

D410

Bibliotheek Hoofdkantoor TNO
's-Gravenhage 7/10-63



MEDEDELING NR. 151
VAN HET
CENTRAAL LABORATORIUM

OZONRESISTENTIE VAN RUBBERS
IN THEORIE EN PRAKTIJK

door

G. SALOMON

Overdruk uit

De Nederlandse Rubberindustrie **24** (1963) no. 8, p. 1-8

CENTRAAL LABORATORIUM T.N.O., JULIANALAAN 132, DELFT

TNO
9412

Ozonresistentie van rubbers in theorie en praktijk

door

Dr. Ing. G. SALOMON

Centraal Laboratorium T.N.O., Delft

*Lezing, gehouden voor de Kring VRAP
van de Bond voor Materialenkennis,
op woensdag 16 januari 1963 te Utrecht*

Ozonresistentie van rubbers in theorie en praktijk

door

Dr. Ing. G. Salomon

Centraal Laboratorium T.N.O., Delft

Summary

A review is given of the theoretical and experimental approach to ozone cracking and the action to protective agents. Certain anti-ozonants protect only against crack initiation and scarcely against crack growth (Braden and Gent). Future testing and quality control should take this experience into account. Testing of a protected compound at 50 % elongation and at a fairly high ozone concentration should yield a realistic measure for the actual degree of protection.

Inleiding 1.5

Sporen ozon, dikwijls aanwezig in de atmosfeer, veroorzaken het ontstaan van barstjes in het oppervlak van een gerekt of, beter gezegd, een gespannen stuk rubber. Toen Van Rossem en Talen⁶, meer dan dertig jaar geleden, het definitief bewijs leverden dat deze vorm van beschadiging onderscheiden moet worden van andere atmosferische verouderingsverschijnselen, zag de wereld en vooral de wereld van de rubber er nog eenvoudig uit. Immers, men gebruikte slechts één soort rubber, natuurrubber; de belangstelling voor witte zijvlakken van autobanden, waarop ozonbarstjes zich bijzonder duidelijk aftekenen, was nog gering; de eisen van militaire instanties gesteld aan de kwaliteit van rubberartikelen waren nog zeer bescheiden. Californië was nog zo weinig bevolkt, dat er geen last van „smog” werd ondervonden, maar vooral was er nog geen sprake van bescher-

mende middelen. Juist het in de handel brengen van anti-ozonanten of combinaties van stoffen die anti-ozonanten bevatten, heeft een bijzonder verward uitzienende situatie doen ontstaan.

In het volgende zal getracht worden het complex van vraagstukken, dat zich nu voordoet, uiteen te rafelen en het compromis tussen eisen van de consument en mogelijkheden, die de rubberverwerker ter beschikking heeft, te analyseren. Om dit te kunnen doen, moeten wij heel in het kort eerst een beschrijving geven van theoretische inzichten die met laboratoriumproeven, geheel losstaand van condities zoals deze in de praktijk voorkomen, werden bereikt. Daarna zullen wij globaal ervaringen, opgedaan met beschermingsmiddelen opsommen, om tenslotte enkele kanttekeningen te maken bij het vraagstuk van de keuring.

Laboratoriumonderzoek naar de reactie van rubbers met ozon

Ozonconcentraties

De hoogste ozonconcentraties, die men onder condities van smog in Californië aantrof, waren tien jaar geleden ongeveer 50 delen ozon in 100 miljoen delen lucht (Engelse afkorting: 50 pphm = 0,5 ppm); het zijn thans, nadat men smogcontrole toepast, ongeveer 25 delen. Willen wij deze concentratie in het laboratorium reproduceren, dan worden hoge eisen gesteld aan de ap-

paratuur, teneinde een luchtstroom met een zo geringe ozonconcentratie *constant* te kunnen produceren. Men geeft dan ook dikwijls de voorkeur aan het werken met hogere ozonconcentraties, bijv. één deel in een miljoen delen lucht (Engelse afkorting: 1 ppm) en het is niet moeilijk zelfs tot zeer geconcentreerde ozonstromen van 1 % O_3 over te gaan. Men geeft verder de voorkeur aan het werken met geozoniseerde zuivere zuurstof, waarbij echter veel aandacht moet worden besteed aan het vochtgehalte. De meest recente Amerikaanse onderzoeken, die nog niet openbaar gemaakt zijn, worden verricht met ozon/argon mengsels, zodat de wisselwerking van ozon en zuurstof bij de oxydatiereactie kan worden uitgeschakeld.

In het volgende wordt verondersteld, dat de reactie van een polymeer met ozon specifiek is voor dubbele bindingen, een hypothese die niet helemaal juist is, maar voor het doel van dit overzicht mag worden aanvaard.

Ozongevoelige rubbersoorten

Heel globaal kan men de in de handel voorkomende rubbers in de volgende vier klassen onderverdelen.

Groep A. Gevoeligheid = 0

Hiertoe behoren Hypalon, een gesulfochloreerd polyethyleen, EPR en S-EPR de nieuwe ethyleenpropyleen rubbers, al dan niet met zwavel te vulcaniseren. Verder enkele speciale polymeren, waarop wij hier niet nader willen ingaan.

Groep B. Gevoeligheid = 2

Deze groep wordt gevormd door de familie van de butylrubbers, die weliswaar door ozon worden aangetast, maar weinig neiging tot barstvorming tonen⁷. Met het kengetal 2 willen wij uitdrukken dat zij nog voor verbetering vatbaar zijn.

Groep C. Gevoeligheid = 10

In tegenstelling tot de voorgaande groep kunnen in het oppervlak van ge vulcaniseerde polychloropreenen (neopreenen) inderdaad veel barstjes ontstaan, maar de beschadiging is niet ernstig en door bepaalde beschermingsmiddelen vrij gemakkelijk te bestrijden⁸. Uit een vergelijkend onderzoek blijkt⁹, dat de gevoeligheid ten opzichte van een krachtige ozonstroom ongeveer 5 keer groter is dan die van butylrubbers.

Groep D. Gevoeligheid = 200-500

De verschillen tussen natuurrubber, polyisopreen, polybutadieen, SBR en nitrilrubbers, die alle ozongevoelig zijn, zijn gering. Het hangt

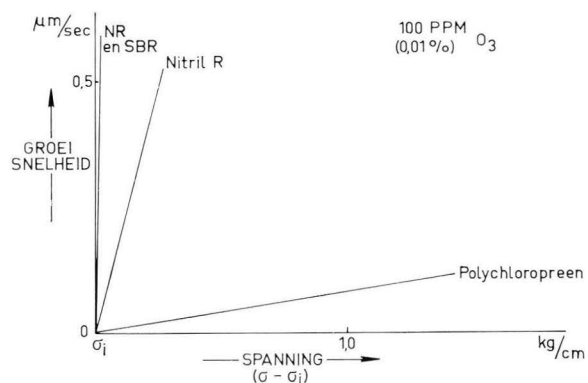
enigszins van de receptuur af of de gevoeligheid tegen 1 ppm ozon twintig of vijftig maal groter is dan die van neopreenen. Bestrijding van ozon-aantasting blijkt hier een probleem voor de rubberverwerker te zijn.

Groei van een barst

Wil men het kwalitatief begrip „gevoeligheid” nader preciseren, dan wordt het allereerst noodzakelijk een onderscheid te maken tussen de *initiatie* en de *groei* van barstjes. Wij zullen dadelijk zien dan initiatie minder specifiek van de chemische structuur afhangt dan groei, die wij eerst willen bespreken.

De reproduceerbare localisatie van een barst is experimenteel moeilijk te verwerkelijken. Teneinde deze moeilijkheid te omzeilen brengt men een mechanische snede in een strookje rubber aan. De punt van deze kerf is bot, vergeleken met de punt van een ozonbarstje, vandaar dat men chemisch een punt „aanslijpt”, door het gerekte strookje aan ozon bloot te stellen. Zodra een scheurtje is gegroeid, laat men het proces bij een bepaalde belasting en de gewenste ozonconcentratie verder verlopen en observeert de groei met een microscoop. De minimum belasting, die nodig is om een dergelijk groeiproces te onderhouden, is niet precies dezelfde voor verschillende rubbers, zodat wij de invloed van de belasting op de groei het beste kunnen vergelijken door deze op de minimum spanning (σ_i) te betrekken. In fig. 1 is nu het significant verschil in het gedrag van neopreen (polychloropreen) enerzijds en ozongevoelige rubbers anderzijds, geïllustreerd. Men ziet: een geringe verhoging van de spanning σ boven de kritische minimumwaarde σ_i is voldoende om de barst in natuurrubber, SBR of nitrilrubber zeer vlug te doen groeien. Daarentegen is de barst in neopreen nauwelijks gevoelig voor een verhoging van de spanning. Dit markante verschijnsel

Figuur 1



Invloed van de chemische structuur van rubbers op de groeisnelheid van een barst in aanwezigheid van ozon.

blijft behouden als wij de spanning nog veel meer verhogen dan op de schaal van figuur 1 aangegeven kan worden.

Hier zien wij nu het kardinale vraagstuk, dat de beoefenaar van de rubberwetenschap tracht op te lossen: *waarom is neopreen zo weinig ozongevoelig?* Twintig jaar geleden dacht men vrij algemeen dat dit feit te verklaren was uit een geringe chemische activiteit van de dubbele binding in polychloropreen. Nader onderzoek wijst echter uit dat zelfs in oplossing dit verschil vrij klein is¹⁰, althans bij gewone temperaturen. Met behulp van speciale technieken is het mogelijk gebleken te bewijzen^{11,12}, dat een neopreenrubber oppervlak even vlug reageert en evenveel ozon opneemt als een natuurrubber of SBR oppervlak.

Het verschil in ozongevoeligheid moet dus berusten op de *gevolgen* van deze chemische reacties. Er zijn sterke, experimentele argumenten om te veronderstellen, dat naast afbraak van het rubbermolecuul, door reactie met ozon, ook brugbindingen kunnen ontstaan. Waarschijnlijk is het deze crosslinking-reactie, die het bij de ozongevoelige rubbers wint. Als dit het geval is, wordt plaatselijk, in het oppervlak, de modulus van de rubber verhoogd, de spanningsconcentratie neemt toe, zodat plaatselijk breuk optreedt. Men kan deze hypothese steunen door het bestuderen van de vorm van de barst en de geaardheid van het aangetaste oppervlak, zoals elders werd uiteengezet¹³.

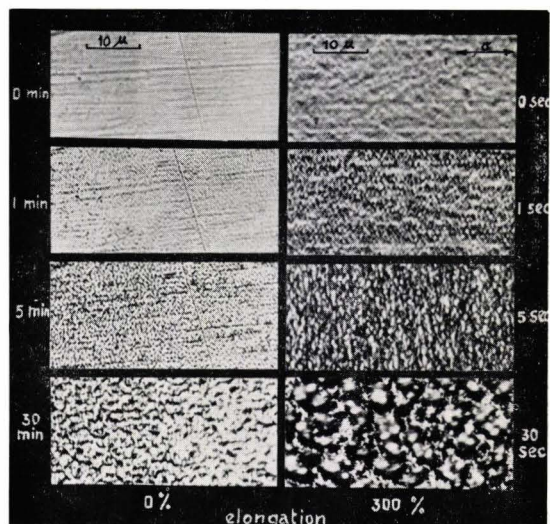
Wij veronderstellen dus dat er een concurrentie is tussen afbraakreacties, die het oppervlak zachter maken en verhardingsreacties tengevolge van het ontstaan van brugbindingen. De werking van een beschermingsmiddel zou kunnen zijn, de verhouding tussen deze twee processen zo te wijzigen, dat de mechanische eigenschappen van het oppervlak vrijwel constant blijven.

Het onderzoek heeft uitgewezen dat de spontane reactie tussen ozon en rubber beperkt blijft tot zeer dunne submicroscopische lagen van minder dan $0,1 \mu$ dikte. Slechts als men (in het laboratorium) de ozonconcentratie zeer hoog kiest, dringt de aantasting dieper door. Vandaar dat men met hoge ozonconcentraties ook niet de werking van een beschermingsmiddel kan volgen; het blijft inderdaad nodig met zeer verdunde ozonatmosferen te keuren.

Ontstaan van een barstje

Het begin van zichtbare aantasting van een rubber oppervlak en het ontstaan van barstjes van microscopische afmetingen blijken nu minder *structuregevoelig* te zijn dan de zo juist besproken groeisnelheid. Een ongerekt oppervlak ondergaat, onder de invloed van ozon, veranderingen die als

Figuur 2



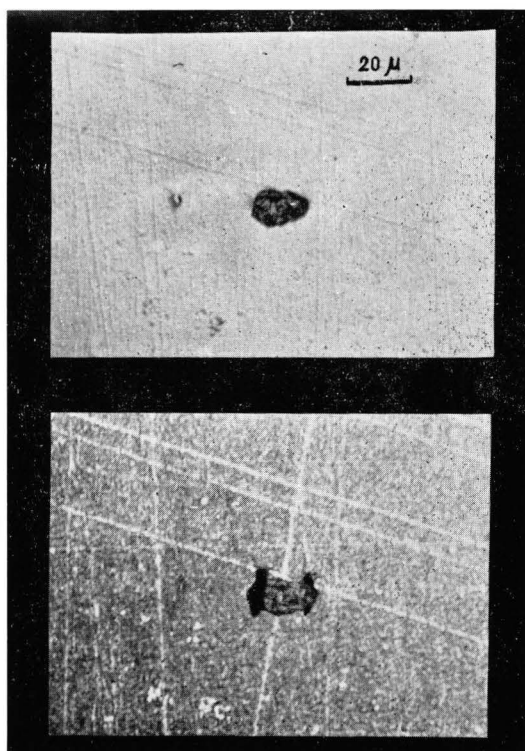
Begin van aantasting van een zeer glad rubberoppervlak door ozon.

„frosting” bekend zijn^{12,13,14}, zie fig. 2. Spanning verhoogt de snelheid, waarmede dit verschijnsel zich voordoet, zoals eveneens uit fig. 2 blijkt. Het vlugge optreden van deze subtiele vorm van beschadiging is gebonden aan een vochtige atmosfeer en alleen gemakkelijk waar te nemen vanaf 50% relatief vocht. Een bekend praktisch gevolg is het glansverlies van rubber laarzen nadat ze geproduceerd zijn. Deze bedrijfsstoring speelde vroeger in Amerikaanse fabrieken een grotere rol dan in Europese, omdat daar tijdens zomermaanden de atmosfeer vrijwel met waterdamp verzadigd kan zijn. In feite is frosting het eerste verschijnsel van ozonaantasting geweest, waarbij men met succes bestrijding door wijziging van de receptuur heeft toegepast.

Volgens onze ervaring¹³ treedt vooral bij kleine rekken een barst altijd op aan de grenzen van een hard deeltje, dat in het oppervlak is ingebouwd. Fig. 3 illustreert het verschijnsel. Deze deeltjes werken als „stress raisers”, zodat plaatselijk hogere spanningen optreden. Naarmate er meer dergelijke „stress raisers” aanwezig zijn, wordt de inductieperiode, die verstrijkt tot dat een barst zichtbaar wordt, korter. Praktisch speelt dit echter geen grote rol, omdat geringe verhoging van de spanning reeds voldoende is om meer deeltjes te activeren, zodat barstjes vlug beginnen te groeien.

Aantal en afmetingen van de barstjes hangen nu sterk van spanning en temperatuur af. Bij lage spanningen ontstaan slechts weinig barstjes die echter lang en diep kunnen worden, omdat er geen spanningsrelaxatie tijdens de groei optreedt. Tussen lengte en diepte bestaat een zekere theo-

Figuur 3



Ontstaan van een microscopisch zichtbaar barstje bij een hard deeltje in een rubberoppervlak. Boven vóór, onder ná ozoninwerking.

retische correlatie, zodat men ermee kan volstaan alleen de lengte te meten. Deze langlevende barstjes zijn bijzonder gevreesd, omdat ze spoedig tot macroscopische scheuren uitgroeien, die inderdaad de levensduur van het rubberartikel verkorten. Bij hoge spanningen beginnen daarentegen op veel meer plaatsen barstjes tegelijk te groeien, maar ze hebben slechts een kort leven. Ten eerste worden de uiteinden rondgetrokken, de barstjes gaan open, ten tweede hinderen ze elkaar, omdat de spanning in de omgeving van een barstje wordt gerelaxeerd. Bij hoge spanning dus vindt men een groot aantal korte *ondiepe* en daarom minder gevaarlijke barstjes.

Recente onderzoeken¹⁵ hebben laten zien dat de kritische minimum spanning, nodig om een barst te activeren, kan worden voorspeld met behulp van een theorie geldig voor *brosse* breuk. Het is zelfs mogelijk, uitgaande van metingen aan bepaalde ozon gevoelige *plastic films* (pliofilm) deze kritische spanning voor *rubbers* te voorspellen^{13,16}. De theorie leert dat er een relatie bestaat tussen de spanning σ_1 en de modulus E .

$$\sigma_1 = f\sqrt{E}$$

Naarmate de modulus van een rubber hoger is,

treden barsten pas bij hogere spanning op. In wezen gaat het echter om zulke kleine verschillen tussen diverse rubbers, dat men met een rek van 15 % meestal deze kritische spanning allang heeft overschreden. Welbegrepen zegt de theorie niets over de *groeisnelheid* van de barstjes. Zoals fig. 1 laat zien, is het echter de *groeisnelheid die de ozon gevoeligheid van een rubbermengsel bepaalt*.

Beschermingsmiddelen

Ozonaantasting

Teneinde een duidelijk inzicht te verkrijgen is het noodzakelijk een onderscheid te maken tussen technische rubberartikelen, die slechts statisch worden belast en andere die ook dynamisch worden belast, dus voornamelijk banden.

Een reeks chemicaliën blijkt het optreden van barstjes bij statische belasting te kunnen vertragen of zelfs, binnen bepaalde grenzen van belasting, te voorkomen². Nader onderzoek heeft nu uitgewezen¹⁷, dat deze bescherming in bepaalde gevallen b.v. door middel van DOPPD = N,N-dioctyl-para-phenyleendiamine voornamelijk betrekking heeft op de eerste fase, de initiatie. Klaarblijkelijk worden de harde deeltjes gedeactiveerd. Verhoogt men nu de rek en daarmee de spanning, b.v. van 20 % rek op 50 % rek, dan heeft alsnog initiatie van barsten plaats¹⁷. Er worden slechts enkele punten geactiveerd en het beeld van de barstjes bij 50% rek van een „beschermd” mengsel komt nu overeen met dat van een onbeschermd oppervlak bij 10% rek; omdat er slechts weinig deeltjes geactiveerd worden, kunnen de barsten ongestoord ook bij hoge rek groeien, ze worden lang, diep en dus *gevaarlijk*.

Deze zeer verrassende waarnemingen hebben consequenties voor de keuring van een beschermingsmiddel. Men zal in de toekomst zeker bij 50 % rek en niet zoals tot nu toe bij 20 % rek moeten keuren, wil men er zeker van zijn dat het middel niet erger is dan de kwaal. Tot overmaat van ramp is de beschermende werking geenszins universeel voor diverse rubbers. Het ziet er naar uit¹⁷ dat het bovengenoemde middel in NR, SBR en neopreen de initiatie tegengaat, echter niet in nitrilrubber.

Wij zien er opzettelijk van af bepaalde chemicaliën te noemen, omdat wij niet over eigen ervaring beschikken en de meeste mededelingen over gunstige resultaten afkomstig zijn van industrieën, die zelf anti-ozonanten op de markt brengen. Wel kan men zeggen dat het volgende reeds vaststaat:

a. Bepaalde chemicaliën reageren vlugger met ozon dan met vrije radicalen, die bij de oxydatie optreden en zijn daarom geschikt ozon op te vangen (Engels: „scavenger action”). Of in deze groep stoffen te vinden zijn, die de spanning in

de punt van een groeiende barst kunnen verlagen en daardoor groeiremmend werken, blijft echter onzeker.

b. Evengoed als niet alleen anti-oxydanten, maar ook pro-oxydanten (b.v. metaalzouten) bekend zijn, moet men met het bestaan van pro-ozonanten rekening houden. Inderdaad werden er reeds indicaties gevonden¹⁸. Immers als een reagens het ontstaan van brugbindingen in de punt van een barst zou bevorderen, zou het de schadelijke werking van ozon kunnen verhogen.

c. Waar de aantasting zich in het oppervlak afspeelt, ligt het voor de hand, dat men voor een hoge concentratie van beschermingsmiddelen in het oppervlak zorg moet dragen. Men zoekt dus naar anti-ozonanten, die slecht in rubbers oplossen en daarom neiging hebben uit te „bloemen” (Engels: „blooming”). Deze tendens kan nog worden bevorderd door toevoeging van „carriers”, dus stoffen die de diffusie vergemakkelijken. Traditioneel werden hiervoor wassen gebruikt, maar meer recent is de toepassing van bepaalde polymeren^{19,20}.

d. Alhoewel vaststaat dat anti-ozonanten in het reactiemechanisme kunnen ingrijpen, is bij statische belasting vooral ook bij het opslaan van goederen (banden) een bescherming ook te bereiken door het oppervlak met een impermeabele film te voorzien. Van oudsher werden met dit doel voor ogen eveneens wassen toegepast; meer recent is de ontwikkeling van dunne lakfilms¹⁹. Het microscopisch onderzoek geeft aanwijzingen dat de anti-ozonant na reactie met ozon zelf, een taaie film kan vormen, die het groeiende barstje tegen verdere aantasting plaatselijk beschermt.

e. Elke anti-ozonant is ook tot op zekere hoogte een anti-oxydant. Om de kostbare anti-ozonant te conserveren voegt men wel eens extra anti-oxydant toe, opdat zo weinig mogelijk anti-ozonant voor de triviale taak van oxydatiebescherming wordt verbruikt.

Vermelden wij nog, dat bepaalde anti-ozonanten dermatitis kunnen veroorzaken, dat aan de kleur van oppervlakten dikwijls zware eisen worden gesteld (anti-ozonanten verkleuren) en dat anti-ozonanten niet te vluchtig mogen zijn, dan zal de lezer wel doordrongen worden van de moeilijkheden, die moeten worden overwonnen voordat een bruikbare anti-ozonant op de markt kan worden gebracht. Voor statische bescherming is deze ontwikkeling in volle gang. Men kan verwachten dat recente handelsprodukten mengsels zijn van een anti-oxydant, een anti-ozonant, een anti-initiatie-middel (dat dus als zodanig schadelijk kan zijn), eventueel nog gecombineerd met „carriers”. Het geheel is dan slechts in bepaalde rubbersoorten²¹ optimaal werkzaam. Nauw overleg

tussen producent van beschermingsmiddelen en rubberverwerker is dus noodzakelijk teneinde te-leurstelling te voorkomen.

Dynamische vermoeiing (flexcracking)

Voor doelmatige bescherming van rubbers, die dynamisch belast worden, moet de wisselwerking tussen *vermoeiingsbarstjes* en *ozonbarstjes* in aanmerking worden genomen. Evenals bij ozonaantasting moet bij vermoeiing een onderscheid worden gemaakt tussen *initiatie en groei*. Initiatie wordt over het algemeen bevorderd door vulstoffen, vandaar dat rubbers, gevuld met inactieve roeten, vlugger vermoeien dan rubbers gevuld met HAF of ISAF. NR is gevoeliger voor *initiatie* dan SBR; de *groeisnelheid* heeft echter niet dezelfde volgorde en hangt bovendien af van de aard van de belastingscyclus.

Superponeert men op deze oxydatieve²² vermoeiing de werking van *ozon*, dan kunnen twee nieuwe effecten worden onderscheiden. Enerzijds kan men een ongerekt oppervlak eerst met ozon zo te zeggen etsen, zodat later — bij afwezigheid van ozon — vlugger *vermoeiingsbarstjes* ontstaan. Anderzijds kunnen éérs *ozonbarstjes* groeien, die dan later, eveneens bij afwezigheid van ozon, t.g.v. verdere dynamische belasting in vermoeiingsbarstjes overgaan. Voeg hieraan toe, dat het oppervlak van een autoband ook nog door lichtinvloeden wordt veranderd, dan zal duidelijk zijn dat het beeld van een „verweerd” rubberoppervlak bij banden ingewikkeld kan worden. Door van vergelijkende onderzoeken gebruik te maken, is echter de specifieke oorzaak van beschadigingen te analyseren²³. Teneinde de band tegen „flexcracking” te beschermen, kan een van de bekende „antiflex” verouderingsmiddelen of aan het rubbermengsel afzonderlijk of rechtstreeks aan het reeds omschreven anti-ozonant mengsel worden toegevoegd^{20,23}.

Keuring

Zonder twijfel maakt het zo juist geschetste beeld van recente pogingen rubberartikelen beter te beschermen dan tot nu toe mogelijk was, een uitermate ingewikkelde en verwarrende indruk. De behoefte aan betrouwbare keuring van nieuwe beschermingsmiddelen zal dus toenemen. Vooral als men denkt in termen van export naar landen met heel andere klimatologische omstandigheden en aan toepassingen van elastomeren bij de krijgsmacht.

Allereerst moet dan gezegd worden dat laboratoriumkeuring altijd moet aansluiten bij verouderingsproeven onder natuurlijke omstandigheden. In de Verenigde Staten vergelijkt men gaarne

„dakproeven” te Akron met veroudering te Californië. De laatstgenoemde condities zijn zo zwaar, dat weliswaar de resultaten van *statische* beproevingen worden gepubliceerd, maar gegevens over *dynamische* beproevingen in Californië tot nu toe moeilijk in de literatuur te vinden zijn. Misschien legt ook het beste beschermingsmiddel het tegen Californische smog af. Welbegrepen mogen wij Londense smog hiermee niet vergelijken, omdat deze wèl voor mensen, maar nièt voor banden schadelijk is; het bevat immers geen ozon. In Europese termen denkend, zou het wenselijk zijn op de duur over een centraal proefstation in de Alpen te kunnen beschikken, waar dikwijls een hoge ozonconcentratie verwacht kan worden.

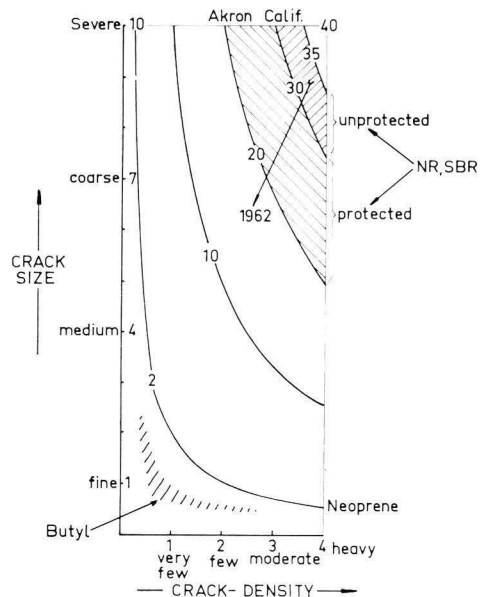
De ervaring leert dat op windstille dagen het rubberoppervlak minder wordt aangetast. Recente laboratoriumonderzoekingen maken nu waarschijnlijk dat verversing van de reeds zeer lage ozonconcentratie vlugger plaats heeft als de geozoniseerde lucht met grote snelheid langs het oppervlak heenstrijkt. Van 0,5 m/sec tot 350 m/sec = 1 Mach neemt de aantasting met een factor 2 tot 3 toe²⁴. Wil men met deze factor bij de keuring rekening houden, dan zijn vrij ingewikkelde veranderingen van de apparatuur nodig. Eenvoudiger lijkt het de ozonconcentratie nog iets te verhogen, b.v. op 50 pphm of zelfs 100 pphm = 1 ppm.

Voor vergelijkend onderzoek in het laboratorium moet dan, zoals gezegd, een vrij hoge rek b.v. 50 % worden toegepast om remming van initiatie en remming van groei te kunnen scheiden. Verder, op dit ogenblik kan een conclusie betreffende de kwaliteit van een beschermingsmiddel niet worden overgebracht van ervaringen opgedaan met één polymeer op die met een ander polymeer. Ja erger nog, mengsels van polymeren of van een rubber met een weekmaker kunnen de volgorde van beoordelingscijfers voor een reeks beschermingsmiddelen reeds wijzigen.

Tenslotte moet men in gedachten houden, dat goede berscherming tegen ozon en tegen dynamische vermoeiing niet zonder meer ook bescherming waarborgt tegen „frosting” en zeker niet tegen corona-effecten. Het is bekend dat bij elektrische ontladingen atomaire zuurstof kan optreden, die juist die rubbers aantast (butyl) die goed resistent zijn tegen de werking van ozon²⁵. Het zal dus de taak zijn van de rubberverwerker om van te voren de eisen, die aan zijn produkt zullen worden gesteld, goed te analyseren teneinde de juiste keuringsomstandigheden te kunnen kiezen.

Een van de lastige factoren bij deze keuring is de noodzaak visuele waarnemingen in kengetallen

Figuur 4



Classificatie van barstjes als maat voor de aantasting van rubber, volgens Amerikaanse onderzoekers²⁶.

te moeten omzetten. Rapporteur dezes geeft de voorkeur aan een recent Amerikaans voorstel²⁶, waarbij één getal voor het aantal barstjes en een tweede getal voor de gemiddelde lengte van barstjes wordt genoteerd. Fig. 4 geeft dit schema aan. Teneinde niet in cijfers te verdrinken, heeft men de neiging slechts het produkt van beide kengetallen uiteindelijk te vermelden. Inderdaad kan men dan tussen de bovengenoemde vier groepen rubbers makkelijk onderscheiden. Toch verdient het de voorkeur, de beide kengetallen gescheiden te houden. Immers, een beschadiging in de vorm van veel fijne barstjes is minder ernstig (rechter benedenhoek van het schema) dan weinig grote barstjes (linker bovenhoek van het schema). Gaat men na waar nu recente beschermingsmiddelen in dit schema terecht komen, dan kan het volgende worden vastgesteld: bij *statische* belasting werden beschermingsmiddelen gevonden, die zelfs bij expositieproeven in Californië voldoen; maar voor *dynamische* belasting gelden deze gunstige uitkomsten waarschijnlijk alleen voor de lagere ozonconcentratie van de atmosfeer te Akron. Bovendien is nog niet zeker, of de in het schema aangegeven pijl voor de bereikte verbetering naar de rechter benedenhoek van het diagram zou kunnen wijzen. Alleen dan zou van een werkelijke bescherming tegen extreme atmosferische omstandigheden kunnen worden gesproken.

Literatuur

De zeer omvangrijke literatuur vindt men in nos 1, 2 en vooral 4 kritisch gerangschikt. In aanmerking moet worden genomen, dat een gedeelte van de aldaar geponeerde opvattingen alweer door meer recente onderzoeken zijn achterhaald.

1. J. M. Buist, Ageing and Weathering of Rubber. W. Heffer & Sons Ltd. Cambridge, England (1956).
2. W. J. S. Naunton, editor, The Applied Science of Rubber, blz. 755 e.v., 1152 e.v. Edward Arnold (Publishers) London (1961).
3. C. H. Leigh-Dugmore, Microscopy of Rubber. W. Heffer & Sons Ltd. Cambridge, England (1961).
4. B. S. Biggs, The Protection of Rubber against Atmospheric Ozone-Cracking. Rubber Chem. Techn. 31 (1958) 1015.
5. A Symposium on the Effect of Ozone on Rubber. Rubber Chem. Techn. 32 (1959) 269-1163.
6. A. van Rossem en H. W. Talen, Über das Auftreten von atmosphärischen Rissen in gedehntem Kautschuk. Kautschuk 7 (1931) 79, 115.
7. D. J. Buckley and S. B. Robison, Ozone Attack on Rubber Vulcanizates. J. Pol. Sci. 19 (1956) 145.
8. R. M. Murray, Factors influencing the Ozone Resistance of Neoprene Vulcanizates under Flexure. Rubber Chem. Techn. 32 (1959) 1117.
9. G. Salomon en F. van Bloois, Ongepubliceerd.
10. G. Salomon, Analysis of Rubber Structures. Proceedings of the I.R.I. 3 (1956) 179.
11. H. Tucker, The Reaction of Ozone with Rubber. Rubber Chem. Techn. 32 (1959) 269.
12. J. H. Gilbert, Degradation and Cracking by Ozone. Fourth Rubber Techn. Conf. (1962) Preprint No. 56.
13. G. Salomon en F. van Bloois, Mechanism of Ozone Cracking. Fourth Rubber Techn. Conf. (1962) Preprint No. 58.
14. W. F. Tuley, Frosting of Vulcanized Rubber. Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 714.
15. M. Braden and A. N. Gent, The Attack of Ozone on Stretched Rubber Vulcanizates. J. Appl. Pol. Sci. 3 (1960) 90, 100.
16. G. Salomon en F. van Bloois, The mechanism of ozone cracking. J. Appl. Pol. Sci., in druk.
17. M. Braden and A. N. Gent, Action of Anti-ozonants. J. Appl. Pol. Sci. 6 (1962) 449.
18. B. I. C. F. van Pul, Ozone Resistance of Natural Rubber Vulcanizates. Trans I.R.I. 34 (1958) (Part III) blz. 100.
19. G. T. Hodgkinson and C. E. Kendall, Protection of Natural Rubber against Ozone. Fourth Rubber Techn. Conf. (1962) Preprint No. 57.
20. B. H. King, J. Payne and K. R. Taylor, Development of Antiozonant Systems for SBR Tyre Sidewalls. Fourth Rubber Techn. Conf. (1962) Preprint No. 54.
21. G. F. Bloomfield, hoofdstuk „Ozonschutz“ uit een overzicht „Entwicklung in der Naturkautschukforschung“ overgenomen en vertaald uit Rubber Age (New York) March 1962. Men lette erop dat hetgeen in dit stuk wordt geponeerd, alléén betrekking heeft op *natuurrubber*. Gummi-Asbest-Kunststoffe 16 (1963) 27-29.
22. A. N. Gent, Some Chemical Effects in Fatigue Cracking of Vulcanized Rubbers. J. Appl. Pol. Sci. 6 (1962) 497.
23. E. R. Thornley, Relationships between Flexcracking and Ozone Cracking of Rubber. Fourth Rubber Techn. Conf. (1962) Preprint No. 55.
24. I. C. Cheetham and W. A. Gurney, Ozone-air Velocity Factor in Ozone Cracking. Trans I.R.I. 37 (1961) 35.
25. W. H. Couch, G. H. Hunt and O. I. Pratt, Ozone Resistance of Rubber Insulations. Rubber Chem. Techn. 32 (1959) 1104.
26. J. C. Ambelang and B. W. Habeck, Weather-Resistant Cis-Polybutadiene. Cis-Polyisoprene Compounds Rubber World 146 (1962) 56.