pasma w około 875 cm^{-1} , które prawdopodobnie można przypisać ugrupowaniu C-O-C. Co ciekawe, pasma te są najsilniejsze na widmach próbek pochodzących z SUNTEST-u oraz z Arizony i Florydy, zaś najsłabsze dla warunków XENON-WOM. Zastosowanie techniki ATR umożliwia w praktyce badanie zmian zachodzących pod wpływem degradacji bezpośrednio na powierzchni próbki. Przyczyny takich obserwacji opisano wcześniej. Ponadto osadzanie się w warunkach naturalnych warstwy krzemionki i pyłu, jak również efekt kredowania, obserwowany dla procesów starzenia w komorach klimatycznych, poważnie ogranicza użyteczność tej metody, jeśli na powierzchni powstanie taka warstwa. Tym bardziej że faktura zdegradowanej powierzchni materiału utrudnia jego dobre przyleganie do kryształu. Komplikuje to znacząco uzyskiwanie w pełni powtarzalnych widm ATR/FTIR.

Odmienne przedstawia się sytuacja w przypadku widm zarejestrowanych techniką odbiciową przy użyciu przystawki mikroskopowej. Promieniowanie wnika w tym przypadku na głębokość znacznie większą niż w pomiarach ATR. Uzyskane widmo odbiciowe obejmuje całą strefę zdegradowaną, ale część obserwowanych pasm dotyczy również strefy niezdegradowanego materiału. Utrudnia to czasem jednoznaczną interpretację wyników. To szczególnie ważna uwaga dla przypadków, gdy grubość warstwy zdegradowanej jest bardzo mała. Pomimo powyższych ograniczeń udało się uzyskać szereg ciekawych wyników dotyczących mechanizmów degradacji badanych mas uszczelniających [368÷371]. Dla szeregu degradowanych polimerów badano zmiany zachodzące w funkcji głębokości warstwy przy użyciu mikrotomu lub innych metod pozwalających na kontrolowane usuwanie cienkich warstw materiału. Stosuje się warstwy ścierające badany materiał i rejestruje ich widmo odbiciowe. Innym rozwinięciem metodyki były prace grupy prof. J. Lemaire [245÷254]. Zdegradowaną powierzchnię polimeru poddawali oni działaniu pewnych reaktywnych związków,

jak np. NH_3 , H_2O , NO , NaOH , CH_3COCl , Et_2NMe i analizowali powstające w wyniku reakcji z produktami degradacji chromofory, stosując metodę różnicową IR. Metoda ta jest obecnie szeroko stosowana w badaniach procesu degradacji.

Dla każdej próbki zarejestrowano widma IR materiału z powierzchni przed i po degradacji w różnych warunkach [255÷263]. Nieco odmiennie przedstawia się sytuacja na widmach, które zostały zarejestrowane techniką odbiciową przy użyciu przystawki mikroskopowej μ -Intron/Jasco. Różnica między próbką wyjściową (niepoddaną degradacji) a starzoną w warunkach Arizony jest praktycznie nieznaczna. Może to oznaczać, że w procesie degradacji samo promieniowanie nie odgrywa decydującej roli. Natomiast próbka z Florydy wykazuje znacznie zwiększoną absorpcję w zakresie 1700÷1600; 1550÷1490; 1300÷1200 oraz zanik w zakresie 3500÷3100 oraz 1150÷1050 cm^{-1} . O zmianach degradacyjnych decyduje zatem współdziałanie kilku czynników. Dla starzenia laboratoryjnego znów obserwujemy ogromny wzrost pasm w zakresie 3500÷2800 oraz 1700÷1600; 1550÷1490; 800÷700 cm^{-1} dla starzenia w aparacie XENON-WOM. W przypadku aparatu SUNSET zmiany są niewielkie. Obserwujemy jednak szereg nowych, ostrych pasm dla widma próbki z aparatu UVCON w zakresie 1930÷1900; 1320÷1300; 860÷810 cm^{-1} . Potwierdza to wnioski ze starzenia w warunkach naturalnych. W przypadku tych pomiarów analizowana powierzchnia miała rozmiar około 1÷1,5 mm^2 . Analiza porównawcza powyższych widm pokazuje zasadnicze zmiany starzonego poliuretanu oraz dodatkowo znaczącą różnicę pomiędzy próbką starzoną na Florydzie i w Arizonie. Równie zasadnicze różnice w porównaniu z pozostałymi przypadkami obserwuje się dla próbek starzonych w weatherometrze UVCON. Najważniejszą zmianą na widmie UVCON jest zanik drgań w zakresie 1458 i 685÷718 cm^{-1} charakterystycznych dla grupy N-H oraz ok. 1340 cm^{-1} przypisanych grupie C-H. Jest to zapewne wynik zmian zachodzących zgodnie z prezentowanym wcześniej schematem. W przypadku pozostałych próbek zanik drgań C=O 1733÷1725 cm^{-1} oraz powstanie pasma związanego z grupą OH, tj. 1403÷1391 cm^{-1} , to zapewne efekt hydrolizy. Dla wszystkich próbek, podobnie jak dla poliuretanu P2, zarejestrowano piki, które prawdopodobnie można przypisać ugrupowaniu C-O-C. Dla UVCON jest to zakres ok. 1052 i 820 cm^{-1} oraz dla pozostałych 4 próbek ok. 870 cm^{-1} . Różnica polega na tym, że w tym przypadku najsilniejsze pasmo było zarejestrowane na widnie próbki z SUNTEST i XENON-WOM, a najsłabsze dla Florydy.

Oceniając powyższe wyniki, należy zauważyć, że istotnym składnikiem wszystkich badanych polimerowych mas uszczelniających jest zawartość białego pigmentu. Ma on tendencję do kumulacji w warstwie powierzchniowej, co znacznie utrudnia pomiary techniką ATR. Wyniki nie dają podstaw do jednoznacznej analizy zmierzającej do zrozumienia chemicznych procesów odpowiedzialnych za degradację powierzchni [264÷269].

Próbowano wykorzystać do pomiarów technikę kuli całkującej IS. Metoda ta daje bardzo dobre efekty w pomiarach materiałów silnie rozpraszających, np.

proszków lub powierzchni porowatych. Jest to stosunkowo nowa metoda i brak jeszcze rozleglejszej wiedzy doświadczalnej. W wykonaniu miarodajnych pomiarów przeszkodziły dwie sprawy. Materiał powinien być płaski i na całej powierzchni przylegać idealnie do okienka pomiarowego. Ze względu na skurcz próbek podczas polimeryzacji powierzchnia miała kształt wklęsłej sfery. Druga przyczyna to szczupłość rozmiarów dostępnych próbek, zużytych w części we wcześniejszych pomiarach. Aby wykonać miarodajne pomiary, należy dysponować próbką o powierzchni ok. $2,5 \text{ cm}^2$. Szkoda, bo prawdopodobnie metoda ta pozwoliłaby na ominięcie szeregu problemów powstających przy pomiarach ATR.

Wygląd powierzchni uszczelnacza akrylowego ekspozowanego w warunkach Florydy zdecydowanie różni się od innych próbek tego materiału ze względu na bardzo silną adsorpcję drobin zanieczyszczeń na powierzchni materiału. Nie obserwuje się tego zjawiska w warunkach Arizony, gdzie klimat jest suchy oraz zawiera dużo drobin piasku (warunki pustynne). Wydawałoby się, że właśnie tu powinniśmy obserwować wbijanie drobin piasku w powierzchnię materiału, choćby ze względu na wiejące czasem dość silne wiatry. To, że tak dzieje się w rzeczywistości, potwierdzają pomiary EDX wykazujące zwiększoną zawartość krzemu na powierzchni dla tych próbek. Osadzone na powierzchni ciemne drobinny to nie tylko piasek. Wszystkie próbki ukazują zbliżoną morfologię zmian powierzchni. Żadna z próbek nie wykazuje formowania pęknięć na powierzchni materiału, niezależnie od dominujących parametrów procesu starzenia laboratoryjnego. Najmniejszą efektywność zmian obserwowano dla działania promieniowania (SUNTEST). Zmiany obserwowano natomiast dla próbek starzonych w aparacie UVCON. Dotyczyło to jednak wyłącznie brzegów próbki. Wpływ na to mają zapewne zmiany erozyjne związane z kondensacją i odparowywaniem wody. Jest to spójne ze starzeniem na Florydzie. Obserwacje pokazują, że powierzchnia staje się bardziej twarda w wyniku starzenia pod wpływem działania promieni świetlnych z zakresu UV. Generalnie polimery akrylowe są uważane za materiały o dobrej odporności na działanie czynników atmosferycznych. Od lat stosuje się tynki akrylowe i inne materiały wykończeniowe dla budownictwa. Promieniowanie UV o długości poniżej 300 nm powoduje cięcie łańcuchów wyjściowego polimeru i tworzenie rodników, łatwo ulegających rekombinacji (efekt sieciowania). Powstają także pochodne karboksylowe. Przy obecności tlenu obserwuje się tworzenie nowych grup karbonylowych i hydroksylowych. Widma w podczerwieni potwierdzają udział procesów cyklizacji i tworzenie laktamów [372]. Jeśli proces fotodegradacji przebiega w bardzo wysokich temperaturach, obserwuje się częściową depolimeryzację podobnie jak dla PMMA. Jednym z efektów procesu degradacji jest żółknięcie powierzchni przypisywane tworzeniu pierścieni benzenowych [373]. Z obserwacji wynika, że nawet przy długotrwałej ekspozycji w różnych warunkach starzenia, grubość warstwy ulegającej degradacji nie przekracza $120 \text{ }\mu\text{m}$.

Próbki uszczelnacza poliakrylowego mierzone techniką ATR wykazują jedynie zanik materiału wyjściowego. Zjawisko związane jest z pojawieniem się

na zdegradowanej powierzchni rys i pęknięć pogarszających kontakt powierzchni próbki z płaszczyzną pryzmatu. Pamiętając, że zasięg wiązki analizującej w głąb materiału jest maksymalnie rzędu kilku μm , obserwowany efekt staje się zrozumiały. Wyjątek stanowi próbka starzona w warunkach Arizony. Pasmo około 1000 cm^{-1} odpowiada prawdopodobnie narastaniu drgań grupy C-O-C. Ponadto obserwujemy zanik drgań grupy C=O w paśmie $1729\div 1720\text{ cm}^{-1}$, grupy C-O-C w zakresie $1272\div 1268$ oraz $1121\div 1112\text{ cm}^{-1}$, a także C-O około $1158\div 1155\text{ cm}^{-1}$. Potwierdza to rozpad grup karboksylowych i estrowych. Proces ten zachodzi najbardziej intensywnie w próbce starzonej w Arizonie, a najmniej intensywnie w przypadku próbki z aparatu UVCON. Można zatem wnioskować, że poliakrylan jest przede wszystkim wrażliwy na wysoką temperaturę, a promieniowanie UV tylko wzmacnia proces termodegradacji. Można także zauważyć, że na Florydzie proces ten zachodzi wolniej niż w Arizonie. Prawdopodobnie przyczyną tego są ogromne różnice w wilgotności między tymi regionami. Z kolei pojawienie się drgań CH w zakresie $1359\div 1357\text{ cm}^{-1}$, widocznych na widmach próbek starzonych w aparatach XENON-WOM i SUNTEST, wskazuje na proces sieciowania, z tym że jest on intensywniejszy w przypadku aparatu XENON-WOM. Przypuszczalnie obecność wilgoci wzmacnia oddziaływanie ultrafioletu, który wywołuje sieciowanie materiału. Dla próbek pochodzących z Arizony oraz Florydy można było zauważyć drgania charakterystyczne dla wiązań Si-O-Si oraz Si-O-C w paśmie około $1042\div 1040$ oraz $1005\div 996\text{ cm}^{-1}$, które wynikają z zanieczyszczenia tych próbek krzemionką. Jednak stężenie krzemu na powierzchni próbek z Arizony jest większe niż tych z Florydy. Biorąc pod uwagę zdjęcia próbek, widoczne na nich wgłębienia oraz rysy i pęknięcia, można wnioskować, że dochodzi dodatkowo do zaniku materiału samego polimeru. Byłoby to zgodne z teorią, gdyż według mechanizmu starzenia część niskocząsteczkowych fragmentów powstałych z rozpadu polimeru odparowuje pod wpływem temperatury, zaś niektóre rodniki tworzą zanikające gazowe produkty. Co za tym idzie, na powierzchni uszczelniacza może pojawiać się napelniacz oraz inne substancje dodatkowe. Mogą one zafałszować wyniki przeprowadzonej analizy spektroskopowej. Utrudnieniem są zanieczyszczenia gromadzące się na powierzchni próbek starzonych w warunkach naturalnych (Arizony i Florydy). Mogą to być m.in. ziarna piasku, krystalizująca sól morska, pyłki kwiatów, zarodniki grzybów i pleśni oraz inne naturalne zanieczyszczenia (Floryda).

Degradacja uszczelniacza SBS Kraton daje różny obraz zmian dla próbek degradowanych w warunkach Arizony i Florydy. W pierwszym przypadku mamy wyraźne żółknięcie powierzchni oraz osadzanie drobin zanieczyszczeń. Próbkę starzoną w Arizonie nie wykazują żadnych pęknięć na powierzchni materiału. W warunkach Florydy obserwujemy drobne, regularne zmarszczenie powierzchni, a także niewielkie wgłębienia, jednak bez ewidentnej penetracji zanieczyszczeń. Całkowicie odmienny obraz oraz intensywność zmian możemy zaobserwować dla próbek starzonych w urządzeniu XENON-WOM. W tym przypadku powierzchnia daje efekt „zaschniętego błota” z wyraźnymi szczelinami.

Natomiast próbki starzone w aparatach UVCON wykazują bardzo słabe formowanie zmian na degradowanej powierzchni. Sporadycznie dochodzi do tworzenia mikropęknięć. Są one jednak relatywnie głębokie. Ekspozycja w urządzeniu SUNSET tworzy zupełnie odmienny w porównaniu do pozostałych warunków typ mikropęknięć. Tworzące się mikropęknięcia są liczne, dość płytkie i jakby stopione na krawędziach.

Uszczelniaacz SBS Kraton jest kopolimerem blokowym styren – butadien – styren w czystej postaci, lecz masa uszczelniająca zawiera znaczną ilość dodatków, modyfikujących jej właściwości fizykochemiczne. Stąd mogą wynikać różnice pomiędzy zmianami struktury obserwowanymi w czasie badań a danymi na temat SBS prezentowanymi w literaturze. Poza tym duże znaczenie dla przebiegu procesów degradacji ma fakt, w jakich warunkach zachodziło utwardzenie masy polimerowej i jak wygląda powstała w jego wyniku konfiguracja poszczególnych segmentów polimeru względem siebie. W zależności od tego, które fragmenty, styrenowe czy butadienowe, układają się bliżej powierzchni, to procesy degradacji mogą przebiegać w nieco odmienny sposób. Uszczelniaacz SBS Kraton zachowuje się podobnie jak uszczelniaacz akrylowy. Nie obserwuje się jakiś wyraźnych zmian struktury powierzchni [353]. Pewien wyjątek stanowią próbki z Arizony i XENON-WOM. W obu tych przypadkach obserwujemy niewielki wzrost pasm 2926 i 2860 cm^{-1} związanych z drganiami grupy typu CH_2 . Widmo różnicowe uzyskane dla próbki starzonej w aparacie UVCON jest nieco inne niż pozostałe cztery. W tym przypadku obserwuje się zanik drgań C-H charakterystycznych dla pochodnych benzenu w zakresie ok. 871 , 741 i 696 cm^{-1} . Oprócz tego powstają pasma przypisywane drganiom typu C-O-C w zakresie ok. 1177 ; 1049 i 871 cm^{-1} . Dla pozostałych próbek widoczny jest zanik drgań pierścieni aromatycznych $\sim 1492\text{ cm}^{-1}$, zanik drgań CH_3 w węglowodorach aromatycznych $1462\div 1461\text{ cm}^{-1}$ oraz zanik drgań C-H charakterystycznych dla pochodnych benzenu $697\div 693\text{ cm}^{-1}$. Wskazywałoby to, że w tym przypadku przy powierzchni znajdowały się przede wszystkim segmenty styrenowe i to one ulegały degradacji w wyniku starzenia. W wyniku absorpcji promieniowania, najprawdopodobniej powstawały rodniki fenyłowe. Powyższe zmiany są trochę bardziej widoczne dla próbek z Arizony i Florydy, co może być spowodowane bardzo dużym nasłonecznieniem w tych regionach. Ponadto dla czterech próbek zarejestrowano tworzenie się pasm w zakresie ok. $1712\div 1707\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla grup karbonylowych $\text{C}=\text{O}$ połączonych z pierścieniem aromatycznym. Pasma te są najbardziej intensywne dla próbek pochodzących z XENON-WOM i SUNTEST. Dla próbek z Arizony i Florydy obecne były dodatkowo pasma związane z drganiami Si-O-Si, tj. $1031\div 1026\text{ cm}^{-1}$, co wskazuje na obecność zanieczyszczeń na powierzchni materiału. Potwierdzają to także pomiary EDX.

Uszczelniaacz polisulfidowy dla naturalnych warunków degradacji, tj. Arizony i Florydy daje bardzo podobny obraz zmian dla wszystkich próbek. Powstają struktury przypominające powierzchnię „wyschniętego błota”.

Dokładnie tak samo wygląda powierzchnia materiałów starzonych w urządzeniu XENON-WOM. Natomiast całkowicie odmienny obraz obserwujemy dla aparatu UVCON. Powierzchnia nie jest praktycznie uszkodzona. Obserwuje się lekko brązowo-żółte zabarwienie. Próbkę starzoną w aparacie SUNSET mają podłużne mikropęknięcia w postaci szczelin, w formie nieobserwowanej dla pozostałych przypadków. Największą wydajność fotodegradacji obserwowano dla światła $\lambda < 320$ oraz 365 nm. Degradacja prowadziła z reguły do uwalniania produktów gazowych, w tym głównie CO_2 oraz SO_2 . Obserwacje spektroskopowe wykazały wśród produktów degradacji obecność kwasów sulfonowych, kwasu octowego oraz produktów rekombinacji rodników, sieciowania i cyklizacji. Grubość zmian degradacyjnych w przekroju powierzchni nie przekraczała $40\div 60\text{ }\mu\text{m}$ [374].

Analiza widm w podczerwieni wykazuje we wszystkich przypadkach narastanie w dwóch pasmach 1408 cm^{-1} oraz 872 cm^{-1} . Próbkę z Florydy wykazuje wzrost jedynie pasma 1408 cm^{-1} . Ponadto dla Florydy i XENON-WOM obserwujemy niewielki wzrost pasm 2926 i 2860 cm^{-1} związanych z drganiami grupy CH_2 . W pozostałych przypadkach na widmach różnicowych widoczny jest wyraźny ubytek intensywności absorpcji w tym zakresie. Nieco odmiennie zachowują się próbki starzone w UVCON i XENON-WOM. Powstaje nowe pasmo leżące trochę powyżej 1600 cm^{-1} , nieobecne w pozostałych widmach. Zanik drgań S=O w paśmie około $1103\div 1084\text{ cm}^{-1}$ wynika prawdopodobnie z zachodzenia reakcji fotolizy i uwalniania produktów gazowych. Proces ten przebiega najbardziej intensywnie w próbkach z aparatu XENON-WOM oraz Florydy, najmniej intensywnie z UVCON. Łatwo również zauważyć, że w Arizonie proces jest wolniejszy niż na Florydzie. Może mieć na to wpływ różnica wilgotności. Zanik drgań C-C $926\div 921\text{ cm}^{-1}$ oraz CH_3 ($1374\div 1373\text{ cm}^{-1}$) to zapewne efekt tworzenia rodników przy udziale bisfenolu A. Zmiana ta jest najbardziej widoczna dla próbki z Arizony i SUNTEST'u, a dalej w kolejności dla Florydy. Powodem tego może być różnica nasłonecznienia. Powstawanie drgań pierścieni aromatycznych, czyli $1630\div 1618$, $680\div 672$ oraz $603\div 599\text{ cm}^{-1}$, może być związane z powstaniem nowych pochodnych benzenu w wyniku dekompozycji rodników. Zmiany te są najsilniejsze dla próbek z XENON-WOM i UVCON. Ponadto dla wszystkich starzonych w różnych warunkach próbek zarejestrowano powstawanie drgań w zakresach $1326\div 1315$, $1166\div 1138$ oraz $798\div 779\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznych dla chromoforów SO i SO_2 w ugrupowaniach takich, jak: $-\text{SO}_2-\text{C}$, $\text{C}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{C}$ bądź $\text{C}-\text{SO}_2-\text{OH}$. Pasma te są najsilniejsze dla próbek starzonych w aparatach UVCON i XENON-WOM, zaś najsłabsze dla SUNTEST.

Czynnikiem, który może mieć znaczący wpływ na wyniki analizy, jest to, że powierzchnia rzeczywista wszystkich próbek polisulfidu jest pokryta licznymi, głębokimi pęknięciami. Wielkość zmian w wyglądzie i morfologii próbek oraz fakt, że w znacznym stopniu zmieniły one swój kolor w wyniku procesów starzenia, mogą świadczyć o dużej ich intensywności oraz zaawansowaniu degradacji polisiarczkowej masy polimerowej.

W przypadku uszczelniaczy silikonowych nie obserwowano tworzenia mikropęknięć niezależnie od warunków ekspozycji. Starzenie w warunkach Florydy powodowało umiarkowaną akumulację zanieczyszczeń (drobiny pyłów). Ekspozycja laboratoryjna (XENON-WOM, SUNTEST, UVCON) nie powodowała widocznych uszkodzeń warstwy powierzchniowej. Wynika to zapewne z faktu, że polisiloksany nie absorbują światła o długości powyżej 300 nm, czyli głównych składowych światła słonecznego docierającego do powierzchni Ziemi [375]. Rozpatrując właściwości całej grupy związków krzemooorganicznych, należy zauważyć, że wchodzące w ich skład wiązania są relatywnie słabe, tj. 270-370 kJ/mol. Wyjątek stanowi wiązanie Si-O 450-530 kJ/mol. To powoduje, że stosowanie różnych modyfikacji zawierających silikony nie stanowi zabezpieczenia przed fotodegradacją. W procesach selektywnej degradacji obserwuje się wydzielanie produktów gazowych (H_2 , CH_4), a powstające przez odszczepienie ich prekursorów rodniki łatwo ulegają sieciowaniu. Procesy te sprzyjają stabilizacji polimeru. Dla silikonów zawierających pierścienie aromatyczne obserwuje się zrywanie najbliższego położonego wiązania Si-Si. Pierścieniom przypisuje się efektywną absorpcję energii. Reakcje z tlenem powstałych rodników prowadzą do tworzenia ugrupowań typu OH, CHO i COOH. Nie są to jednak procesy szybkie i wydajne. Badania silikonów przeprowadzone przez koncern Dow Corning na początku lat 70' wykazały, że po 20-letnim starzeniu w warunkach Florydy, materiał nadal zachowywał poprawne własności mechaniczne i wykazywał ~40% pierwotnego wydłużenia oraz 60% wytrzymałości na rozciąganie. Preparaty silikonowe uważane są za bardzo odporne na czynniki starzenia atmosferycznego [376], [377].

Uszczelniająca masa silikonowa wykazuje po degradacji wzrost absorpcji w zakresie ok. 1000 cm^{-1} (C-O-C) oraz 790 cm^{-1} (Si-C). Wszystkie pozostałe pasma ulegają powolnemu zanikowi. Dodatkowe utrudnienie stanowią gromadzące się na powierzchni zanieczyszczenia. Położenie pików na widmach różnicowych wszystkich próbek jest niemal identyczne, można jedynie zauważyć różnice w intensywności absorpcji poszczególnych pasm. Zanik drgań w zakresach $1261\div1255$ oraz $806\div790\text{ cm}^{-1}$ charakterystycznych dla ugrupowań Si- CH_3 to zapewne wynik fotolizy łańcucha silikonowego. Intensywność tego procesu jest największa dla próbki z Arizony, czego powodem może być bardzo duże nasłonecznienie panujące w tym rejonie. Pasma ok. $1102\div1091\text{ cm}^{-1}$ to zapewne drgania C-O-C i ich zanik jest największy właśnie dla próbki z Arizony. Również drgania w zakresie $875\div873\text{ cm}^{-1}$ można przypisać albo grupom C-O-C, albo Si-OH. Zanik pasma C-O-C to prawdopodobnie efekt rozpadu grupy $HCOCH_3$ na końcu łańcucha, natomiast zanik Si-OH może być spowodowany odrywaniem się grup OH na końcach meru i ich reakcji z rodnikiem $H^\bullet$. Z kolei zanik pasm w zakresie ok. $1417\div1411\text{ cm}^{-1}$ przypisanych układom CH (w $-C=CH$) może być następstwem rozpadu grupy $CH=CH_2$ na końcu monomeru. Zanik pasm $875\div873\text{ cm}^{-1}$ oraz $1417\div1411\text{ cm}^{-1}$ jest najsilniejszy dla XENON-WOM. Na widmach pojawiają się dwa pasma, pierwsze $1006\div998\text{ cm}^{-1}$,

które prawdopodobnie jest związane z drganiami Si-O-Si lub Si-O-C oraz drugie w zakresie $783\div774\text{ cm}^{-1}$, które może odpowiadać Si-C (w ugrupowaniu Si-CH₃). Zdecydowanie najsilniejsze są te pasma dla próbki z Arizony, a następnie dla Florydy.

Podsumowując powyższe obserwacje dotyczące próbek poddanych procesom przyspieszonego starzenia, można odnotować szereg analogii i korelacji do warunków naturalnych. Efekty starzenia w aparacie XENON-WOM dla większości badanych mas uszczelniających dają bardzo podobne morfologicznie zmiany jak dla naturalnych warunków Florydy. Porównanie ekspozycji na Florydzie i w Arizonie daje z reguły jakościowo różne efekty, szczególnie dla uszczelnacza akrylowego SBS Kraton i jednego z poliuretanów. Jednak czasem obraz zmian jest niemalże identyczny. Ekspozycja w SUNTEST nie daje defektów typowych dla warunków naturalnych Florydy. Jednak w kilku przypadkach powstają zmiany morfologiczne o zbliżonym charakterze do zmian obserwowanych dla Arizony. Pomimo zbliżonej ilości zdeponowanej energii światła są one z reguły znacznie mniej intensywne.

Na powierzchni wszystkich, zbadanych w tej pracy próbek polimerowych mas uszczelniających są widoczne zmiany makroskopowe, zarejestrowane metodą makrofotografii cyfrowej. Zaobserwowano zmianę początkowej barwy oraz obecność zanieczyszczeń w postaci piasku lub/i pyłu. Dotyczy to próbek starzonych w warunkach naturalnych (Arizona, Floryda). Wyraźnie widoczna jest zmiana topografii powierzchni rzeczywistej. Jest ona chaotycznie popękana w różnych kierunkach. Pęknięcia mają różną długości i głębokość. Liczba pęknięć na jednostkę powierzchni (gęstość powierzchniowa) przy pobieżnych oględzinach jest bardzo trudna do oszacowania ze względu na ich złożony charakter. Jak to wcześniej przedstawiono, komputerowa analiza obrazu umożliwia eliminację czynników przeszkadzających (np. kumulacji zanieczyszczeń) i pozwala na ilościową ocenę zachodzących zmian. Z rezultatów badań wynika, że makroskopowe skutki zmian spowodowane warunkami laboratoryjnymi, wytworzonymi za pomocą aparatu typu SUNTEST i XENON-WOM są najbardziej zbliżone do tych naturalnych, które istnieją w Arizonie i na Florydzie. Trochę gorzej wygląda ta zgodność dla UVCON. Rozbieżności są jednak mniejsze niż dla wyników uzyskiwanych innymi technikami analizy. Można uznać, że we wstępnych badaniach zmian makroskopowych na powierzchni rzeczywistej starzonego polimeru można z powodzeniem stosować aparaty SUNTEST i XENON-WOM, uzyskując znacznie szybciej ocenę podatności powierzchni na zmiany w procesie starzenia niż w wieloletnich badaniach w warunkach naturalnych. Zastosowanie makrofotografii cyfrowej zapewnia dogodną rejestrację wyglądu powierzchni rzeczywistej oraz możliwość dokonania wstępnych obserwacji. Promieniowanie fluorescencja UV (UVCON) wywołuje defekty o charakterze znacząco różnym niż procesy przebiegające w warunkach naturalnych. Dla mas akrylowych i polisiarczkowych powstają efekty nieobserwowane w żadnych innych warunkach ekspozycji w naturze. Efektywność

UVCON jest też często znacząco niższa niż XENON-WOM, jeśli idzie o intensywność wywoływanych zmian.

Dla porównania przedstawiono obraz zmian spowodowanych przez długotrwałe starzenie w warunkach naturalnych. Proces prowadzono przez 8 lat na pustyni w Arizonie. Nie badałem bezpośrednio tych próbek. Wiem jednak, że w stosunku do takich samych materiałów, starzonych w podobnych warunkach w ciągu jednego roku, główna różnica polegała na wytworzeniu relatywnie grubej warstwy pasywacyjnej. W jej skład wchodziły produkty degradacji polimerowej masy uszczelniającej i dużo osadzonych pyłów i piasku. Wytwarzało to skuteczną barierę przed promieniowaniem UV oraz czynnikami atmosferycznymi. Obserwowano także intensywny efekt kredowienia powierzchni. Stabilności tak wytworzonej „warstwy ochronnej” sprzyjała bardzo mała ilość opadów atmosferycznych (powstająca warstwa nie była efektywnie spłukiwana).

Z analizy zdjęć przekrojów wynika, że dla poliuretanu P1 obrazy efektów uzyskanych na Florydzie oraz w urządzeniu XENON-WOM są porównywalne. W pozostałych przypadkach efekt korelacji jest raczej niewielki. Co ciekawe i odmienne w stosunku do wcześniejszych obserwacji brak jest wytwarzania wyraźnej strefy degradacyjnej w przypadku procesu prowadzonego w urządzeniu SUNTEST. Jedyny efekt to nieliczne pęknięcia powierzchni. Porównując przekroje, nie obserwujemy tu podobieństwa do starzenia w innych warunkach laboratoryjnych lub naturalnych. Obserwacja ta jest odmienna od wniosków z porównania morfologii powierzchni, gdzie widoczne były ewidentne zmiany powierzchni. Jak widać, analiza przekroju prowadzi do odmiennych wniosków. Dla próbki starzonej w aparacie UVCON w odróżnieniu od pozostałych próbek obserwowano dodatkowo wyraźną zmianę barwy powierzchni oraz ukształtowanie wyraźnej strefy zmian morfologii warstwy powierzchniowej. W przypadku pozostałych polimerów zmiany przekroju były zróżnicowane. Największe zmiany zaobserwowano dla uszczelnacza polisiarczkowego. Dla uszczelnacza silikonowego praktycznie nie obserwowano większych zmian. Jak wynika z powyższych obserwacji, analiza obrazu jedynie powierzchni starzonego polimeru daje niekompletny obraz zmian degradacyjnych.

Prezentowaną skalę powiększeń wybrano, aby móc bezpośrednio porównać szczegóły obrazów ze zdjęciami wykonanymi za pomocą techniki makrofotografii cyfrowej. Wyraźnie widać, że główną fazę badanych próbek stanowi matryca polimerowa (węglowodorowa), a jaśniejsze fragmenty korespondują z obecnością związków nieorganicznych. W analizie powierzchni próbki uszczelnacza poliuretanowego P1 widoczna jest zasadnicza różnica charakteru powierzchni próbki starzonej w aparacie UVCON (światło emitowane przez lampy fluorescencyjne UV) w stosunku do pozostałych próbek, starzonych w innych warunkach. Co ciekawe, obserwujemy względne podobieństwo obrazu zmian degradacyjnych powierzchni uszczelnacza, odpowiednio dla Arizony i SUNTESTU oraz Florydy i XENON-WOM. W przypadku innych metod analizy dość często obserwowano

znaczne podobieństwo zmian zachodzących podczas starzenia dla warunków Florydy oraz XENON-WOM, Jednak w pozostałych przypadkach wzajemne relacje podobieństw były często znacząco odmienne.

We wstępnych badaniach zmian makroskopowych na powierzchni rzeczywistej starzonego polimeru można z powodzeniem stosować aparaty starzące typu UVCON i XENON WOM, uzyskując znacznie szybciej ocenę podatności powierzchni na zmiany w procesie starzenia niż w wieloletnich badaniach w warunkach naturalnych. Zastosowanie makrofotografii cyfrowej zapewnia dogodną rejestrację wyglądu powierzchni rzeczywistej oraz możliwość dokonania wstępnych obserwacji [352, 353]. Z rezultatów badań zawartych w tabelach wynika, że makroskopowe skutki zmian spowodowane warunkami laboratoryjnymi, wytworzonymi za pomocą urządzeń typu UVCON i XENON WOM są najbardziej zbliżone do tych naturalnych, które istnieją odpowiednio w Arizonie i na Florydzie. Wyraźnie widoczna jest zmiana topografii powierzchni rzeczywistej. Jest ona popękana chaotycznie w różnych kierunkach, a pęknięcia te mają różne długości. Zmiany topografii i morfologii powierzchni widoczne są także przy obserwacji powierzchni badanych próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Zmiany te widoczne są zarówno wtedy, gdy obserwuje się powierzchnię rzeczywistą poddaną działaniu czynników środowiskowych, jak i wtedy, gdy badana jest powierzchnia materiału w przekroju prostopadłym do powierzchni próbki. Podsumowując ten wniosek, należy potwierdzić, że zastosowanie SEM pozwoliło na obserwację głębszych obszarów warstwy wierzchniej oraz dokładną identyfikację jej grubości, a zatem umożliwiło obserwację zmian topografii i morfologii zarówno na powierzchni rzeczywistej, jak i w przekroju do niej prostopadłym. Obserwacje tego przekroju pozwoliły także na identyfikację stref warstwy wierzchniej i zmian zaistniałych w ich strukturze na skutek starzenia.

Badania składu chemicznego, wykonane w tej pracy metodą mikroanalizy rentgenowskiej są źródłem informacji o różnicy w koncentracji niektórych składników (pierwiastków) w warstwie wierzchniej w stosunku do rdzenia materiału. Przedstawiono to na przykładzie uszczelnacza poliuretanowego P1. Stosując metodę mikroanalizy rentgenowskiej, analizowano skład chemiczny na powierzchni rzeczywistej, poddanej starzeniu atmosferycznemu oraz na głębokości około dwóch milimetrów (w przekroju równoległym), po zdjęciu warstwy wierzchniej. Analogiczne pomiary przeprowadzono dla powierzchni prostopadłej do powierzchni rzeczywistej.

Porównując skład chemiczny powierzchni rzeczywistych próbek starzonych w Arizonie i na Florydzie, można zauważyć, że w próbkach pochodzących z Arizony obecne są dodatkowo atomy żelaza, sodu, potasu. Atomów tych pierwiastków nie zaobserwowano w rdzeniu próbek starzonych zarówno na Florydzie, jak i w Arizonie. Oznacza to, że ich obecność na powierzchni rzeczywistej jest

spowodowana zanieczyszczeniami pochodzącymi z zanieczyszczeń otaczającego środowiska.

Na powierzchni rzeczywistej próbek starzonych na Florydzie widoczna jest większa koncentracja tytanu, w stosunku do jego koncentracji w rdzeniu. Ten fakt może być spowodowany kompleksowym działaniem wielu czynników: wilgoć, temperatura, promieniowanie słoneczne, charakterystycznych dla klimatu Florydy. Wzrostowi stężenia tytanu na powierzchni rzeczywistej towarzyszy spadek koncentracji atomów węgla. Może to być związane ze znanym z literatury zjawiskiem rozdzielania tlenu tytanu od matrycy polimerowej (ang. *binder separation*). Tak postępująca degradacja z udziałem tlenu tytanu (stosowanego jako katalizator w procesie sieciowania lub biały pigment) prowadzi do różnych zjawisk. Sumaryczny efekt polega na odseparowaniu od matrycy cząstek tego tlenu z jednoczesną ich migracją ku powierzchni. W zależności od stopnia zanieczyszczenia tlenu tytanu, stopnia jego dyspersji i własności tworzywa polimerowego możliwe jest również wystąpienie zjawiska kredowienia. Ponadto z dalszej analizy składu chemicznego wynika między innymi, że koncentracja atomów węgla (w %wag.) wewnątrz materiału (przekrój równoległy) jest kilkanaście procent większa w stosunku do powierzchni rzeczywistej. To stwierdzenie dotyczy próbek masy poliuretanowej, starzonych zarówno w warunkach naturalnych, jak i laboratoryjnych. Tymczasem koncentracja atomów siarki jest większa na powierzchni rzeczywistej niż w przekroju równoległym, także w próbkach starzonych laboratoryjnie.

Z otrzymanych metodami analizy obrazów SEM oraz spektroskopii EDX wyników pomiarów nie można jednoznacznie stwierdzić, która z laboratoryjnych metod starzenia jest najbardziej zbliżona do starzenia w warunkach naturalnych. Jeśli brać pod uwagę koncentrację wszystkich zaobserwowanych pierwiastków, mimo pewnych podobieństw, ewidentnie widoczne są różnice, trudne do jednoznacznej interpretacji. W pomiarach EDX używano energii wiązki 5 keV oraz 20 keV. Otrzymane wyniki uśredniają skład pierwiastkowy z różnej grubości warstwy materiału. Dla mniejszej energii jest to relatywnie dość cienka warstwa. Jednak nawet pomiary wykonane dla tej samej próbki z sąsiadujących miejsc wykazują różnice składu wynikającą z niehomogeniczności samego materiału i produktów jego degradacji. Jeszcze większy problem stanowią warstwy powierzchniowe materiałów starzonych w warunkach naturalnych z uwagi na osiadanie na nich przypadkowych zanieczyszczeń. Należy przypuszczać, że znaczne zwiększenie liczby pomiarów mogłoby zwiększyć przydatność tych badań, mimo że metody laboratoryjne nie są w stanie odtworzyć dokładnie wszystkich czynników mogących istotnie wpływać na procesy degradacji zachodzące w naturze.

Ponadto we wszystkich próbkach niezależnie od miejsca starzenia obserwuje się na powierzchni (01 i 03) ok. 25% mniejsze stężenie węgla i tyle samo większe stężenie tlenu niż w warstwie rdzenia (02 i 04). Nie ma przy tym znaczenia,

czy badania przeprowadzono na centralnej, czy brzegowej części próbki. Oznacza to, że obserwowany skurcz materiału, zachodzący podczas kondensacji uszczelnacza, nie wpływa znacząco na intensywność zmian zachodzących w czasie degradacji. Powyższe badania wykazują większy zanik polimeru w warstwie powierzchniowej niż w rdzeniu. Oznacza to, że masa uszczelniająca nałożona na stosunkowo rozległy obszar będzie jednolicie spełniać swoje zadanie. Podsumowując ten wniosek, należy potwierdzić, że zastosowanie SEM pozwoliło na obserwację głębszych obszarów warstwy wierzchniej oraz dokładną identyfikację jej grubości, a zatem umożliwiło obserwację zmian topografii i morfologii zarówno na powierzchni rzeczywistej, jak i w przekroju do niej prostopadłym. Obserwacje tego przekroju pozwoliły także na identyfikację stref warstwy wierzchniej i zmian zaistniałych w ich strukturze na skutek starzenia.

Z dalszej analizy składu chemicznego wynika między innymi dodatkowo, że koncentracja atomów węgla (% wag.) wewnątrz materiału (przekrój równoległy) jest kilkanaście procent większa w stosunku do powierzchni rzeczywistej. To stwierdzenie dotyczy próbek uszczelnacza poliuretanowego, starzonych zarówno w warunkach naturalnych, jak i laboratoryjnych. Tymczasem koncentracja atomów siarki jest większa na powierzchni rzeczywistej niż w przekroju równoległym, w próbkach starzonych laboratoryjnie. Zaobserwować można także znaczne różnice między koncentracją grup pierwiastków typowych dla napełniaczy na powierzchni rzeczywistej w odniesieniu do rdzenia. Widoczny około 3-krotny wzrost koncentracji Mg, Al i Si może być spowodowany rozkładem ich związków, tj. CaCO_3 , $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, BaSO_4 lub zeolity (Na, Al, Si, K, Mg)). Z tego fragmentu badań wynika, że próbki starzone laboratoryjnie za pomocą aparatu XENON-WOM charakteryzują się zbliżonymi parametrami do tych, starzonych w warunkach naturalnych na Florydzie. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje.

Analiza koncentracji niektórych składników w przekroju prostopadłym pozwala zauważyć między innymi, że analogicznie jak dla przekroju równoległego, także w tym przekroju względna koncentracja atomów węgla wewnątrz próbki jest większa (~10%) niż na powierzchni. Odpowiada to zanikowi polimeru w warstwie wierzchniej. Zaobserwowano również, że wyniki uzyskane w przekroju prostopadłym i równoległym, na tej samej głębokości (rdzeń), są porównywalne w przypadku próbek starzonych w warunkach naturalnych w Arizonie. Taka sama konkluzja dotyczy próbek starzonych laboratoryjnie za pomocą urządzeń typu SUNTEST i XENON-WOM. Tymczasem wyniki uzyskane w przekroju prostopadłym i równoległym, na tej samej głębokości (rdzeń), w przypadku próbek starzonych w warunkach naturalnych na Florydzie i w warunkach laboratoryjnych (UVCON), są porównywalne (z wyjątkiem zawartości Mg i Si). Zarejestrowana w tym przekroju koncentracja atomów siarki jest bardzo bliska tym pomiarom, które otrzymano dla przekroju równoległego. Z tą różnicą, że dla próbki starzonej na Florydzie nie zarejestrowano jej wcale w warstwie wierzchniej.

W pracy nie uwzględniono wpływu czynników mikrobiologicznych, mających bezsprzeczny wpływ na próbki starzone w warunkach naturalnych [376÷383].

Wśród fizykochemicznych metod badania procesów starzenia polimerów posłużenie się metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC oraz termogravimetrii TGA pozwala na uzupełnienie obrazu przebiegu tego procesu o tak ważne dane, jak niektóre wielkości określające stan fizyczny i chemiczny polimeru [384], [385]. Organiczne związki chemiczne, w tym również polimery, wykazują stabilność przeważnie do temperatury rzędu 150÷200°C. W temperaturze około 1000°C rozpadają się na małe fragmenty typu: wolne rodniki, wolne jony, H₂, CO, CO₂ itd. Wrażliwość termiczna substancji organicznych jest spowodowana głównie obecnością wiązań kowalencyjnych.

Rezultaty badań otrzymane za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC dla uszczelnacza poliuretanowego dają ciekawe zestawienie. Z porównania wartości temperatur przejść szklistych T_g [°C], otrzymanych za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej w zakresie -90°C do 5°C dla warstwy wierzchniej, z wartościami tych temperatur cytowanymi w literaturze można stwierdzić, że przesunięcie przejścia szklistego w stronę wyższych temperatur jest spowodowane przypadkowymi pęknięciami w matrycy polimerowej, związanymi bezpośrednio ze zmianą usieciowania w strukturze elastomeru i tym samym zmianą średniej masy cząsteczkowej polimeru. Udowodniona przy wykorzystaniu DSC degradacja zmniejsza temperaturowy zakres praktycznych zastosowań tworzywa polimerowego w porównaniu do materiału wyjściowego niepoddanego starzeniu atmosferycznemu. Pewne różnice w pomiarach temperatur charakterystycznych dla degradacji polimerów mogą być w praktyce spowodowane trudnością w pobraniu próbki o masie ~10 mg, w której znajdowałby się tylko materiał zdegradowany. Jeśli pamiętamy, że grubość warstwy zdegradowanej jest najczęściej rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Zazwyczaj absorpcja energii wystarczającej do termicznej dysocjacji wiązania może zachodzić w temperaturze wyższej niż 400°C. Podczas ogrzewania polimerów zachodzą przemiany chemiczne, które prowadzą do rozerwania wiązań C-C w łańcuchu głównym lub w jego rozgałęzieniach. Powoduje to obniżenie masy cząsteczkowej związku oraz wydzielanie niskocząsteczkowych produktów gazowych. Rozrywanie wiązań pod wpływem czynników termicznych jest zjawiskiem niespecyficznym. Prawdopodobieństwo pęknięcia wszystkich typów wiązań (zależnie od ich energii) wzrasta ze wzrostem temperatury. Powstające w takich procesach rodniki ulegają rekombinacji, tworzą koks oraz produkty ciekłe i gazowe. Proporcje, w jakich powstają produkty gazowe w stosunku do koksu, zależą od właściwości ogrzewanego materiału oraz od warunków, w jakich przebiega piroliza. Stwierdzono, że podczas pirolizy materiałów zawierających dużo wodoru, prowadzonej w umiarkowanej temperaturze wydajność produktów gazowych jest zdecydowanie większa. Z tego wynika, że termiczna degradacja większości polimerów rozpoczyna się już w temperaturze 150÷200°C, a kończy poniżej 400°C. Niektóre polimery, jak np. polimetakrylan

metylu lub polistyren, podczas ogrzewania ulegają depolimeryzacji. Można wówczas przynajmniej częściowo uzyskać monomer [225÷230].

Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC opiera się o pomiar ilości energii cieplnej, którą pochłonęła albo wydzieliła badana próbka podczas jej ogrzewania lub ochładzania. Typowe badania dotyczą procesów wyznaczania: temperatury topnienia, ciepła topnienia; pomiaru temperatury przejścia szklistego; badania krystalizacji i identyfikacja przejść fazowych. Materiał podczas degradacji ulega m.in. rozerwaniu łańcucha (molekularne fragmenty stają się mniejsze). Jeśli przejście szkliste przesunę się w górę, to masa cząsteczkowa polimeru wzrasta, co może być spowodowane przez procesy degradacji związane z procesami sieciowania. Podczas starzenia pogodowego obserwujemy konkurencyjność obu procesów. Z tej przyczyny masa cząsteczkowa zmienia się nieznacznie, ale sam materiał może zmieniać własności mechaniczne. W większości wypadków jeden z tych trybów degradacji zwycięża i materiał albo sieciuje, przez co staje się sztywniejszy, albo jeśli fragmentacja łańcucha przeważa, materiał staje się bardziej elastyczny i miękki. Z tego powodu DSC jest bardzo przydatną techniką, ponieważ pozwala znaleźć ogólny trend procesów dzięki bardzo dokładnej i obiektywnej metodzie pomiarowej [231]. Pomiar przy wykorzystaniu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) umożliwia wyznaczenie temperatur charakteryzujących powierzchnię zdegradowanego polimeru, a przez to zmiany, które zaszły w trakcie tego procesu. Służyć temu może oznaczenie temperatury przejścia szklistego. Jest to wielkość najczęściej wyznaczana w celu scharakteryzowania właściwości polimerów. Spośród badanych materiałów jedynie dla kartonu nie udało się wyznaczyć wartości T_g . Wszelkie próby okazały się być obciążone zbyt dużym czynnikiem arbitralności. Efekt cieplny przejścia szklistego jest znikomy i trudno go jednoznacznie odróżnić od artefaktów wynikających choćby ze zjawisk zachodzących na powierzchni kontaktu próbki z sensorem. Narasta tu problem przepływu ciepła dla trudnej do zdefiniowania i dodatkowo niejednorodnej na skutek degradacji powierzchni polimeru. Z przedstawionych danych wynika, że np. uszczelniacz silikonowy wykazuje relatywnie dużą stabilność termiczną we wszystkich warunkach starzenia. Warto jednak podkreślić, że we wszystkich przypadkach wartość T_g ($< -40^{\circ}\text{C}$) leży znacznie poniżej występujących w praktyce warunków klimatycznych, w których stosowane są te materiały. Nic więc dziwnego, że wykazują elastyczność w bardzo szerokim zakresie warunków klimatycznych. Producenci podają najczęściej zakres $-70\div 150^{\circ}\text{C}$.

Wyznaczono temperatury T_g dla poszczególnych mas starzonych w różnych warunkach. Analiza masy akrylowej pokazuje bardzo podobne zachowanie dla próbek z Florydy oraz SUNSET i XENON-WOM. Natomiast brak jest podobieństw dla UVCON i Arizony. Różnią się od pozostałych próbek i od siebie nawzajem. Podobne zachowanie obserwowano dla poliuretanu P1. Także próbki z Florydy oraz te, gdzie używano lampy ksenonowej naśladującej widmo słoneczne (SUNSET i XENON-WOM), zachowywały się podobnie. Niewielką różnicę obserwowano tym razem dla UVCON. Probki starzone w warunkach

Arizony zachowywały się całkiem odmiennie. Drugi z poliuretanów, P2 zachowywał się bardzo podobnie dla wszystkich próbek. Tylko dla próbek z Arizony odnotowano brak przemian, które można by przypisać przejściu szklistemu. W przypadku polisulfidów obserwowano także analogiczną sytuację. Ta sama temperatura przejścia T_g dla trzech warunków, a ponadto drugie (dodatkowe) pasmo dla UVCON. Znowu dla próbek z Arizony brak jest przemian odpowiadających przejściu szklistemu. Dla silikonów zarejestrowano identyczne przejścia dla wszystkich próbek, dodatkowo takie same jak dla próbki odnośnikowej niepoddanej starzeniu.

Wartości zmierzone za pomocą DSC dobrze korelują z obserwacjami poczynionymi dla widm TGA. Technika TGA jest w wielu pracach dotyczących starzenia polimerów wskazywana jako bardzo dobra metoda odwzorowania zmian zachodzących w materiale. To właśnie do niej, często odnosi się wyniki otrzymywane za pomocą innych technik. Jej podstawę stanowi bardzo precyzyjny pomiar zmian masy próbki w funkcji zmiany temperatury. Przez ostatnie dwie dekady analiza termogravimetryczna (TGA) stała się, w przypadku polimerów, główną techniką analityczną. TGA łączy pomiar zmiany masy próbki ze zmianą jej temperatury. Najprostszym zadaniem jest badanie cieplnego zachowania polimerów. Technika ta została ostatnio zastosowana do złożonych badań, takich jak ilościowe oznaczenie składników w gotowym materiale [232].

Powinniśmy obserwować zmiany dotyczące termicznej degradacji poszczególnych składników materiału (plastyfikatory, stabilizatory, wypełniacze itp.) oraz utleniania fragmentów zdegradowanego polimeru. Jednak szczegółowa analiza wykonana dla próbek polimerowych mas uszczelniających prowadzi do konfuzji. Pojawia się szereg efektów dość trudnych do jednoznacznej interpretacji. Oprócz pików odpowiadających zawartości polimeru oraz dodatków czasem pojawiają się piki, które mogą być związane przemianami degradacyjnymi materiału, np. sieciowaniem. Obserwuje się także (w części przypadków) efekt rozciągania pików i przesuwania o kilka stopni („w górę”) ich położenia początkowego. Wydaje się, że może to być związane z pogorszeniem przewodności termicznej zdegradowanej próbki. Podobne efekty obserwowano także podczas pomiarów DSC.

Z porównania wartości temperatur przejść szklistych T_g [°C], otrzymanych za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej w zakresie $-90^{\circ}\text{C} \div 5^{\circ}\text{C}$ dla warstwy wierzchniej, z literaturowymi wartościami tych temperatur można stwierdzić, że przesunięcie przejścia szklistego w stronę niższych temperatur jest spowodowane przypadkowymi pęknięciami w matrycy polimerowej, bezpośrednio związanymi ze zmianą usieciowania w strukturze elastomeru. To z kolei wiąże się ze zmianą średniej masy cząsteczkowej materiału polimerowego. Wykazana przy wykorzystaniu skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC degradacja zmniejsza temperaturowy zakres praktycznych zastosowań tworzywa polimerowego w porównaniu do materiału wyjściowego niestarzzonego atmosferycznie.

Badanie polimeru metodą DSC w wysokich temperaturach pozwoliło z kolei na stwierdzenie degradacji szeregu składników dodatkowych. Co więcej, produkty ich degradacyjnego rozkładu mogły utworzyć tak zwane domeny, które są przyczyną zaniku właściwości homogenicznych próbki. Ten efekt obserwowano wcześniej w pomiarach EDX. Sygnał z takich agregatów nakłada się, niestety, na inne charakterystyczne piki polimeru i jest trudny do rozdzielenia. Dodatkowym problemem jest znaczne wzmocnienie sygnału wykraczające poza skalę pomiarową. Podobny efekt zakłócający pomiary jest powodowany także zmianami stopnia krystaliczności polimeru w wyniku degradacji.

Badanie produktów degradacji polimerów metodą DSC w wysokich temperaturach, dzięki obserwacji nowych indywiduów na krzywych termicznych, pozwoliło stwierdzić fakt przemian zachodzących dla szeregu składników dodatkowych. Co więcej, produkty ich degradacyjnego rozkładu mogły utworzyć tak zwane domeny, które są przyczyną zaniku własności homogenicznych próbki. Sygnał z takich agregatów, niestety, nakłada się na inne piki charakterystyczne polimeru i jest trudny do rozdzielenia.

W przypadku pomiarów TGA rejestrujemy zakres temperatury, w której dochodzi do rozkładu i zmiany w parę lub gaz produktów tego procesu. Skutkuje to ubytkiem masy rejestrowanym w tych pomiarach. Produkty gazowe mogą powstawać także w wyniku reakcji z powietrzem, np. poprzez tworzenie lotnych tlenków. Jak widać, część próbek ulega wieloetapowemu rozkładowi w szerokim zakresie temperatur. Termiczny rozkład masy akrylowej w zależności od środowiska starzenia zmienia się jednoetapowo w zakresie $400\div490^{\circ}\text{C}$ i następuje to w różnych temperaturach, innych dla każdego środowiska starzenia. Analogiczne wyniki uzyskano w pomiarach DSC warstwy powierzchniowej.

Dla uszczelnacza SBS Kraton obserwujemy wieloetapowy rozkład zdegradowanego materiału. Widoczne jest pewne podobieństwo zakresów rozkładu termicznego dla próbek starzonych w Arizonie i aparacie SUNSET. Proces charakteryzował się 4 zakresami temperatur rozkładu. Także próbki z Florydy wykazują pewną zgodność, ale tym razem rozkład jest jedynie dwuetapowy. W pozostałych przypadkach dwóch przypadkach schemat jest różny. Dla próbek z aparatu UVCON obserwujemy pięcioetapowy rozkład.

Materiał na bazie polisulfidu ulega trzyetapowemu rozkładowi. Wyjątek stanowią próbki poddane starzeniu w UVCON. Pozostałe próbki ulegają rozkładowi w trzech etapach, jednak dla każdego z nich widoczne są różnice temperatury, w którym zachodzi, sięgające nawet 30 stopni.

Poliuretan P1 wykazuje znaczące różnice temperatury dla poszczególnych etapów rozkładu. Znaczną różnicę obserwujemy dla próbki z XENON-WOM. Natomiast dla próbek starzonych w UVCON nie obserwujemy żadnych pośrednich etapów rozkładu. Krzywe termiczne DSC dla warstwy wierzchniej uszczelnacza poliuretanowego P1 zarejestrowane w zakresie $30^{\circ}\text{C}\div500^{\circ}\text{C}$ dają analogiczny

obraz przemian. Widoczne jest, że podczas ogrzewania obserwujemy trzy szerokie zakresy zachodzących procesów egzotermicznych związanych z degradacją termiczną zapoczątkowaną czynnikami starzenia. Istnieją łatwe do spostrzeżenia różnice we wzajemnym udziale tych procesów. W temperaturze $\sim 210^{\circ}\text{C}$ następuje częściowa depolimeryzacja. Dla warunków naturalnych (Arizona, Floryda) ich udział praktycznie jest równomierny. Natomiast dla warunków laboratoryjnych obserwuje się zasadnicze różnice, szczególnie pomiędzy XENON-WOM i UVCON. W wypadku SUNSET udział procesów odpowiada niezdegradowanemu materiałowi. Wynika to ze śladowego udziału w pobranej próbce warstwy powierzchniowej. Obserwacja ta stoi jednak w sprzeczności do wniosków z obserwacji optycznych i widm uzyskanych z SEM. Poliuretan P2 zachowuje się odmiennie. Materiał pochodzący ze starzenia w warunkach naturalnych, tj. Arizony i Florydy, ulega termicznej degradacji w identyczny sposób. Próbkę starzoną w warunkach laboratoryjnych zachowują się odmiennie dla każdego przypadku. W aparacie SUNSET próbki nie wykazują żadnych pośrednich etapów rozkładu. Z kolei dla próbek z UVCON następuje aż sześć etapów rozkładu w zakresie od 242 do 472°C .

Dla próbek silikonów nie udało się wykonać do końca wiarygodnych pomiarów. Zbyt duży był udział w pobranych do badań próbkach warstwy niezdegradowanej i to pochodzący od niej sygnał zdominował obserwowane widma TGA i DSC.

Uzyskane w pracy wyniki są rozwiązaniem postawionych w celu pracy problemów. Potwierdziły, że dla uzyskania kompletnego i pełnego obrazu przebiegu zmian w procesie degradacji polimerów należy przeprowadzić kompleksowe badania fizykochemiczne warstwy wierzchniej, ponieważ tylko taki zestaw badań pomoże scharakteryzować skutki wzajemnego oddziaływania procesów fizycznych i chemicznych podczas starzenia tworzyw polimerowych. Takie złożone badania pozwalają scharakteryzować względną szybkość i przebieg procesów degradacji polimerów. Ma to ogromne znaczenie ze względu na możliwość oszacowania czasu użytkowania polimerowej masy uszczelniającej w określonych warunkach środowiskowych, a przez to także ograniczenie odpadów powstających w wyniku zbyt krótkiego w praktyce czasu użytkowania zastosowanych polimerów.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Haviland G.S., Machinery Adhesives for Locking, Retaining, and Sealing, Dekker M., New York (1986).
- [2] Scheffler M.J., Connolly J.D., History of building joint sealants, Science and Technology of Buildings Seals, Sealants, Glazing and Waterproofing, Vol. 5, ASTM STP, M.A. Lacasse (ed.), ASTM International, West Conshohocken, PA 85-94 (1996).
- [3] Kamal M.R., Huang B., Handbook of Polymer Degradation, Hamid S.H., Amin M.B., Maadhah A.G. (eds.), Marcel Dekker, New York, 127-168 (1992).
- [4] Wolf A.T., Improving the service life of sealed cladding joints through a total qualitymanagement approach, Durability of Building and Construction Sealants, Wolf A.T. (Ed.), RILEM Publications, 45-59, Cachan, France (1999).
- [5] van der Vegt A.K., From polymers to plastics, (2002), www.vssd.nl/hlf/m008.htm
- [6] Cognard P., Sealants for Construction Part III, Elastomeric, High Performance Sealants (2004), www.SpecialChem4Adhesives.com.
- [7] Ding S.H., Liu D.Z., Duan L.I., Polym. Degradation Stability, 91, 1010 (2006).
- [8] Mittal K.L. Pizzi A. (Ed.), Handbook of sealant technology, Taylor and Francis Group, LLC; USA (2009).
- [9] Fay P.A., History of adhesive bonding, Adhesive Bonding-Science, Technology and Applications, Adams R.D. (ed.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge 3-22 (2005).
- [10] Forbes R.J., Studies in Ancient Technology, Brill, London (1964).
- [11] Alsalim H.S., Construction adhesives used in the buildings of Babylon, Adhasion, 5.151-156 (1981).
- [12] Skeist I., Miron J., History of adhesives, J. Macromol. Sci.-Chem., A15.1151-1163 (1981).
- [13] Marsden J.G., Handbook of Adhesives, Skeist I. (ed.), 536, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
- [14] Klosowski J.M. (ed.), Science and Technology of Bilding Seals, Sealants, Glazing, and Waterproofing, Vol. 7th, STP 1334, Ann Arbor MI (1999).
- [15] Fizyka materiałów polimerowych, Galina H. (red.), WNT, Warszawa (2008).
- [16] Askeland D.R., The Science and engineering of materials. Boston: PWS Engineering, (1984).
- [17] Cahn R.W., Haasen P., Kramer E.J. (ed.) Material Science and Technology. T.2, Corrosion and Environmental Degradation. Michael Schütze (ed.), Weinheim: WILEY-VCH, (2000).
- [18] Berge B., The Ecology of Building Materials., Oxford, Architectural Press (2000).
- [19] Tworzywa sztuczne, W. Szlezynghier, T 1-2, Wyd. Politechniki Rzeszowskiej (1996).
- [20] Chemia polimerów, Florjańczyk Z., Penczak S. (red.), T 1-3, Wyd. Politechniki Warszawskiej (1995).
- [21] Recykling materiałów polimerowych, Błedzki A.K. (red.) WNT. Warszawa (1997).
- [22] Redtenbacher J., On the degradation products of glyceryloxyde by dry distillation, Ann. Chem. Pharm., 47, 113-148 (1843) – reprint.

- [23] Frankland E., Duppa B.F., Investigations of acids of the acrylic acid type, *Ann. Chem. Pharm.*, 136, 1-31 (1865) – reprint.
- [24] Caspary W., Tollens B., On acrylic acid ester and acrylic acid, *Nachrichten von der Koniglichen Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität zu Gottingen*, 17, 335-336 (1872) – reprint.
- [25] Kahlbaum G.W.A., On polymeric acrylic acid methyl ester., *Ber. Deut.Chem. Ges.*, 13, 2348-2351 (1880) – reprint.
- [26] Röhm O., Praca doktorska, On the Polymerization Products of Acrylic Acid, University of Tubingen, Germany (1901) – reprint.
- [27] Young H.C., Acrylic sealants, *Building Seals and Sealants*, STP 606, Panek J.R. (ed.), ASTM International, West Conshohocken, PA, 62-77 (1976).
- [28] Panek J.R., Cook J.P., *Construction Sealants and Adhesives*, 3rd edition, J. Wiley & Sons, New York (1992).
- [29] Russell R.P., Process for producing polymers of olefines, *Standard Oil Development Company*, U.S. Patent 2, 139, 38 (1938).
- [30] Wurtz A., On the reactions of cyanuric acid and cyanic acid with ethyl oxide, methyl oxide, amyl oxide, and the resulting products, *Liebig's Ann. Chem. Pharm.*, 71, 326-342 (1849) – reprint.
- [31] Dilger K., *Automobiles, Adhesive Bonding-Science, Technology and Applications*, Adams R.D. (ed.), Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 357-385 (2005).
- [32] de Santis G.W., Polyurethane sealant-primer system, *Essex Chemical Corporation*, U.S. Patent 3.779.794 (1973).
- [33] Coyner R.N., Skujins P., Moisture curable polyurethane systems, *ConTech Inc.*, U.S. Patent 4.038.239 (1977).
- [34] Patrick J.C., Method of making plastic substances and product obtained thereby, U.S. Patent 1.996.486 (1935).
- [35] Patrick J.C., Ferguson H.R., Polysulfide polymer, *Thiokol Corporation*, U.S. Patent 2.466.963 (1949).
- [36] Lee T.C.P., Properties and Applications of Elastomeric Polysulfides, *Rapra Review Reports* 106, *Rapra Technology Limited*, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K. (1999).
- [37] Kaskel B.S., The metal and glass curtain wall, *CRM-Cultural Resource Management*, 18. 23-27 (1995), <http://crm.cr.nps.gov/archive/18-8/18-8-7.pdf>.
- [38] Scheffler M.J., Connolly J.D., History of building joint sealants., *Science and Technology of Buildings Seals, Sealants, Glazing and Waterproofing*, Lacasse M.A. (ed.), 5.85-94, STP 1271, ASTM International, West Conshohocken, PA (1996).
- [39] Cognard, Sealants for Construction Part III, Elastomeric, High Performance Sealants (2004), www.SpecialChem4Adhesives.com/.
- [40] Friedel C., Crafts J., On certain new organo-silicon combinations, *C.R. Hebd. Acad. Sci.*, 56.590-593 (1863).
- [41] Friedel C., Ladenburg A., On silicon chloroform and its derivatives (in German), *Liebig's Ann. Chem. Pharm.*, 143.118-128 (1867).
- [42] Ladenburg A., On the reduction products of silicic acid ethers and their derivatives, *Liebig's Ann. Chem. Pharm.*, 163/164.300-332 (1872).
- [43] Kipping F.S., Abrams J.T., Organic derivatives of silicon bis(dihydroxytetraphenylethane) orthosilicate, *J. Chem. Soc.*, 147.81-84 (1944).

- [44] Grignard V., Concerning certain novel organometallic compounds of magnesium and their application in the syntheses of alcohols and hydrocarbons, C.R. Acad. Sci., 130.1322-1324 (1900).
- [45] Kipping F.S., Organic derivatives of silicon. XXXII. The carbon-silicon binding, J. Chem. Soc., 130.104-107 (1927).
- [46] Rochow E.G., Preparation of organosilicon halides, General Electric Company, U.S. Patent 2.380.995 (1945).
- [47] Rochow E.G., The direct synthesis of organosilicon compounds, J. Amer. Chem. Soc., 67.1772-1774 (1945).
- [48] Muller R., Chemisch-Pharmazeutisches Werk von Heyden (VEB Silikonchemie), German Patent DD 5348 (1953).
- [49] Seyferth D., Dimethyldichlorosilane and the direct synthesis of methylchlorosilanes – the key to the silicones industry, Organometallics, 20, 4978-4992 (2001).
- [50] Berridge C.A., Organopolysiloxanes which cure at room temperature, General Electric Company, U.S. Patent 2.843.555 (1958).
- [51] Bruner L.B., Acyloxy-endblocked diorganopolysiloxanes, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 3.032.532 (1962); Acyloxysiloxanes and method of using them, U.S. Patent 3.035.016 (1962).
- [52] Sweet E., Silicone intermediates and rubbers, Rhone-Poulenc, U.S. Patent 3.189.576 (1965).
- [53] Nitzsche S., Wick M., Curing organopolysiloxanes, Wacker-Chemie, U.S. Patent 3.032.528 (1962).
- [54] Toporcer L., Crossan I., Low modulus room temperature vulcanizable silicone elastomer, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 3.817.909 (1974).
- [55] Klosowski J.M., Low modulus room temperature vulcanizable silicone elastomer with improved slump characteristics, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 3.996.184 (1976).
- [56] Sattlegger H., Noll W., Damm K., Goelitz H.D., Organopolysiloxane moulding compositions, stable in the absence of water, Bayer AG, U.S. Patent 3.378.520 (1968).
- [57] Weyenberg D.R., Method of making one-component room temperature curing siloxane rubbers, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 3.334.067 (1967).
- [58] Klosowski J.M., Meddaugh M.D., Methods of improving shelf life of silicone elastomeric sealant, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 4.772.675 (1988).
- [59] Joseph E., Trego B., Silicone elastomers and adhesion promoter therefore, Dow Corning S.A., U.S. Patent 4.602.078 (1986).
- [60] Speier J.L., Process for the production of organosilicon compounds, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 2.823.218 (1958).
- [61] Kusakabe M., Masaoka Y., Phanopoulos C., Review of innovative development of silyl-modified polymers for sealant, adhesive and coating applications, Pitt. Vern.-Europ. Coat., 81.43-50 (2005).
- [62] Mita T., Nakanishi H., Takase J., Isayama K., Tani N., Curable composition comprising polyether having silyl group, Kaneka Corporation, U.S. Patent 4.507.469 (1985).
- [63] Hirose T., Yukimoto S., Isayama K., Curable polymer composition comprising organic polymer having silicon-containing reactive group, Kaneka Corporation, U.S. Patent 4.837.401 (1989).

- [64] Hirose T., Isayama K., Curing composition containing polyether having reactive silicon-containing group and a (meth)acrylate polymer, Kaneka Corporation, U.S. Patent 4.593.068 (1986).
- [65] Kohmitsu S., Wakabayashi H., Hirose T., Isayama K., Curable polymer composition, Kaneka Corporation, European Patent 0.339.666 B1 (1995).
- [66] Seiter G.M., Polyurethane sealant containing trialkyloxysilane end groups, 3M Company, U.S. Patent 3.627.722 (1971).
- [67] Brode G.L., Conte L.B. Jr., Vulcanizable silicon terminated polyurethane polymers, Union Carbide Corporation, U.S. Patent 3.632.557 (1972).
- [68] Rizk S.D., Hsieh H.W.S., Prendergast J.J., Silicon-terminated polyurethane polymer, Essex Chemical Corporation, U.S. Patent 4.345.053 (1982).
- [69] Bryant E.R., Weis J.A., Vulcanizable silicon terminated polyurethane polymer composition having improved cure speed, Inmont Corporation, U.S. Patent 3,979.344 (1976).
- [70] Johnston R.R., Lehmann P., Process for producing prepolymers which cure to improved sealants, and products formed thereby, Witco Corporation, U.S. Patent 5.990,257 (1999).
- [71] Kennedy J.P., Weyenberg D.R., Wilczek L., Wright A.P., Method of preparing allylterminated polyisobutylene, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 4.758.631 (1988).
- [72] Kennedy J.P., Smith R.A., Ross L.R., Novel telechelic polymers, block copolymers, and processes for the preparation thereof, University of Akron, U.S. Patent 4.276.394 (1981).
- [73] [73] Sauntson J., Ceramic tile adhesives, Scott Bader Company Ltd., U.S. Patent 4.333.867 (1982).
- [74] Plueddemann E.P., Bonding thermoplastic resins to inorganic materials, Dow Corning Corporation, U.S. Patent 3.306.800 (1967).
- [75] Room temperature curable acrylate rubbers, U.S. Patent 3.453.230 (1969).
- [76] Kohno K., Nishikawa S., Hattori Y., Kitao K., Room temperature curing elastic composition, Sunstar Giken K.K., U.S. Patent 4.478.990 (1984).
- [77] Kusakabe M., Kitano K., Processes for preparing (meth)acrylic polymers having functional groups at the chain ends, Kaneka Corporation, European Patent Application 0.789.036 A2 (1997).
- [78] Favaro M., Mendichi R., Ossola F., Russo U., Simon S., Tomasin P., Vigato P.A., *Polym. Deg. Stab.*, 91(12). 3083-3096 (2006).
- [79] Plueddemann E.P., *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York (1982).
- [80] Huang M., *Adhesives Age*, 44(7).37 (2001).
- [81] Austin S.R., 3rd Symposium on Durability of Building and Construction Sealants and Adhesives, Denver, CO, (2008).
- [82] Wypych G., *Handbook of Material Weathering*, 2nd ed., Chem. Tec. Publ., Toronto, (1995).
- [83] Salby M., Shea D., Correlations between solar activity and the atmosphere. An unphysical explanation. *J. Geophys. Res.*, 96.22579-22595 (1991).
- [84] van Loon H., Labitzke K., The global range of the stratospheric decadal wave. Part I., *J. Climate*, 11.1529-1537(1998).
- [85] Mishchenko M.I., Cairns B., Kopp G., Schueler C.F., Fafaul B.A., Hansen J.E., Hooker R.J., Itchkawich T., Maring H.B., Travis L.D., Precise and accurate

- monitoring of terrestrial aerosols and total solar irradiance, Introducing the Glory mission., *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, 88.677-691 (2007).
- [86] Fröhlich C., Lean J., Solar radiative output and its variability: evidence and mechanisms., *Astronomy and Astrophysics Review.*, 12. 4. 273-320 (2004).
 - [87] Kopp G., Lawrence G., Rottman G., The Total Irradiance Monitor (TIM), *Scientific Results.*, *Solar Physics* 230.129-139 (2005).
 - [88] Gueymard C.A., The Sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models. *Solar Energy*, 76 (4).423-453 (2004).
 - [89] Gueymard C.A., Reference solar spectra, Their evolution, standardization issues, and comparison to recent measurements., *Thermospheric-ionospheric-geospheric (TIGER) Symposium, Advances in Space research*, 37(2).323-340. (2006).
 - [90] Commereuc S., Schiers S., Vemey V., Lacoste J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 69.6.1107-14 (1998).
 - [91] Dupuie J.L., Weber W.H., Scholl D.J., Gerlock J.L., *Polym. Deg. Stab.*, 7.3.339-48, (1997).
 - [92] Gerlock J.L., Smith C.A., Cooper V.A., Dusbiber T.G., Weber W.H., *Polym. Deg. Stab.*, 62.225-34 (1991).
 - [93] Gonon L., Troquet M., Fanton E., Gardette J-L., *Polym. Deg. Stab.*, 62.3.541-549 (1998).
 - [94] Allen N.S., Edge M., Ortega A., Sandoval G., Liauw C.M., Verran J., Stratton J., McIntyre R.B., *Polym. Deg. Stab.*, 85.3.927-946 (2004).
 - [95] Colom X., Canavate J., Sunol J.J., Pages P., Saurina J., Carrasco F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 87.1685-1691 (2003).
 - [96] Croll S.G., Skaja A.D., *J. Coat. Techn.*, 75. 945. 85-94 (2003).
 - [97] Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., *Polym. Deg. Stab.*, 79.3.385-397 (2003).
 - [98] Nguyen T., Byrd E., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 3.584 (1985).
 - [99] Hartshorn J.H., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 7.880 (1987).
 - [100] Rivaton A., *Angew. Makromol. Chem.*, 216.147 (1994).
 - [101] Wilhelm C., Gardette J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1.1411 (1994).
 - [102] Iring M., Szesztay M., Stirling A., Tudos F.J., *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 29.865 (1992).
 - [103] Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S., *Polym. Deg. Stab.*, 37.163 (1992).
 - [104] Tidjani A., Amaud R., *Polym. Deg. Stab.*, 39.285 (1993).
 - [105] Braun J.H., Cobranchi D.P., *J. Coat. Techn.*, 67.851.55-62 (1995).
 - [106] Bedia A., Paglicawan M.A., Bernas C.V, Bernardo S.T., Tosaka M., Kohjiya S., *J. Appl.Polym.Sci.* 87.6.931-938 (2003).
 - [107] Mathys Z., Burchill P.J., *Polym. Deg. Stab.*, 55.1.45-54 (1997).
 - [108] Nichols M.E., Tardiff J.L., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 83.113 (2000).
 - [109] Xu H.H.K., *J. Dent Res.*, 82(1).48 (2003).
 - [110] Girois S., Audouin L., Verdu J., Delprat P., Marot G., *Polym. Deg. Stab.* S1, 2. 125-32 (1996).
 - [111] Hoekstra H.D., Spoormaker J.L., Breen J., Audouin L., Verdu J., *Polym. Deg. Stab.*, 49.2. 251-62 (1995).
 - [112] Allen N.S., Palmer S.L., Marshall G.P., Gardette J.L., *Polym. Deg. Stab.*, 56.3.265-274 (1997).
 - [113] Audouin L., Anton-Prinet C., Verdu J., Mur G., Gay M., *Angew. Makromol. Chem.*, 261/262. 25-34 (1998).

- [114] Bellenger V., Ganem M., Mortaigne B., Verdu, J., Polym. Deg. Stab., 49.1.91-97 (1995).
- [115] Mani R., Singh R.P., Sivaram S., Lacoste J., Lemaire J., J. Macromol. Sci. A, 33.6.783-787 (1996).
- [116] Łabużek S., Nowak B., Pająk J., Biotechnologia, 463.110 (2003);
Nowak B., Pająk J., Łabużek S., Problemy Ekologii, 2.65 (2003).
- [117] Zyska B., Mikrobiologiczna Korozja Materiałów, WNT, Warszawa (1977).
- [118] Lenz R.W., Adv. Polym. Sci., 107.1 (1993).
- [119] Augusta J., Müller R.J., Widdecke H., Appl. Microbiol. Biotechnol., 39.673 (1993).
- [120] Hocking P.J., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C 32, 53 (1992).
- [121] Edge M., Hayes M., Mohammadian M., Allen N.S., Jewitt T.S., Brems K., Jones K., Polym. Deg. Stab., 32.131 (1991).
- [122] David C., Kesel C., Lefebvre F., Weiland M., Angew. Macromol. Chem., 216.21 (1994).
- [123] Wood P.L., Adhesive Techn., 15.2.8-11 (1998).
- [124] Worley S.D., Sun G., Trends Polym. Sci., 4.11.364-370 (1996).
- [125] Andrady A.L., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C34, 25 (1994).
- [126] Casas J., Zhao Q., Donovan M., Untereker D., Polym. Mat. Sci. Eng., 79.512-523 (1998).
- [127] Zyska B., Katastrofy, awarie i zagrożenia mikrobiologiczne w przemyśle i budownictwie, Wyd. PŁ (2001).
- [128] Ho K.L.G., Pometto A.L., Hinz P.N., Gadea-Rivas A., Briceno J.A., Rojas A.J., Environ. Polym. Deg., 7.4.167-72 (1999).
- [129] Hsu S.H., Chen J.Y., Polym. Deg. Stab., 65.3. 341-345 (1999).
- [130] Matsunaga M., Whitney P.J., Polym. Deg. Stab., 70.3.25-32 (2000).
- [131] Ishigaki T., Sugano W., Ike M., Taniguchi H., Goto T., Fujita M., Polym. Deg. Stab., 78.3.505-510 (2002).
- [132] Lenz R.W., Adv. Polym. Sci., 107.1 (1993).
- [133] Sumner C., Sabot A., Tumer K., Krause S., Analytical Chem., 72.21.5225-5232 (2000).
- [134] Wang G.B., Labow R.S., Santerre J.P., Macromolecules, 33.20.7321-7327 (2000).
- [135] Wu C., Jim T.F., Gan Z., Zhao Y., Wang S., Polymer., 41.10.3593-3597 (2000).
- [136] Shirahama H., Umemoto K., Yasuda H., J. Biomaterials Sci., Polym. Ed., 10.6.621-639 (1999).
- [137] Lee W-K., Iwata T., Abe H., Doi Y., Macromolecules, 33.26.9535-9541 (2000).
- [138] Mischnick P., Heinrich J., Gohdes M., Wilke O., Rogmann N., Macromol.Chem. Phys., 201.15.1985-1895 (2000).
- [139] Wool R.P., Raghavan D., Wagner G.C., Billieux S., J. Appl. Polym. Sci., 77.8.1643-1657 (2000).
- [140] Hirotsu T., Ketelaars A.A.J., Nakayama K., Polym. Deg. Stab., 68.3.311-316 (2000).
- [141] Dupret I., David C., Daro A., Polym. Deg. Stab., 67.3.505-513 (2000).
- [142] Hsu Shan-hui, Huang Tsung-bin, Polym. Deg. Stab., 67.1.171-178 (2000).
- [143] Hocking P.I., J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys., C 32, 53 (1992).
- [144] Edge M., Hayes M., Mohammadian M., Allen N.S., Jewitt T.S., Brems K., Jones K., Polym. Deg. Stab., 32.131 (1991).
- [145] Oh S.T., Min B.K., Ha C.S., Cho W.J., J. Appl. Polym. Sci., 52.583 (1994).

- [146] Verkholantsev V.V., Eur. Coat. J., 4.56-60 (2000).
- [147] Polowinska A., Szosland L., Polowinski S., Polimery, 44.351-355 (1999).
- [148] Nho Y.C., Park J.S., Jin J.H., Kwon O.H., J. Macromol. Sci., A. 36A.5 (1999); 6.731-740 (1999).
- [149] Tsibouklis J., Stone M., Thorpe A.A., Graham P., Peters V., Heerlien R., Smith J.R., Green K.L., Nevell T.G., Biomaterials, 20.13.1229-1235 (1999).
- [150] Gabriele M.C., Modern Plast. Intl., 28.9.88 (1998).
- [151] Gillat J., Surface Coat. Intl., 80.4.172-177 (1997).
- [152] Gre J.A., Modern Plast.Intl., 27.9.61 (1997).
- [153] Lemaire J., Amaud R., Dabin P., Scott G., Al-Malaika S., Chohan S., Fauve A., Maarouti A., J. Macromol.Sci., A. 32 A.4.731-741 (1995).
- [154] Ho K-L.G., Pometto A.L., Hinz P.N., Gadea-Rivas A., Brieno J.A., Rojas A., J. Environ. Polym. Deg., 4.167-172 (1999).
- [155] Gordon S.H., Imam S.H., Shogren R.L., Govind N.S., Greene R.V., J. Appl. Polym. Sci., 76.12.1767-1776 (2000).
- [156] Kendall-Torry T., Wright J., Eur. Adhesives & Sealants, 14.3.17-20 (1997).
- [157] Searle N.D., Handbook of Polymer Degradation, 2nd ed., Hamid S.H. (ed.), 605-643, Marcel Dekker, New York (2000).
- [158] Martin J.L., Eur. Adhesives & Sealants, 14.2.15 (1997).
- [159] Seal K.J., Polym. Paint Colour J., 185.4369.12-14 (1995).
- [160] Simpson D., Irovanoda J., Adhesive Techn., 15.2.12-23 (1998).
- [161] Zaikov G.E., Gumargalieva K.Z., Kalinina I.G., Semenov S.A., Ryzhkov A.N., Moiseev N.V., Mironovu N.N., Polym. Deg. Stab., 48.2.243-253 (1995).
- [162] Albertsson A.C., Karlsson S., J. Environ. Polym. Deg., 4.1.51-53 (1996).
- [163] Albertsson A.C., Erlsson B., Hakkarainen M., Karlsson S., J. Environ. Polym. Deg., 6.4.187-195 (1998).
- [164] Al-Malaika S., Chohan S., Coker M., Scott G., Arnaud R., Dabin P., Fauve A., Lemaire J., J. Macromol. Sci. A., 32 A.4.709-730 (1995).
- [165] Welch M.J., Counsell J.C., Lawton C.V., J. Oil Colour Chem. Assoc., 63.137 (1980).
- [166] Gan L.M., Ong H.W.K., Tan T.L., Durability Building Mater., 3.225 (1986).
- [167] Gan L.M., Ong H.W.K., Tan T.L., Durability Building Mater., 4.35 (1986).
- [168] Gan L.M., Ong H.W.K., Tan T.L., Chew C.H., Lai F.N., Durability Building Mater., 2. 379. (1985).
- [169] Sharman W.R., Fry J.I., Whitney R.S., Durability Building Mater., 2.79 (1983).
- [170] Crowder J.R., Ali M.A., Durability Building Mater., 3.115 (1985).
- [171] Klosowski J.M., Owen M.J., Polym. Mat. Sri. Eng., 56.469 (1987).
- [172] Karpati K.K., J. Coat. Technol., 56.57 (1984).
- [173] Parker B.M., Int. J. Adhes. Adhes., 13 (1993).
- [174] O'Connor T.F., Panek J.R., Science and Technology of Building Seals, Sealants and Waterproofing., Klosowski J.M, (ed.), STP 1200, ASTM, Philadelphia, (1992).
- [175] Fedor G.R., Science and Technology of Building Seals, Sealants and Waterproofing., Klosowski J.M, (ed.), STP 1200, ASTM, Philadelphia, (1992).
- [176] Bridgewater T.J., Carbary L.D., Science and Technology of Building Seals, Sealants and Waterproofing., Klosowski J.M, (ed.), STP 1200, ASTM. Philadelphia, (1992).
- [177] Beech J., Beasley, J., Science and Technology of Building Seals, Sealants and Waterproofing., Klosowski J.M. (ed.), STP 1200, ASTM, Philadelphia,(1992).
- [178] Chew M.Y.L., Polym. Testing, 19.6.653-665 (2000).

- [179] Daniels L., *Adhesive Techn.*, 15.4.22-33 (1998).
- [180] Wolf A.T., *Adhesives Age*, 41.5.44-48 (1998).
- [181] Wolf A.T., *Ageing Resistance of Building and Construction Sealants – Part I, Durability of Building Sealants.*, Beech J.C., Wolf A.T. (eds.), RILEM. (2000).
- [182] Beech J., Beasley J., *Effects of natural and artificial weathering on building sealants.*, *Sci. Techn. Of Building Seals, Sealants, Glazing Waterproofing*, Nieastro D.H. (ed.), STP 1243, ASTM (1995).
- [183] Lacasse M.A., Paroli R.M., *Evaluating durability of sealants.*, *Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing and Waterproofing*, Nieastro D.H. (ed.), STP 1243, ASTM (1995).
- [184] Gorman P.C., *Weathering of various sealants in the field.*, *Sci. Techn. of Building Seals, Sealants, Glazing Waterproofing*. Nieastro D.H. (ed.), STP 1243, ASTM., (1995).
- [185] Beasley J.L., Jenkins M.R., *The effect of artificial weathering and movement accommodation testing on building sealants.*, *Sci. Techn. of Building Seals, Sealants, Glazing Waterproofing*, Lacasse M.A. (ed.), STP 1271, ASTM (1996).
- [186] O'Neil V.K., Wolf A.T., *Effect of waterproofing sealants on building aesthetics – Part II*, *Sci. Techn. Of Building Seals, Sealants, Glazing Waterproofing*, Lacasse M.A. (ed.), ASTM., STP 1271, (1996).
- [187] Pagliuca A., Hutchinson A.R., *Durability of resealed building joints*, *Durability of Building Sealants*, Beech J.C., Wolf A.T. (eds.), RILEM (2000).
- [188] Wypych G., Lee F., Purdeyhimi B., *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 83.143 (2000).
- [189] Wypych G., Lee F., Purdeyhimi B., *Durability of Building and Construction Sealants*, Wolf A.T. (ed.), RILEM (2000).
- [190] Wypych G., *Handbook of Material Weatchingering*, 4th ed., ChemTec Publ., Toronto (2008).
- [191] Onuoha U.O., *Durability of Building and Construction Sealants*, Wolf A.T. (ed.), RILEM (2000).
- [192] Wolf A.T., *Durability of Building and Construction Sealants*. RILEM (1999).
- [193] Allen N.S., *Aging and stabilisation of fillrd polymers*, *Polym. Degrad. Stab.*, 61,183-199 (1998).
- [194] Carbary L.D., Zimmer E.A., ASTM., SP 1453, 303-309, (2004).
- [195] Miyauchi H., Enomot N., Sugiyama S., Kyoji T., ASTM International, I.7.206-212 (2004).
- [196] O'Connor A.E., Kingston T., ASTM International, STP 1453.143-155 (2004).
- [197] Searle N.D., ASTM International, STP 1453.355-371 (2004).
- [198] Gallo R., Brambilla L., Castiglioni C., Ipsale S., Severini F., Quasso F., Consolati G., *Eur Polym. J.*, 359-366 (2005).
- [199] Garcia D., Black J., *Polym. Maten Sci. Eng.*, 83.391-392 (2000).
- [200] Czandema A.W., Pern F.J., *Solar Energy Mater-Solar Cells*, 43.101 (1996).
- [201] Pem E.J., *Solar Energy Mater-Solar Cells*, 41/42.587 (1996).
- [202] Kojima T., Yanagisawa T., *Solar Energy Mater-Solar Cells*, 85.1.63-72 (2005).
- [203] Wallner G.M., Weigl C., Leitgeb R., Lang R.W., *Polym. Deg. Stab.*, 85.3.1065-1070, (2004).
- [204] Wypych G., Kuberski S.M., Lee F., Schall F., *Mechanism of sealant failure – the important criterion of equipment selection for weathering studies*, STP 1441, Walker J.F. (ed.), ASTM International, Ch.J. Parise, Chem.Tech. Publ., Toronto (2002).

- [205] Paroli R.M., Cole K.C., Delgado A.H., Evaluating the weatherability of polyurethane sealants, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, No. 598.117-136 (1995).
- [206] [206] Pourdeyhimi B., Nayernouri A., Xu B., *Textile Research Journal*, 64.3.130 (1994).
- [207] Pourdeyhimi B., Lee F., *European Coatings Journal*, 11.804 (1995).
- [208] Hoyle C.E., Kim K.J., Report, AD-A172.619 (1986).
- [209] Hoyle C.E., Kim K.J., *Polym. Prep.*, 28.415 (1987).
- [210] Fedor G.R. Brennan P., Correlation of accelerated and natural weathering of sealants, *Adhesive Age*, 33 (5).25-29 (1990).
- [211] Wypych G., Kuberski S.M., Lee F., Sealant Failure Morphology., *Durability of Building and Construction Sealants and Adhesives.*, STP 1453, 310-321, ASTM. (2004).
- [212] Wypych G., *Weathering of Plastics: Testing to Mirror Life Performance*, ChemTec Publ. Norwich NY (1999).
- [213] Wolf A.T., Durability assessment methodologies for sealed building joints; *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, 598 (1995).
- [214] Vandereecken P., Wolf A.T., Bolte H., Investigation of the surface degradation of polysulfide sealants upon outdoor weathering, using FTIR spectroscopy, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, 598 (1995).
- [215] Wolf A.T., Bolte H., Böttger T., Correlation of accelerated and natural ageing results, *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, 598 (1995).
- [216] Pourdeyhimi B., Sobus J. Xu B., *Textile Research Journal*, 63.9.523 (1993).
- [217] Wolf A.T., Durability Testing of Sealants Trouble with Sealants – Sealant Technology Conference, Oxford Brookes University, School of Technology (2004).
- [218] Enomoto N., Ito A., Shimizu I., Matsumura T., Takane Y., Tanaka K., *Durability of Building and Construction Sealants and Adhesives*, 2nd ed., Wolf A.T. (ed.), STP 1488, 82-90., ASTM International (2007).
- [219] Pourdeyhimi B., Lee F., *European Coatings Journal*, 11.804 (1995).
- [220] Wolf A.T., *Materials and Structures*, 41(9), 1487-1495 (2008).
- [221] Macrophotography, Sheh R. (2007); www.flickr.com/photos
- [222] Close-up and Macrophotography, Davies A., Focal Press, Elsevier London (2010).
- [223] Advanced Lighting Techniques for Mineral photography, Wendell E., Wilson A., Vol. 1, 2 (2005) /www.MineralogicalRecord.com
- [224] A guide for digital photographers, Rod & Robin Deutschmann, Amherst Media, Inc. Buffalo, N.Y. US. (2011).
- [225] Gibbons J., *Am. Laboratorium.*, 19.33 (1987).
- [226] Durcova O., *Acta Polym.*, 34.410 (1983).
- [227] Malinowski M., *Anal. Chem.*, 49.223 (1977).
- [228] Gillette P., *Appl. Spectrosc.*, 36.661 (1982).
- [229] Carangelo P., *Am. Laboratorium.*, 22.51 (1990).
- [230] Ewen D., *Thermochim. Acta*, 86.251 (1985).
- [231] Compton D., *Res.*, 31.68 (1989).
- [232] Su Hua Ding, Da Zhuang Liu, Durability evaluation of building sealants by accelerated weathering and thermal analysis., *Construction and Building Materials*, 20.878-881 (2006).
- [233] Horner G., Rembold M., *Org. Coat. Sci. Technol.*, 6.55 (1983).
- [234] Tera FM., Michael MN., Hebeish A., *Polym. Degrad. Stab.*, 16.163 (1986).
- [235] Weir NA, Arct J, Lee JK; *Eur. Polym. J.*, 29 (1993).

- [236] Fukuda Y., Osawa Z., Polym. Deg. Stab., 34.75 (1991).
- [237] Torikai A., Mitsuoka T., Fueki K., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 31.2785 (1993).
- [238] Andreopoulos A.G., Pappa A., Tzamtzis N., Polym. Testing, 13.3 (1994).
- [239] Severini F., Gallo R., Ipsale S., Ricca G., Polym. Deg. Stab., 41.103 (1993).
- [240] Kubota H., Takahashi K., Ogiwara Y., Polym. Deg. Stab., 33.115 (1991).
- [241] Bell B., Beyer D.E., Maecker N.L., Papenfus R.R., Priddy D.B., J. Appl. Polym. Sci., 54.1605 (1994).
- [242] Honekamp J.E., Maekcker N.L., J. Appl. Polym. Sci., 54.1593 (1994).
- [243] Pickett J.E., Moor E.J., Polym. Deg. Stab., 4. 231 (1993).
- [244] Masson J-F., Pelletier L., Collins P., Rapid FTIR Method for Quantification of Styrene-Butadiene Type Copolymers., Bitumen Journal of Applied Polymer Science, 79.5.1034-1041 (2001).
- [245] Gardette J.L., Lemaire J., Makromol. Chem., 183.2415 (1982).
- [246] Gauvin P., Lemaire J., Makromol. Chem., 188.1815 (1987).
- [247] Gardette J.L., Lemaire J., Polym. Deg. Stab., 33.77 (1991).
- [248] Gardette, J.L.; Lemaire J., Polym. Deg. Stab., 6.135 (1984).
- [249] Gardette J.L., Lemaire J., Polym. Deg. Stab., 34, 135 (1991).
- [250] Israeli Y., Lacoste J., Lemaire J., Singh R.P., Sivaram S., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 32.485 (1994).
- [251] Adam C., Lacoste J., Lemaire J., Polym. Deg. Stab., 32.51 (1991).
- [252] Israeli Y., Lacoste J., Cavezzan J., Lemaire J., Polym. Deg. Stab., 42.267 (1993).
- [253] Lacoste J., Adam C., Siampiringue N., Lemaire J., Eur. Polym. J., 30.433,(1994).
- [254] Haillant O., Lemaire J., Polym. Deg. Stab., 91.11.2748-2760 (2006).
- [255] Chien Y.Y., Pearce E.M., Kwei T.K., J. Polym. Sci., Polym. Chem., 29.849 (1991).
- [256] Yang C.Q., Martin L.K., J. Appl. Polym. Sci., 51.389 (1994).
- [257] Allen N.S., Edge M., Corrales T., Catalina F., Polym. Deg. Stab., 61.1.139-149 (1998).
- [258] Allen N.S., Katami H., Polym. Deg. Stab., 52.3.311-320 (1996).
- [259] Allen N.S., Palmer S.J., Marshall G.P., Luc-Gardette J., Polym. Deg. Stab., 56.3. 265-74 (1997).
- [260] Amin M.B., Hamid H.S., Khan J.H., J. Polym. Eng., 14.4.253-267 (1995)
- [261] Anton-Prinet C., Mur G., Gay M., Audouin L., Verdu J., Polym. Deg. Stab., 60. 2/3.265-73 (1998).
- [262] Allen N.S., Edge M., Ortega A., Llauw C.M., Stratton J., McIntyre R.B., Polym. Deg. Stab., 78. 3.467-478 (2002).
- [263] El-Kader K.M.A., El-Lawindy A.Y.M., Mansour A.F., Abdel H.S.F., J. Appl. Polym. Sci., 84.6.1295-1299 (2002).
- [264] Dupuie J.L., Weber W.H., Scholl D.J., Gerlock J.L., Polym. Deg. Stab., 57.3. 339-348 (1997).
- [265] Lagaron J.M., Dixon N.M., Gerrard D.L., Reed W., Kip B.J., Macromolecules, 31.17.5845-3852 (1998).
- [266] Lagaron J.M., Dixon N.M., Reed W., Pator J.M., Kip B.J., Polymer., 40.10.2569-2586 (1999).
- [267] Lagaron J.M., Pastor J.M., Kip B.J., Polymer., 40.7.1629-1636 (1999).
- [268] Vandenabeele P., Lambert K., Matthys S., Schudel W., Bergmans A., Moens L., Anal. Bioanal. Chem. 383.4.707 (2005).
- [269] Marengo E., Liparota M.C., Robotti E., Bobba M., Gennaro M.C., Anal. Bioanal. Chem., 381.4.8 (2005).

- [270] "Building Seals and Sealants" ASTM Vol. 04.07. Nov. (2009).
- [271] Searle N.D., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 3rded., Vol. 4, Kroschwitz J.I., (ed.), Wiley-Interscience, Hoboken N.J., 629-659 (2003).
- [272] Jones T.G.B., Lacasse M.A., Durability of Building Sealants, RILEM Report 21, Wolf A.T. (Ed.), RILEM Publications, Cachan, France, 73-105 (1999).
- [273] Wolf A.T., Polym. Degrad. Stab., 23, 135-163 (1989).
- [274] Beech J.C., Turner C.H.C., Building Research and Practice, 11(5), 287-291 (1983).
- [275] Hutchinson A.R., Jones T.G.B., Atkinson K.E., Proceedings of the International RILEM Symposium on Durability of Building Sealants, Wolf A.T. (Ed.), E& FN Spon, London, 9-116 (1999).
- [276] Fischer R.M., Ketola W.D., Service Life Prediction: Challenging the Status Quo, Martin J.W., Ryntz R.A., Dickie R.A. (eds.), Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell, PA, 79-92 (2005).
- [277] Nichols M.E., Darr C.A., ACS Symposium Series, 722, 333-353 (1999).
- [278] Patil D., Gilbert R.D., Fornes R.E., J. Appl. Polym. Sci., 41, 1641-1650 (1990).
- [279] ISO 877-94, Plastics-Methods of Exposure to Direct Weathering, to Weathering Using Glass Filtered Daylight, and to Intensified Weathering by Daylight Using Fresnel Mirrors.
- [280] ASTM G90-05, Standard Practice for Performing Accelerated Outdoor Weathering of Nonmetallic Materials Using Concentrated Natural Sunlight, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [281] ASTM D4364-02, Standard Practice for Performing Outdoor Accelerated Weathering Tests of Plastics Using Concentrated Sunlight, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.02.
- [282] ASTM G113-06, Standard Terminology Relating to Natural and Artificial Weathering Tests of Nonmetallic Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [283] ASTM C1589-05, Standard Practice for Outdoor Weathering of Construction Seals and Sealants, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [284] Wolf A.T., Materials and Structures, 41(9), 1487-1495 (2008).
- [285] Crewdson M.J., Durability of Building Sealants, RILEM Report 21, Wolf A.T. (ed.), RILEM Publications, Cachan, France, 173-180 (1999).
- [286] Hardcastle K., Searle N.D., Plastics and Coatings, Durability-Stabilization Testing, Ryntz R.A. (ed.), Hanser Gardner Publishers, Cincinnati, OH, 189-240 (2000).
- [287] ASTM G7-05, Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [288] ASTM G24-05, Standard Practice for Conducting Exposures to Daylight Filtered Through Glass, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [289] ISO 877-94, Plastics-Methods of Exposure to Direct Weathering, to Weathering Using Glass-Filtered Daylight, and to Intensified Weathering by Daylight Using Fresnel Mirrors.
- [290] ASTM G154-06, Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [291] Ketola W.D., Robbins J.S., Accelerated and Outdoor Durability Testing of Organic Materials, Ketola W.D., Grossman D. (Eds.), STP 1202, ASTM International, 133-151 (1994).

- [292] Karpati K.K., *Adhesives Age*, 16 (11), 27-30 (1973).
- [293] Beech J.C., *Materials and Structures*, 18, 473-482 (1985).
- [294] Ashton H. E., *Permanence of Organic Coatings*, G.G. Schurr (ed.), STP 781, ASTM International 67-85, (1982).
- [295] Karpati K.K., *Adhesives Age*, 23(1), 41-47 (1980).
- [296] Karpati K.K., *Materials and Structures*, 22, 60-63 (1989).
- [297] Sharman W.R., Fry J.I., Whitney R.S., *Durability of Building Materials*, 2.79-90 (1983).
- [298] Karpati K.K., *J. Coatings Technol.*, 50(641), 27-30 (1978).
- [299] Turnbull A., Falla N., White D., Winter T., *Polym. Testing*, 15(5), 455-466 (1996).
- [300] ISO 4892-1/1999, *Plastics-Methods of Exposure to Laboratory Light Sources-Part 1*.
- [301] ASTM G151-06, *Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials, Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [302] ASTM G183-05, *Standard Practice for Field Use of Pyranometers, Pyrliometers and Radiometers*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [303] ISO 9370-1997, *Plastics-Instrumental Determination of Radiant Exposure, Weathering Tests-General Guidance and Basic Test Method*.
- [304] Searle N.D., *Handbook of Polymer Degradation*, 2nd (ed.), Hamid S.H. (ed.), Marcel Dekker, New York, 605-643 (2000).
- [305] ASTM G178-03, *Standard Practice for Determining the Activation Spectrum of a Material (Wavelength Sensitivity to an Exposure Source) Using the Sharp Cut-On Filter or Spectrographic Technique*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [306] ASTM G155-05, *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [307] ISO 4892-2/2006, *Plastics-Methods of Exposure to Laboratory Light Sources-Part 2, "Xenon Arc Lamps."*
- [308] ISO 4892-3/2006, *Plastics-Methods of Exposure to Laboratory Light Sources-Part 3, "Fluorescent UV Lamps"*.
- [309] ASTM C1442-06, *Standard Practice for Conducting Tests on Sealants Using Artificial Weathering Apparatus*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [310] Wolf A.T., *Materials and Structures*, 34, 579-588 (2001).
- [311] ASTM C1501-04, *Standard Test Method for Color Stability of Building Construction Sealants as Determined by Laboratory Accelerated Weathering Procedures*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [312] ASTM C1519-04, *Standard Practice for Evaluating Durability of Building Construction Sealants by Laboratory Accelerated Weathering Procedures*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [313] ASTM C510-05a, *Standard Test Method for Staining and Color Change of Single or Multicomponent Joint Sealants*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [314] ASTM C793-05, *Standard Test Method for Effects of Laboratory Accelerated Weathering on Elastomeric Joint Sealants*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [315] ASTM C794-06, *Standard Test Method for Adhesion-In-Peel of Elastomeric Joint Sealants*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.

- [316] ASTM C1248-05, Standard Test Method for Staining of Porous Substrates by Joint Sealants, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [317] ASTM C1184-05, Standard Specification for Structural Silicone Sealants, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [318] ASTM C1518-04, Standard Specification for Precured Elastomeric Silicone Joint Sealants, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [319] ASTM C1523-04, Standard Test Method for Determining Modulus, Tear and Adhesion Properties of Precured Elastomeric Joint Sealants, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [320] ASTM C1382-05, Standard Test Method for Determining Tensile Adhesion Properties of Sealants When Used in Exterior Insulation and Finish Systems (EIFS) Joints, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [321] ASTM C732-06, Standard Test Method for Aging Effects of Artificial Weathering on Latex Sealants, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [322] ASTM C734-06, Standard Test Method for Low-Temperature Flexibility of Latex Sealants after Artificial Weathering, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [323] ASTM C1257-06a, Standard Test Method for Accelerated Weathering of Solvent-Release-Type Sealants, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 04.07.
- [324] Wolf A.T., Materials and Structures, 34, 579-588 (2001).
- [325] Wolf A.T., Materials and Structures, 41(9), 1497–1508 (2008).
- [326] ISO 11600/2002, Building Construction-Jointing Products-Classification and Requirements for Sealants.
- [327] Jones T.G.B., Hutchinson A.R., Wolf A.T., Materials and Structures, 34, 332-341 (2001).
- [328] Miyauchi H., Enomoto N., Sugiyama S., Tanaka K., Durability of Building and Construction Sealants and Adhesives, Wolf A.T. (Ed.), STP 1453, ASTM International, 206-212 (2004).
- [329] Enomoto N., Test Results for Weathering of Sealants, RILEM TC190- SBJ meeting, Berlin, Germany (2006).
- [330] Fedor G.R., Brennan P., Adhesives Age, 33(5), 25-29 (1990)
- [331] Beech J.C., Beasley J.L., Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing and Waterproofing, Vol. 3rd, Myers J.C. (ed.), STP 1254, ASTM International, 33-50 (1994).
- [332] Beech J.C., Beasley J.L., Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing and Waterproofing, Vol. 4th, Nicastro D.H. (ed.), STP 1243, ASTM International, 65-76 (1994).
- [333] Beasley J.L., Durability of Building Sealants, RILEM Proceedings 28, Beech J.C., Wolf A.T. (eds.), E & FN Spon., London, 17-25 (1996).
- [334] ISO 11431/2002, Building Construction-Jointing Products-Determination of Adhesion/Cohesion Properties of Sealants after Exposure to Heat, Water and Artificial Light Through Glass.
- [335] CIE Publication No. 85/1989, Recommendations for the Integrated Irradiance and the Spectral Distribution of Simulated Radiation for Testing Purposes – Solar Spectral Irradiance, ISBN 3 900734 224.
- [336] JIS A1439-1997, Test Methods of Sealants for Sealing and Glazing in Buildings.
- [337] Wolf A.T., Oba K., Durability of Building Sealants, RILEM Report 21, Wolf A.T. (ed.), RILEM Publications, Cachan, France, 323-342 (1999).

- [338] Boettger T., Bolte H., Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing, and Waterproofing, Vol. 7th, Klosowski J.M. (ed.), STP 1334, ASTM International, 66-80 (1998).
- [339] Lacasse M.A., Paroli R.M., Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing, and Waterproofing, Vol. 4th, Nicastro D.H. (ed.), STP 1243, ASTM International 65-76 (1994).
- [340] Malik T.M., Leonard N.E., Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing, and Waterproofing, Vol. 3rd, Myers J.C. (ed.), STP 1254, ASTM International, 21-32 (1994).
- [341] Paroli R.M., Delgado A.H., Cole K.C., Canadian J. Appl. Spectroscopy, 39.7-14 (1994).
- [342] Paroli R.M., Delgado A.H., Am.Chem.Soc., Symposium Series, 581.129-148 (1994).
- [343] Paroli R.M., Delgado A.H., Cole K.C Am, Chem. Soc., Symposium Series, 598. 117-136 (1995).
- [344] Howell B.A., Pan B., Thermochimica Acta, 357. 119-125 (2000).
- [345] Gerlock J.L., Mielewski D.F., Bauer D.R., Polym. Degrad. Stab., 20, 123-134 (1988).
- [346] Simms J.A., J. Coatings Technol. 59 (748).45-53 (1987).
- [347] Fischer R.M., Ketola W.D., Handbook of Polymer Degradation, 2nd ed, Hamid S.H. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 645-669 (2000).
- [348] Karpati K.K, Durability of Building Materials, 5, 35-51 (1981).
- [349] Lacasse M.A., Science and Technology of Building Seals, Sealants, Glazing, and Waterproofing, Vol. 3rd, Myers J.C. (Ed.), STP 1254, ASTM International, 5-20 (1994).
- [350] ASTM G 172-03, Standard Guide for Statistical Analysis of Accelerated Service Life Data, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.04.
- [351] Kuberski S.M., Cichomski M., Bomba-Stolarek A., Influence of Plasma Treatment on Artificially Aged PVC, Proceedings of Modern polymeric materials for environmental applications, K. Pielichowski (ed.), 3rd International Seminar; Modern polymeric materials for environmental applications 3.73-76, Kraków (2008).
- [352] Kuberski S.M., Bomba-Stolarek A., Krawczyk-Kłys I., Influence of weathering processes on adhesive properties of plasma-modified SBS, 4th European Weathering Symposium – Natural and Artificial Ageing of Polymers, C35EEES Publication, 11.335-341 (2009).
- [353] Pagacz J., Pielichowski K., Kuberski S.M., Study of ageing process of poly(vinyl chloride) /montmorillonite nanocomposites, 4th European Weathering Symposium – Natural and Artificial Ageing of Polymers, CEEES Publication, 11, (2009).
- [354] Rożniakowska M., Weatchering polimerów., (praca dyplomowa) WIPOS PŁ (2004).
- [355] Kuberski S.M., Jędraszek-Bomba A., Comparative Study of Sealants Durability. Part 2. Surface Morphology, 2nd International Seminar Proceedings of Modern polymeric materials for environmental applications; EC Marie Curie Programme (FP 5)(HPMT-CT-2001-00379), 2.82-85, Kraków (2006).
- [356] Chew M.Y.L., Internat. Jour. Archit. Sci. 5.1.5-10,(2004).
- [357] Bolland J.L., Gee G., Trans. Faraday Soc., 42. 236 (1946).
- [358] Mark H.F., Mesrobian R.B., Ann. Rev. Phys. Chem., 1.325 (1950).

- [359] Schollenberger C.S., Stewar F.D., J. Elastoplastics, 3,28 (1971).
- [360] Schollenberger C.S., Stewar F.D., J. Elastoplastics, 4,294 (1972).
- [361] Nevskii L.V., Tarakanov O.G., Belyakov V., J. Polym. Sci. Polym. Lett. (ed.), 23,193 (1968).
- [362] Ulrich H., J. Elastom. Plast., 18,147 (1986).
- [363] Cao H., Yuan J-P., Zhang R., Huang C-M., He Y., Sandreczki T.C., Jean Y.C., Nielsen B., Suzuki R., Ohdari T., Macromolecules, 32,18.5925-33 (1999).
- [364] Wilhelm C., Gardette J-L., Polymer, 38,16.4019-31 (1997).
- [365] Wilhelm C., Gardette J-L., Polymer, 39,24.5973-80 (1998).
- [366] Hoyle C.E., Kim K.J., Polym. Prep., 28,415 (1987).
- [367] Kuberski S.M., Jędraszek-Bomba A., Zastosowanie metod IR w badaniach zmian powierzchniowych materiałów archeologicznych na przykładzie tkanin, XI Sympozjum – Metody spektroskopowe w badaniu materiałów i związków chemicznych, 109-115, Poznań (2006).
- [368] Kuberski S.M., Jędraszek-Bomba A., Kowalski K., Alternatywa dla pomiarów FTIR/TG, XI Sympozjum Metody spektroskopowe w badaniu materiałów i związków chemicznych, 116-125, Poznań (2006).
- [369] Kuberski S.M., Jędraszek-Bomba A., Comparative Study of Sealants Durability. Part 3. FTIR ATR Investigations of Sealants Surface in Laboratory and in Natural Environment, 2nd International Seminar, Proceedings of Modern polymeric materials for environmental applications; EC Marie Curie Programme (FP 5) (HPMT-CT-2001-00379), 2.86-89, Kraków (2006).
- [370] Kuberski S.M., Rogowski J., Jędraszek-Bomba A., New Aspects of PVC Weathering, 3rd European Weathering Symposium "Natural and Artificial Aging of Polimer" 8.61-70 (2007).
- [371] Allen N.S., Regan C.J., McIntyre R., Jonson B.W., Dunk W.A.E., Prog. Org. Coat. 32,1-16 (1997).
- [372] Weir N.A., Arct J., Ceccarelli A., Siren A., Eur.Polymer J., 30,701 (1994).
- [373] Rivaton A., Gardette H., Polym.Deg.Stab.,66,385 (1999).
- [374] Hofaker S., Mechtel M., Mager M., Kraus H., Prog.Org.Coat.45,3.159-163 (2002).
- [375] Wolf A.T., Durability of silicone sealants. RILEM (1999).
- [376] Carbary L.D., Zimmer E.A., ASTM Special Techn.Publ. STP.1453.303 (2004).
- [377] Kuberski S.M., Zarzycki R., Żakowska Z., Strobińska H., Piątkiewicz A., Analiza obrazu mikroskopowego w badaniach biodegradacji, II konferencja „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych” Łódź, V (2001).
- [378] Kuberski S.M., Nowicki L., Metody łączone TGA/FTIR, L.A.B. 2 (2002).
- [379] Terkiewicz P., Żakowska Z., Kuberski S.M., Wpływ degradacji radiacyjnej PVC na podatność na korozję biologiczną" III Międzynarodowa Konferencja „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych”, 93-96, Łódź (2003).
- [380] Żakowska Z., Strobińska H., Janda K., Kuberski S.M., Goździecki T., Biodegradacja kompozytów polimerowych modyfikowanych skrobią przez drobnoustroje termofilne, III Międzynarodowa Konferencja „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych”, 102-107, Łódź (2003).
- [381] Koziróg A., Żakowska Z., Kuberski S.M., Brycki B., Morfologia grzybów strzępkowych opornych na działanie nowego preparatu grzybobójczego, III Międzynarodowa Konferencja „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych” 373-377, Łódź (2003).

- [382] Sitar M., Terkiewicz P., Żakowska Z., Kuberski S.M., Biodeterioracja materiałów technicznych (szkło, PVC) „III Międzynarodowa Konferencja „Rozkład i korozja mikrobiologiczna materiałów technicznych”., 90-92, Łódź (2003).
- [383] Kuberski S.M., Pielichowski K., Sprzężone metody termooanalityczne TG-FTIR, TG-MS., Laboratoria 5.32-35 (2007).
- [384] Pielichowski K., Leszczyńska A., Kuberski S.M., Ageing of Polyoxymethylene /montmorillonite engineering nanocomposites, 3rd European Weathering Symposium – Natural and Artificial Aging of Polimer, 8.81-90 (2007).
- [385] Kuberski S.M., Jędraszek-Bomba A., Comparative Study of Sealants Durability Part 1., Thermal analysis (DSC and TGA), 2nd International Seminary - Proceedings of Modern polymeric materials for environmental applications; EC Marie Curie Programme (FP 5)(HPMT-CT-2001-00379), 2.78-81, Kraków (2006).
- [386] Dolui S.K., J. Appl. Polym. 53.463 (1994).

SUMMARY

The subject of research and analysis were polymer sealants which constitute an important part of modern buildings. Among those available on the U.S. building market, the most popular types of polymers of stabilized formulation for many years have been selected. A similar selection has been made by authors of a series of cross-sectional studies devoted to this subject in the last 10 years.

The polymeric materials were subjected to aging in the natural (environmental) and laboratory (accelerated) tests to obtain an effect of degradation characteristic of the individual sealing masses, in similar and strictly specified conditions. Then all the degraded samples were analyzed using a variety of analytical techniques. The methods used were as follows: methods based on image analysis, elemental composition, FTIR spectroscopy and thermal analysis techniques and microcalorimetry (DSC and TGA).

Comparison of the results showed that depending on the choice of method and the aging of the polymer mass and the methods of analysis of the obtained results, one can obtain different and sometimes contradictory results. In particular, it was the comparison of test results obtained in the laboratory with the processes occurring in nature. It has been shown that the examinations and tests carried out on polymer materials in different types of equipment to simulate aging under the influence of weather conditions, and analysis by means of arbitrarily matched methods may lead to fundamentally false conclusions from such comparisons, because they are carried out in bulk, especially for technological purposes. This work will help to understand the complexity of the problem, show the potential causes of erroneous interpretation of the results, and thus indicate the right direction for future research.

CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA

Sławomir M. Kuberski ukończył studia na wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej ze specjalności chemia jądrowa i radiacyjna. Po studiach pracował w Instytucie Medycyny Pracy w Zakładzie Ochrony Radiologicznej, głównie przy pomiarach skażeń wewnętrznych (komora WSB). Następnie, po odbyciu stosownego przeszkolenia, przez kilka lat pracował jako ekspert fizykochemii w laboratorium kryminalistyki Komendy Wojewódzkiej Milicji w Łodzi. Zajmował się głównie analizą mikrośladów oraz materiałami wybuchowymi. Pracował także w zakładzie Medycyny Sądowej Wojskowej Akademii Medycznej.

W 1986 roku podjął pracę w Instytucie Techniki Radiacyjnej PŁ. Zajmował się wówczas fotochemią i pracując w grupie prof. Jerzego Gębickiego, zbudował i uruchomił jeden z pierwszych w Europie układów do badań kriogenicznej izolacji matrycowej. Układ ten pozwalał na izolację w matrycach z zestalonych gazów szlachetnych molekuł, które pod wpływem różnych zakresów promieniowania EM ulegały przekształceniu w stabilne w tych warunkach formy, dające się identyfikować metodami spektroskopowymi (UV, IR). W praktycznie niezmienionej formie układ pracował ponad dwadzieścia lat. Wyniki prac stały się materiałem do doktoratu, który został obroniony w 1993 roku. Po doktoracie został zatrudniony na Wydziale Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, gdzie pracuje do tej pory. Początkowo zajmował się wykorzystaniem metod analizy termicznej (DSC, TGA) głównie w badaniach materiałów polimerowych oraz materiałami wysokoenergetycznymi (staż w Mettler Toledo/Szwajcaria). Od wielu lat zajmuje się także wykorzystaniem metod spektroskopowych w oznaczeniach skażeń środowiska.

W latach 2000÷2008 blisko współpracował z profesorem Georgem Wypychem z ChemTech Publ z Kanady w ramach licznych projektów, sponsorowanych przez Atlas EDC, związanych z watcheringiem materiałów polimerowych. Jednym z wyników tej współpracy było utworzenie, na bazie otrzymanych od Atlas EDC watcherometrów, laboratorium badań procesów starzenia polimerów na Wydziale Chemicznym PŁ.

W ramach szkolenia UE dla ekspertów Ochrony Środowiska odbył kilka krótkoterminowych staży w Anglii, Niemczech, Holandii i Szwecji.

Od trzech lat jest pracownikiem Zespołu Inżynierii Materiałowej, kierowanego przez prof. Jacka Tyczkowskiego, gdzie zajmuje się badaniami spektroskopowymi modyfikowanych plazmą nanopolimerów.

W ramach działalności dydaktycznej od kilkunastu lat prowadzi wykłady z ekotoksykologii, analizy instrumentalnej oraz chemii odpadów niebezpiecznych, a także ćwiczenia z chemii, ochrony środowiska i bezpieczeństwa procesowego. Był opiekunem ponad 100 prac dyplomowych, w większości magisterskich.

Działalność dodatkowa

Ukończył kurs dla członków rad nadzorczych JSSP, zakończony egzaminem państwowym.

Był przewodniczącym Rady Nadzorczej, a później prezesem spółdzielni mieszkaniowej „SM Klonowa”.

Prowadził dla studentów PŁ studia podyplomowe z zakresu Transferu Hi-Tech i funkcjonowania parków technologicznych. Wcześniej, po odbyciu stażu we Włoszech (CERICA), był konsultantem CUBIT (centrum usług badawczych i transferu technologii).

Przez siedem lat prowadził firmę EcoWatt, zajmującą się pomiarami i oceną przemysłowych skażeń środowiska oraz paliwami alternatywnymi.

Od ponad 15 lat, w ramach umowy o współpracy Wydziału Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska z Komendą Wojewódzką Policji prowadzi szkolenia z zakresu wykrywania i unieszkodliwiania materiałów wybuchowych; dla oddziałów antyterrorystycznych.

Od 1994 roku jest biegłym z listy Sądu Okręgowego w Łodzi z zakresu skażeń i nadzwyczajnych zagrożeń środowiska. Jest autorem ponad 90 opinii i ekspertyz wykonywanych dla sądów, prokuratur, policji, CBA i CBŚ.

Od 2010 roku jest członkiem Polskiego Komitetu Normalizacji (komitet techniczny 308 - toksykologia budowli i materiałów budowlanych) jako reprezentant Politechniki Łódzkiej.

ISBN 978-83-7283-551-2

SŁAWOMIR M. KUBERSKI - Zastosowanie różnorodnych metod analitycznych do oceny procesów naturalnego i przyspieszonego starzenia na przykładzie polimerowych mas uszczelniających * Nr 2061