

Ignacy Jakubowicz

Karin Nilsson

# Oljeinverkan på gummimaterial - jämförande provning mellan ASTM- och motsvarande IRM-oljor

## **Abstract**

### **Influence of oils on rubber materials - comparative testing between ASTM- and corresponding IRM-oils**

Aromatic hydrocarbons are nowadays classified as carcinogenic and all handling of them in connection with testing has therefore been stopped. Consequently, the up to now used ASTM-oils No. 2 and No. 3 are no longer manufactured. In exchange, two replacement oils designated IRM 902 and IRM 903 has been developed. These new oils are considered to correspond to ASTM No. 2 and ASTM No. 3 respectively.

In this investigation, the degree of conformity has been determined between the test results from the influence of previously used ASTM-oils No. 2 and No. 3 and the corresponding replacement oils. Four rubber materials showing varying degrees of oil influence were included in the investigation. At the same time, the investigation was conducted as an inter-laboratory test in order to determine the reproducibility in the tests with the new oils. Eleven laboratories participated in this work.

The results achieved show that IRM 902 has, in all cases, a lower influence on the rubber materials investigated, compared with ASTM No. 2. The difference in the change in volume and the change in mass is of the magnitude of one percent. The difference in the change in hardness ranges between 0.3 and 1.5 IRHD. The standard deviation is somewhat lower for IRM 902 and consequently the reproducibility is somewhat better.

Even IRM 903 has, in all the cases, a lower influence on the rubber materials investigated than ASTM No. 3. As this result concerns "high volume increase" oils, the changes are greater compared with IRM 902 and ASTM No. 2 which are "medium volume increase" oils. The difference in influence between ASTM No. 3 and IRM 903 is greater as well.

The difference in the change in volume and the change in mass varies between 1 and 3.4 percent. The difference in the change in hardness ranges between 1 and 2 IRHD. One rubber material provides an exemption and shows a greater change in hardness in IRM 903 than in ASTM No. 3. The standard deviation is somewhat lower for IRM 903 in most of the results and consequently the reproducibility is somewhat better.

**Key words:** Rubber, Inter-laboratory test, Reproducibility, Standard oils, Volume change, Mass change, Hardness change.

**Sveriges Provnings- och  
Forskningsinstitut**  
SP Rapport 1996:07  
ISBN 91-7848-611-4  
ISSN 0284-5172  
Borås 1996

**Swedish National Testing and  
Research Institute**  
SP Report 1996:07  
  
Postal address:  
Box 857, S-501 15 BORÅS,  
Sweden  
Telephone +46 33 16 50 00  
Telex 36252 Testing S  
Telefax + 46 33 13 55 02

## Innehållsförteckning

	<b>Abstract</b>	<b>2</b>
	<b>Innehållsförteckning</b>	<b>3</b>
	<b>Förord</b>	<b>4</b>
	<b>Sammanfattning</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Bakgrund</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Syfte</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Deltagande laboratorier</b>	<b>9</b>
<b>4</b>	<b>Experimentellt</b>	<b>10</b>
4.1	Gummimaterial	10
4.2	Provningsoljor	10
4.3	Utförande	10
<b>5</b>	<b>Resultat</b>	<b>12</b>
5.1	Statistiska beräkningar	12
5.2	Statistiskt behandlade resultat	13
5.3	Diskussion	15
<b>6</b>	<b>Slutsatser</b>	<b>16</b>
	Figur 1	17
	Figur 2	18
	Figur 3	19
	Figur 4	20
	Figur 5	21
	Figur 6	22
	Figur 7	23
	Figur 8	24

## Förord

Föreliggande studie har utförts som ett samarbetsprojekt mellan Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut (SP) och följande laboratorier, vilka vi tackar för medverkan:

- Alfa-Laval Materials AB
- Forsheda Service AB
- Gislaved Gummi AB
- Horda Compound AB
- Industrigummi AB
- SAAB Automobile AB
- Skega AB
- Trelleborg Industri AB
- Trelleborg Sigma AB
- Volvo Personvagnar Komponenter AB, Köping

Författarna vill särskilt tacka:

- Forsheda AB
- Skega AB
- Horda Compound AB
- Horda Profil AB

vilka också har bidragit med framtagning av gummimaterial.

Borås, Januari 1996

Författarna

## Sammanfattning

Aromatiska kolväten är numera klassade som cancerogena varför hantering av aromaterna i samband med provning har stoppats. Detta har inneburit att två av hittills använda ASTM-oljor, nr 2 och nr 3, inte längre tillverkas. Istället har man tagit fram ersättningsoljor vilka betecknas IRM 902 respektive IRM 903 och dessa anses motsvara ASTM nr 2 respektive ASTM nr 3.

I denna undersökning bestämdes graden av överensstämmelse mellan testresultat från påverkan av de hittills använda ASTM-oljorna och motsvarande ersättningsoljor. Fyra gummimaterial, vilka uppvisar varierande grad av oljepåverkan, ingick i undersökningen. Undersökningen genomfördes samtidigt som en interlabtest, i syfte att bestämma reproducerbarheten i provningar med dessa nya oljor, ägde rum. Elva laboratorier deltog i arbetet.

De erhållna resultaten visar att IRM 902 i samtliga fall har en något lägre påverkan på alla undersökta gummimaterial jämfört med ASTM nr 2. Skillnaden i volymändring och viktändring är av storleksordningen 1 procentenhet. Skillnaden i hårdhetsändring ligger mellan 0,3 och 1,5 IRHD. Standardavvikelsen är något lägre för IRM 902 och följaktligen är reproducerbarheten lite bättre.

Även IRM 903 har i samtliga fall en lägre påverkan på alla undersökta gummimaterial än motsvarande ASTM nr 3. Eftersom dessa resultat gäller högsvällande oljor är ändringarna här större jämfört med IRM 902 och ASTM nr 2 vilka är medelsvällande oljor. Också skillnaden mellan ASTM nr 3 och IRM 903 är något större.

Skillnaden i volymändring och viktändring varierar mellan 1 och 3,4 procentenheter. Skillnaden i hårdhetsändring ligger mellan 1 och 2 IRHD. Ett gummimaterial utgör ett undantag och uppvisar större hårdhetsändring i IRM 903 än i ASTM nr 3. Standardavvikelsen är för de flesta resultaten något lägre för IRM 903 och följaktligen är reproducerbarheten lite bättre.



# 1 Bakgrund

Gummit, genom sina unika elastiska egenskaper, används i en mängd konstruktioner exempelvis som tätningmaterial. Valet av gummimaterialet bestäms i hög grad av respektive materials resistens mot de kemikalier som de kommer i kontakt med.

Kemikalieangrepp på gummimaterial kan vara av fysikalisk eller kemisk natur. Till den första räknas upplösning, svällning/absorption, extraktion m m. Svällning är dock en reversibel fysikalisk process vilket innebär att om ett gummimaterial avlägsnas från vätskan och vätskan får avdunsta kommer gummit att återta sina ursprungliga egenskaper. Kemiskt angrepp resulterar i irreversibla reaktioner med polymerkedjor och/eller andra komponenter i materialet.

De vanligaste vätskor som gummit kommer i kontakt med i konstruktioner är bland annat mineraloljor och bränslen, varför uppgift om oljebeständigheten hos ett gummimaterial är av stort intresse. Eftersom mineraloljor och bränslen är kända för att variera i sammansättning har standardvätskor av väldefinierade kemiska ämnen tagits fram för klassificering och kontroll.

De provningsoljor som hittills har använts vid bestämning av gummimaterialens oljeresistens enligt ISO 1817 kallas ASTM-olja nr 1, ASTM-olja nr 2 och ASTM-olja nr 3. Dessa oljor orsakar svällning hos gummi i varierande grad beroende på skillnader i mängden aromater i oljorna. Aromathalten är den procentuella andelen aromatiska kolväten. Ett mått på detta är en sk anilinpunkt vilken definieras som den lägsta temperatur vid vilken en olja kan blandas med lika stor volym anilin utan att vätskorna skiktat sig. Ju högre anilinpunkt desto lägre aromathalt vilket ger mindre svällning av gummit.

Aromatiska kolväten är numera klassade som cancerogena varför hantering av aromaterna i samband med provning har stoppats. Detta har inneburit att två av ASTM-oljorna, nr 2 och nr 3, inte längre tillverkas. Istället har man tagit fram ersättningsoljor vilka betecknas IRM 902 respektive IRM 903 och anses motsvara ASTM nr 2 respektive ASTM nr 3.

Bestämning av gummimaterialens egenskapsförändringar i olja görs kontinuerligt av gummiindustrin och dess beställare. Redan vid små variationer i oljornas sammansättning påverkas gummit olika. Förskjutningar i testresultat kan få stora konsekvenser då provningarna ofta används som kvalitetskontroll eller som underlag vid val av material.

## **2 Syfte**

Syftet med denna undersökning var att bestämma graden av överensstämmelse mellan testresultat från påverkan av de hittills använda ASTM-oljorna och ersättningsoljorna. Undersökningen genomfördes samtidigt som en interlabtest för att bestämma reproducerbarheten i provningar med dessa nya oljor.



### **3 Deltagande laboratorier**

Elva laboratorier deltog i undersökningen. Dessa var:

- Alfa-Laval Materials AB
- Forsheda Service AB
- Gislaved Gummi AB
- Horda Compound AB
- Industrigummi AB
- SAAB Automobile AB
- Skega AB
- Sveriges Provnings- och Forskningsinstitut AB, Polymerteknik
- Trelleborg Industri AB
- Trelleborg Sigma AB
- Volvo Personvagnar Komponenter AB, Köping

## 4 Experimentellt

### 4.1 Gummimaterial

Valet av material gjordes i samråd med gummiindustrin och utgångspunkten var att välja material som påverkades av olja i olika hög grad. Materialen skulle också vara så lika de blandningar som används i produktionen som möjligt.

Fyra olika gummiblandningar tillverkades enligt tabellen nedan.

Material	Beteckning	Mjukgörare	Hårdhet IRHD	Tillverkare
nitrilgummi	NBR	di-2-etyl-hexyl-adipat (5,2 %)	76	Forsheda AB
hydrerad nitril	HNBR	di(butoxy-etoxy-etyl)-adipat (5 %)	73	Horda Profil AB
kloropren	CR	-	65	Skega AB
etenakrylgummi	EACM	Thiokol TP 759 (12,5 %)	65	Horda Compound AB

Materialen anlände som vulkaniserade plattor, ca 2 mm tjocka. Provkroppar med diametern 28 mm stansades ut på SP och sändes till de deltagande laboratorierna.

### 4.2 Provningsoljor

Gummimaterialen exponerades i följande fyra provningsoljor:

1. ASTM-olja nr 2 som betecknas som medelsvällande naftenbasolja med en anilinpunkt på  $93 \pm 3$  °C.
2. ASTM-olja nr 3 som betecknas som högsvällande naftenbasolja med en anilinpunkt på  $70 \pm 1$  °C.
3. IRM 902 beskrivs som högraffinerad naftenbasolja, kraftigt hydrerad och med anilinpunkt  $93 \pm 3$  °C, som skall ersätta ASTM-olja nr 2.
4. IRM 903 beskrivs som högraffinerad naftenbasolja, kraftigt hydrerad och med anilinpunkt  $70 \pm 1$  °C, som skall ersätta ASTM-olja nr 3.

### 4.3 Utförande

Undersökningen utfördes enligt ISO 1817. Tre provkroppar per olja placerades åtskilda i glasbehållare fyllda med olja. Provkropparna förvarades i 70 h vid 100 °C och provades med avseende på volymändring, viktändring och hårdhetsändring. Hårdheten bestämdes som mikrohårdhet enligt ISO 48. Volymändringen bestämdes genom att provkropparna vägdes i luft och vatten med undantag för ett laboratorium som använde etanol istället för vatten.

Provkropparnas placering i oljan har varierat mellan olika laboratorier, från upphängning i locket till ställningar i botten på behållaren. I samtliga fall har exponeringen utförts så att provkropparnas alla ytor var i kontakt med oljan.

## 5 Resultat

Oljeinverkan på gummi material bestämdes genom uppmätning av volymändring, viktändring och hårdhetsändring. Resultaten presenteras i form av stapeldiagram och tabeller. Förutom enskilda värden och medelvärden anges också standardavvikelsen mellan laboratorierna samt reproducerbarheten.

### 5.1 Statistiska beräkningar

Statistisk analys av resultaten har baserats på ISO 5725 - "Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests".

Följande definitioner och formler har använts vid statistiska beräkningar.

$X_i$  = Mätvärde från ett laboratorium; representerar ett aritmetiskt medelvärde av tre bestämningar.

$i$  = Laboratorium,  $i = 1, 2, 3, \dots, 11$

$$X = \text{Medelvärde} \quad X = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$X(\Delta V)$  = Medelvärde av volymändring i %

$X(\Delta w)$  = Medelvärde av viktändring i %

$X(\Delta H)$  = Medelvärde av hårdhetsändring i IRHD

$S_L$  = Standardavvikelse mellan laboratorier

$$S_L = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X - X_i)^2}{n - 1}}$$

$R$  = Reproducerbarhet definieras som det värde under vilket den absoluta skillnaden mellan två mätresultat från olika laboratorier kan förväntas ligga med 95 % säkerhet.  $R$  anges i aktuell mätenhet.

$R = 2,8 \cdot S_L$ , då repeterbarheten ej beaktas

Extremvärden, vilka bedömdes som icke-signifikanta, ingår ej i medelvärdet.

## 5.2 Statistiskt behandlade resultat

**Tabell 1.** Jämförelse mellan ASTM-olja nr 2 och ersättningsolja IRM 902  
 $X(\Delta V)$  = volymändring,  $X(\Delta w)$  = viktändring,  $X(\Delta H)$  = hårdhetsändring

Material	ASTM nr 2			IRM 902		
	$X(\Delta V)$	$S_L$	R	$X(\Delta V)$	$S_L$	R
NBR	-1,3	0,7	1,96	-2,2	0,5	1,40
HNBR	2,4	1,0	2,80	1,3	0,8	2,22
EACM	10,3	2,3	6,38	9,1	1,4	3,95
CR	42,9	2,7	7,76	41,7	0,95	2,68

Material	ASTM nr 2			IRM 902		
	$X(\Delta w)$	$S_L$	R	$X(\Delta w)$	$S_L$	R
NBR	-1,0	0,6	1,68	-2,0	0,4	1,12
HNBR	2,0	1,0	2,75	1,2	0,7	1,96
EACM	7,0	2,0	5,75	5,8	0,7	2,10
CR	28,7	2,8	7,86	27,7	1,3	3,68

Material	ASTM nr 2			IRM 902		
	$X(\Delta H)$	$S_L$	R	$X(\Delta H)$	$S_L$	R
NBR	2,3	2,2	6,16	2,6	1,3	3,64
HNBR	-3,1	1,2	3,36	-1,9	0,7	1,96
EACM	-8,6	3,9	11,03	-7,6	2,8	7,83
CR	-13,9	5,9	16,65	-12,4	5,5	15,46

**Tabell 2.** Jämförelse mellan ASTM-olja nr 3 och ersättningsolja IRM 903  
 $X(\Delta V)$  = volymändring,  $X(\Delta w)$  = viktändring,  $X(\Delta H)$  = hårdhetsändring

Material	ASTM nr 3			IRM 903		
	$X(\Delta V)$	$S_L$	R	$X(\Delta V)$	$S_L$	R
NBR	5,6	0,6	1,64	2,9	0,6	1,57
HNBR	11,6	0,9	2,62	8,2	0,3	0,92
EACM	34,2	1,5	4,26	33,1	2,1	5,87
CR	76,1	0,7	1,84	74,6	1,2	3,45

Material	ASTM nr 3			IRM 903		
	$X(\Delta w)$	$S_L$	R	$X(\Delta w)$	$S_L$	R
NBR	4,2	0,5	1,37	1,9	0,4	1,12
HNBR	9,7	1,0	2,81	6,8	0,4	1,22
EACM	23,9	2,1	5,86	23,0	1,7	4,80
CR	49,6	3,1	8,80	48,5	2,3	6,37

Material	ASTM nr 3			IRM 903		
	$X(\Delta H)$	$S_L$	R	$X(\Delta H)$	$S_L$	R
NBR	-3,9	2,1	5,88	-1,8	1,0	2,80
HNBR	-4,9	3,4	9,52	-6,7	1,9	5,39
EACM	-23,5	2,4	6,89	-22,6	2,1	6,06
CR	-18,1	6,4	18,00	-16,1	5,4	15,26

### 5.3 Diskussion

Syftet med denna undersökning var i första hand att bestämma graden av överensstämmelse mellan påverkan av ASTM-oljorna jämfört med ersättningsoljorna på olika gummimaterial. Samtidigt genomfördes undersökningen som en interlabtest för att bestämma reproducerbarheten i provningar med dessa nya oljor. Eftersom alla laboratorier använde samma gummimaterial och samma oljor bör spridningen i testresultat endast vara beroende av variationer i provningstemperatur, onoggrannhet i mätningarna och hantering av provmaterial.

I tabell 1 sammanfattas resultat från undersökningar med ASTM-olja nr 2 och ersättningsolja IRM 902. Provningsen med ASTM-olja nr 2 genomfördes av åtta laboratorier medan provningen med IRM 902 genomfördes av tio laboratorier.

Laboratorium nr 2 fick resultaten från exponeringar av NBR och HNBR i ASTM-oljan bedömda som extremvärden. Dessa värden har därför exkluderats i de statistiska beräkningarna. Dessutom exkluderades ytterligare ett värde från ASTM-oljan och två från IRM 902 samtliga gällande hårdhetsändring hos HNBR.

De erhållna resultaten visar att IRM 902 i samtliga fall har en något lägre påverkan på alla undersökta gummimaterial jämfört med motsvarande ASTM-olja. Skillnaden i volymändring och viktändring är av storleksordning 1 procentenhet. Skillnaden i hårdhetsändring ligger mellan 0,3 och 1,5 IRHD. Standardavvikelsen är något lägre för IRM-oljan och följaktligen är reproducerbarheten lite bättre. För enskilda resultat se stapeldiagram i figur 1 - 4.

I tabell 2 sammanfattas resultat från undersökningar med ASTM-olja nr 3 och ersättningsolja IRM 903. Provningsen med ASTM-olja nr 3 genomfördes av åtta laboratorier medan provningen med IRM 903 genomfördes av elva laboratorier.

Två värden från ASTM-oljan och två från IRM 903, samtliga gällande hårdhetsändring hos NBR, bedömdes som extremvärden och exkluderades i de statistiska beräkningarna.

De erhållna resultaten visar att IRM 903 i samtliga fall har en lägre påverkan på alla undersökta gummimaterial jämfört med motsvarande ASTM-olja. Eftersom resultatet gäller högsvällande oljor är ändringarna större jämfört med medelsvällande oljor och det är också skillnaden mellan ASTM nr 3 och motsvarande IRM-olja.

Skillnaden i volymändring och viktändring varierar mellan 2,3 och 3,4 % för NBR och HNBR medan den ligger på ca 1 procentenhet för EACM och CR. Skillnaden i hårdhetsändring ligger mellan 1 och 2 IRHD. HNBR utgör här ett undantag och uppvisar större hårdhetsändring i IRM-oljan än i ASTM-oljan. Standardavvikelsen är för de flesta resultaten något lägre för IRM-oljan och följaktligen är reproducerbarheten lite bättre. För enskilda resultat se stapeldiagram i figur 5 - 8.

## 6 Slutsatser

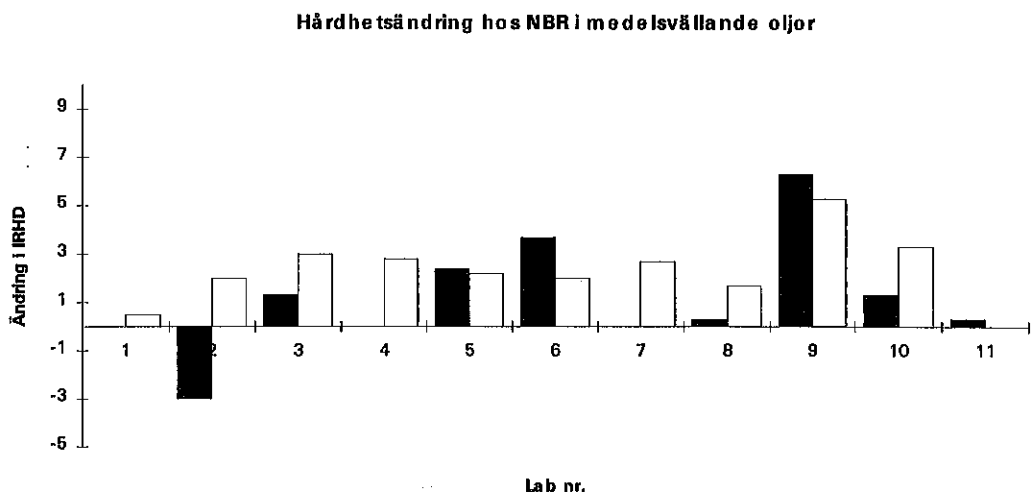
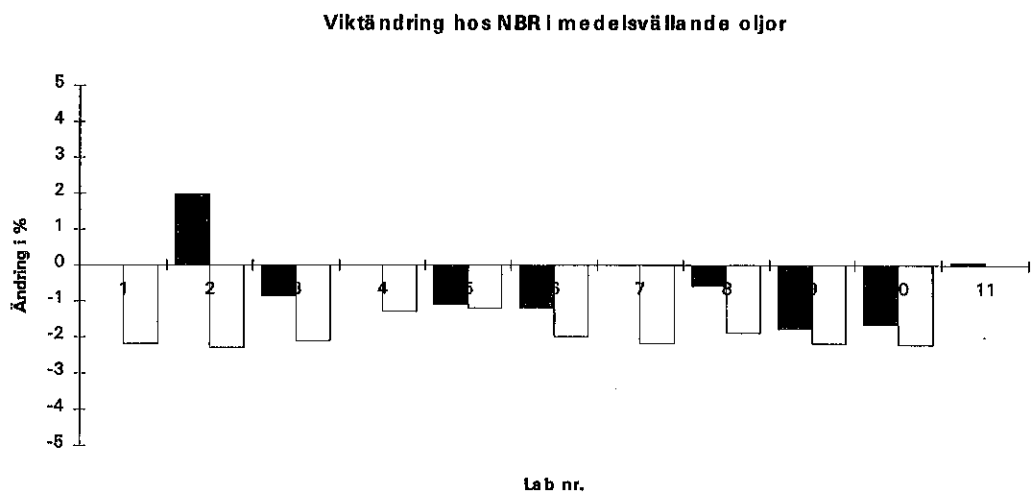
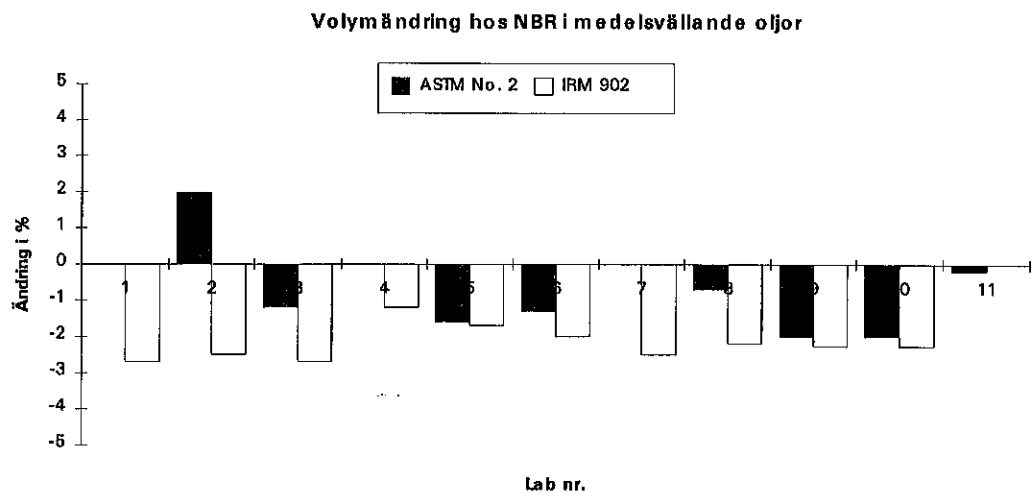
1988 genomfördes en interlabtest under ledning av SP. Undersökningen gällde vätskors inverkan på gummimaterialen och finns redovisad i SP Rapport 1988:31.

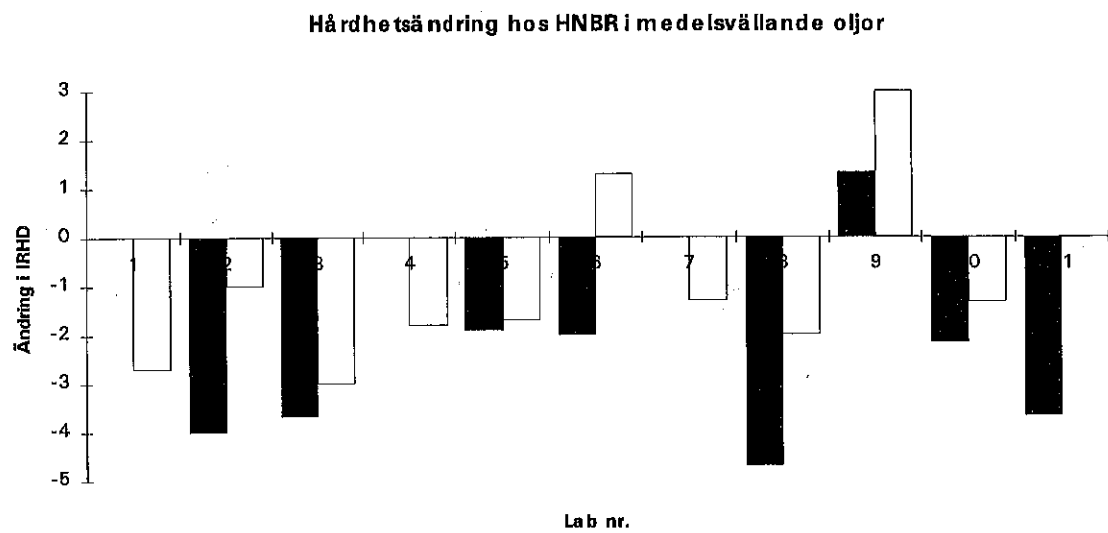
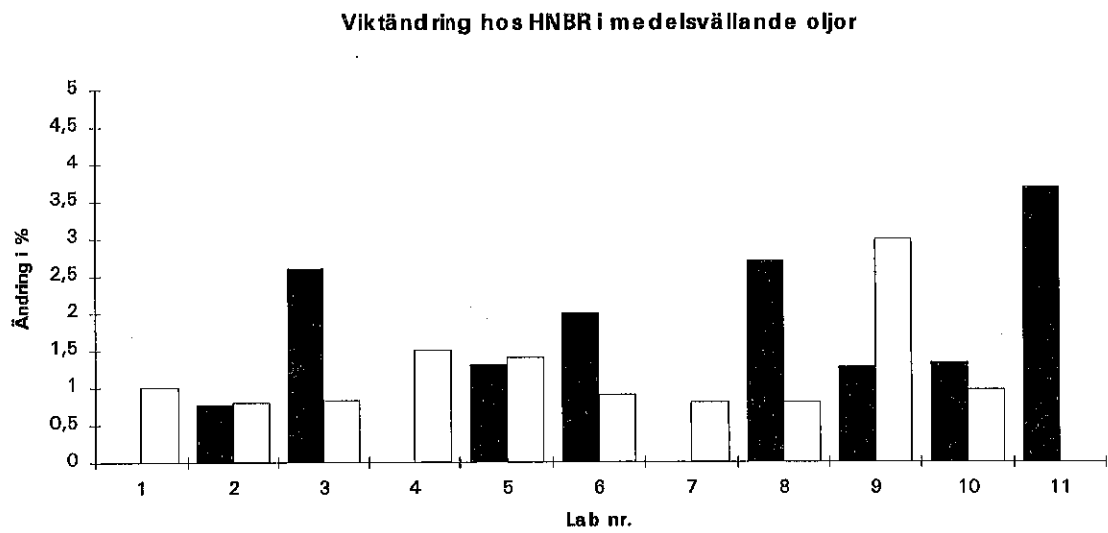
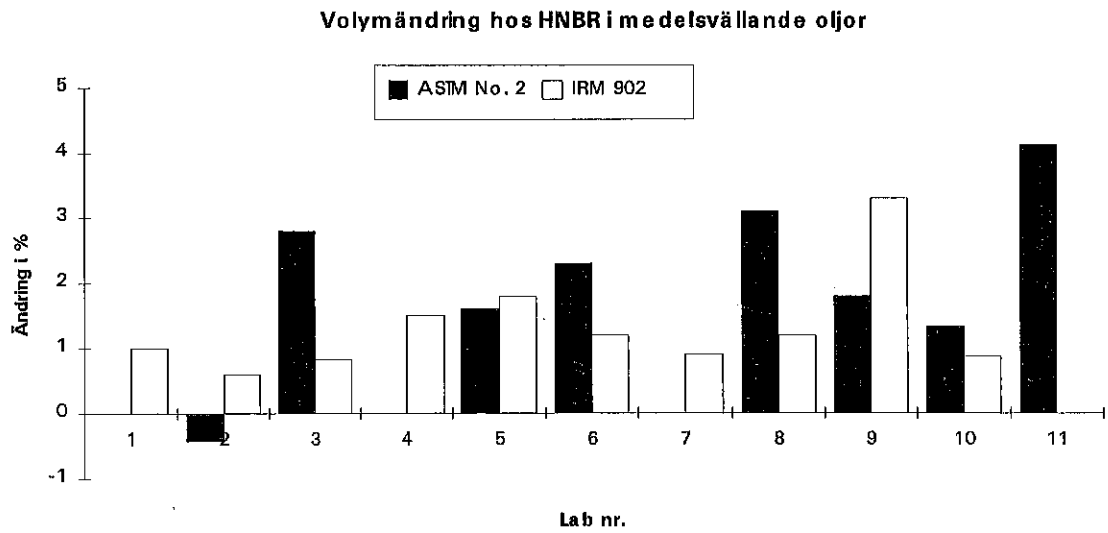
I rapporten finns det bl a resultat från volymändringar efter exponeringar av NBR och CR i ASTM nr 3 under 71 h i 100 °C. Den gången blev standardavvikelsen 1,1 för NBR och 4,3 för CR. Motsvarande siffror i denna undersökning är 0,6 respektive 0,7 i ASTM nr 3 samt 0,6 respektive 1,2 i IRM 903.

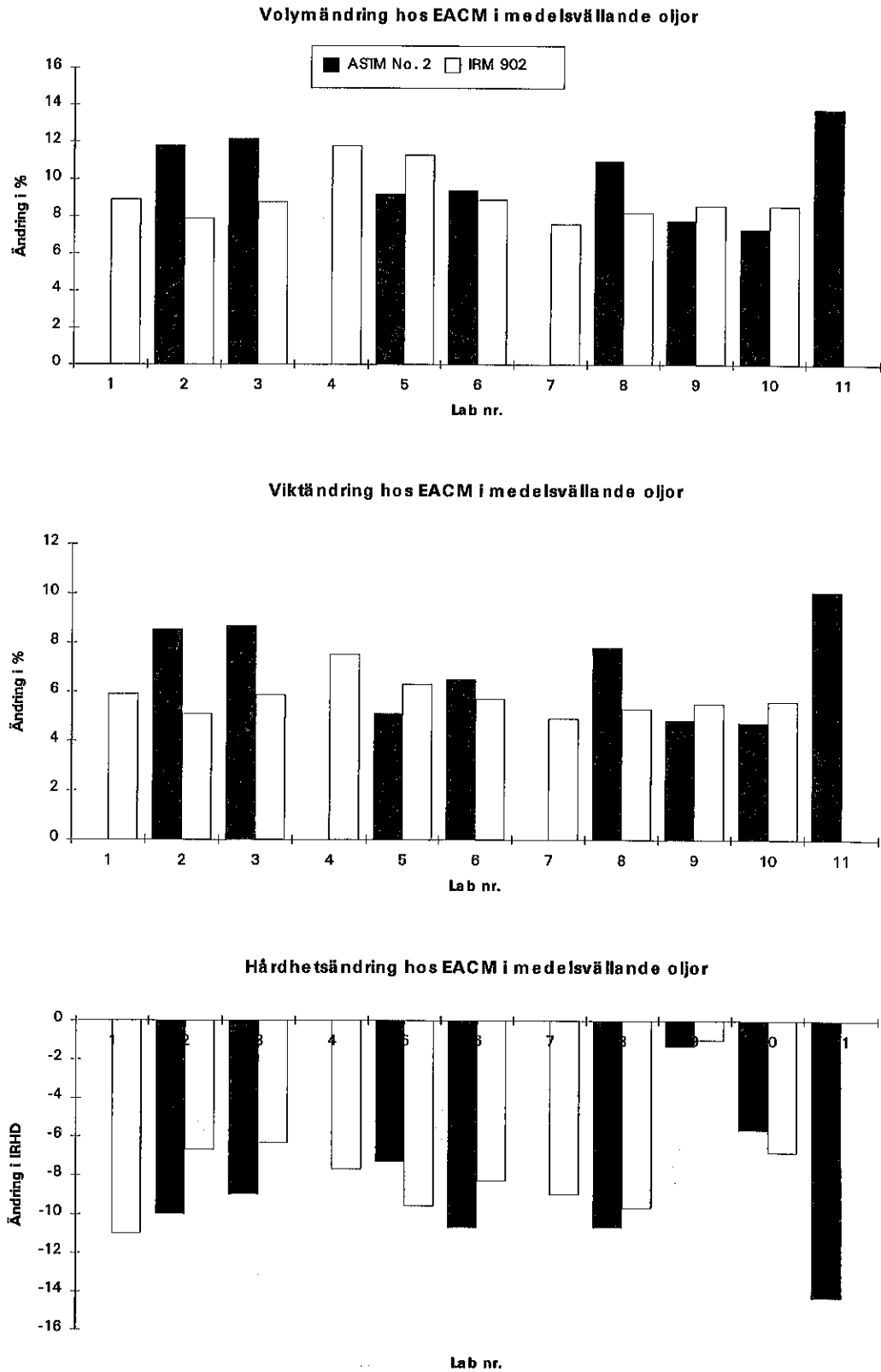
Undersökningen har visat följande:

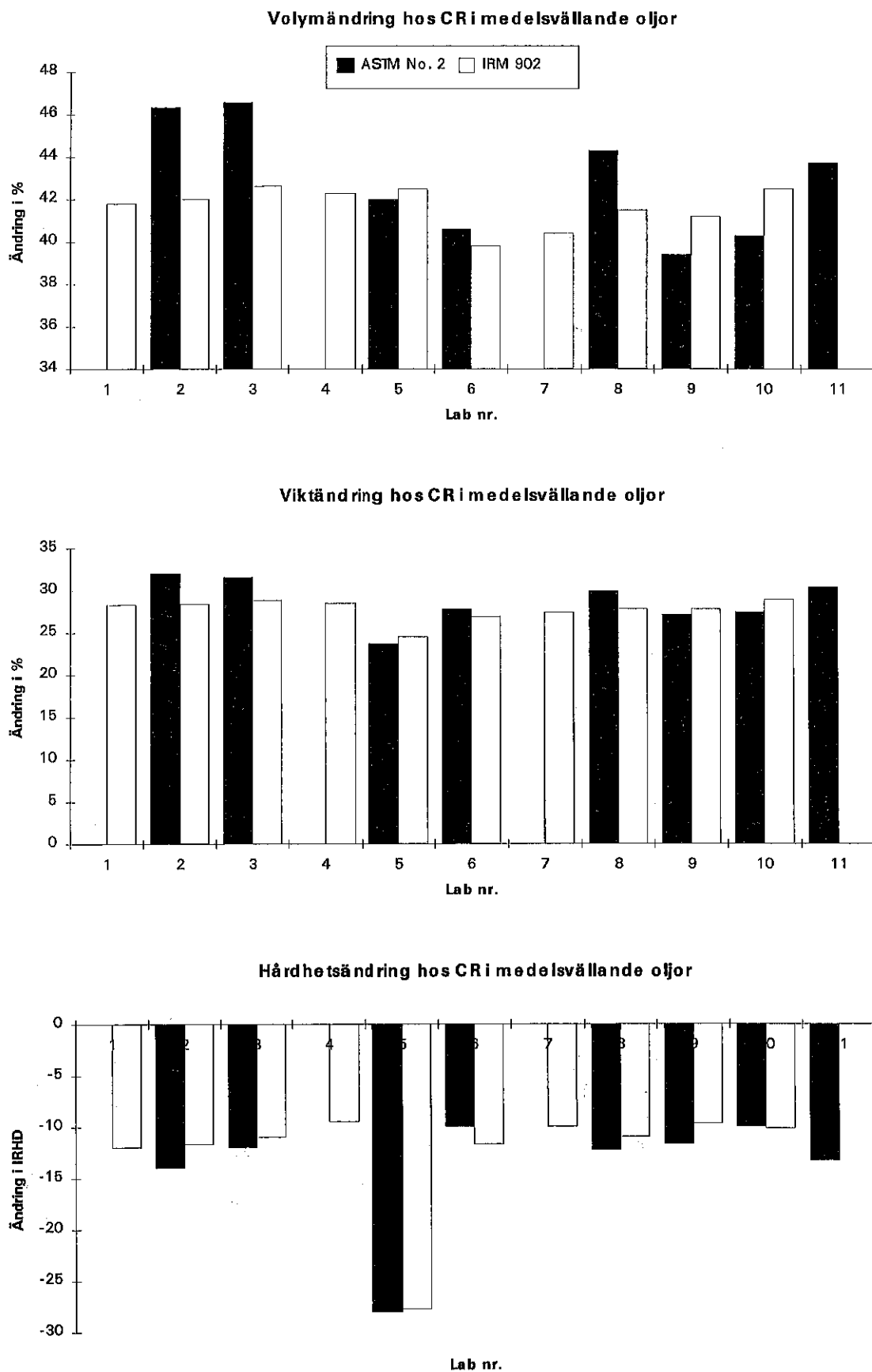
1. IRM-oljorna påverkar gummimaterialen mindre än ASTM-oljorna.
2. Den relativa skillnaden är stor för material med låg svällningsgrad.
3. Den relativa skillnaden är mycket liten för material med hög svällningsgrad.
4. IRM-oljorna ger resultat med även bättre reproducerbarhet än ASTM-oljorna.
5. Reproducerbarheten i ASTM nr 3 är betydlig bättre i denna undersökning än i den som rapporterades 1988.



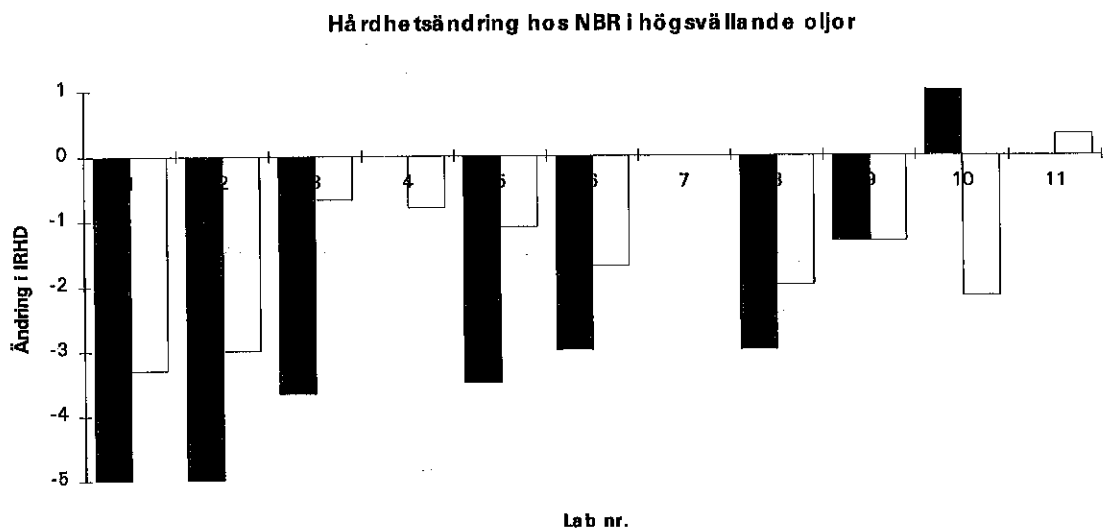
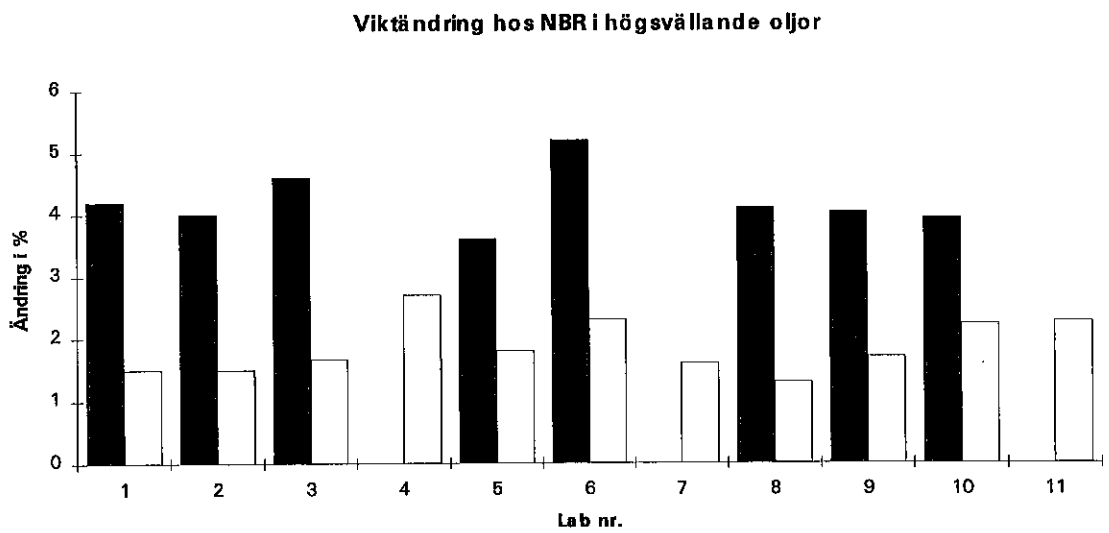
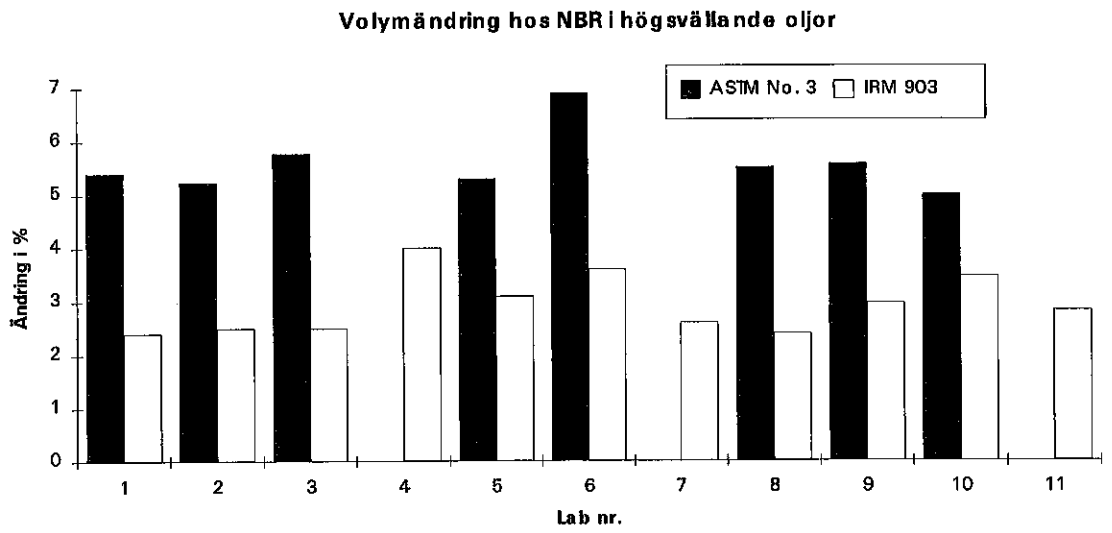
**Figur 1.** Inverkan av medelsvällande oljor på NBR

**Figur 2.** Inverkan av medelsvällande oljor på HNBR

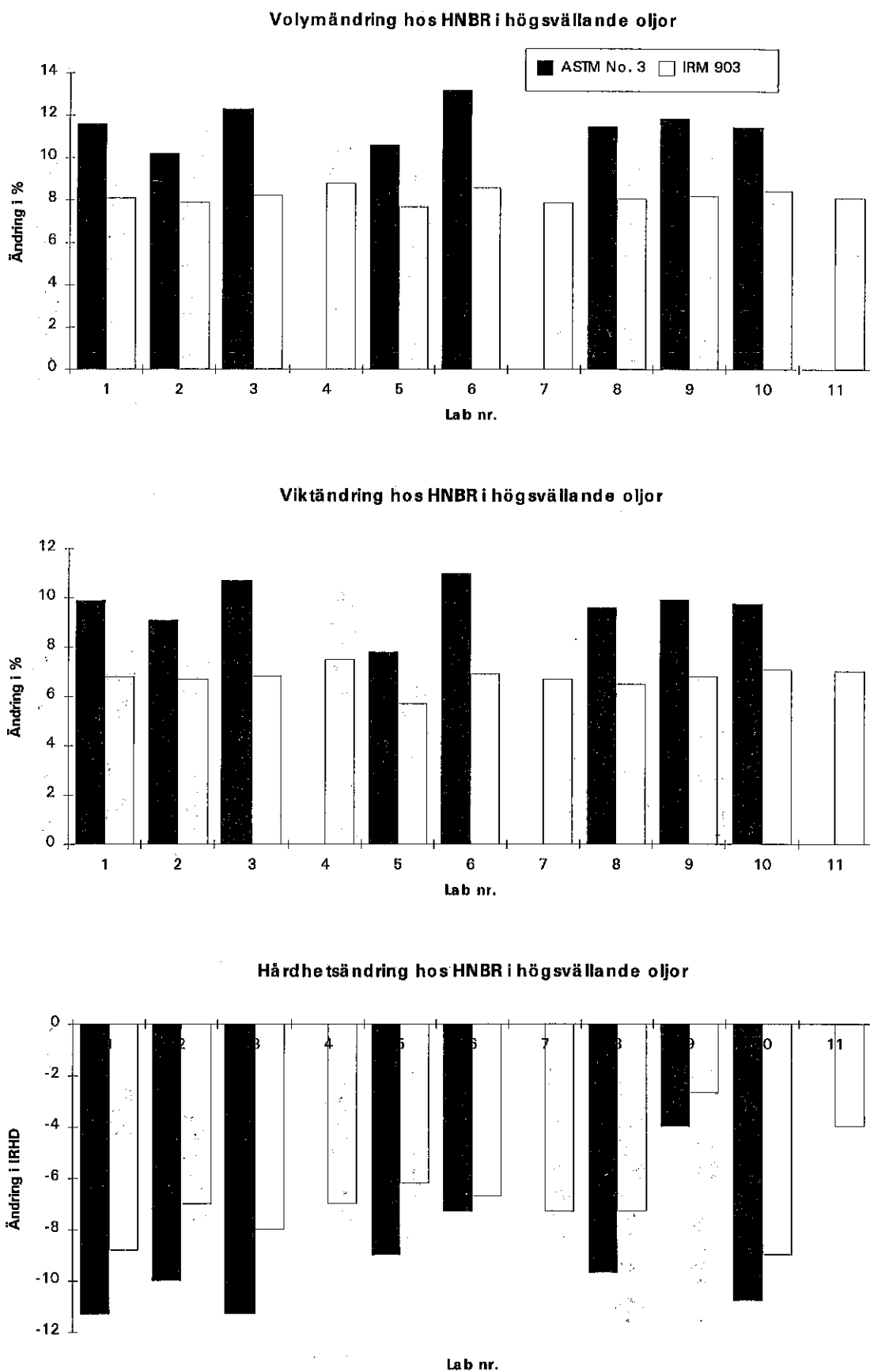
**Figur 3.** Inverkan av medelsvällande oljor på EACM

**Figur 4.** Inverkan av medelsvällande oljor på CR

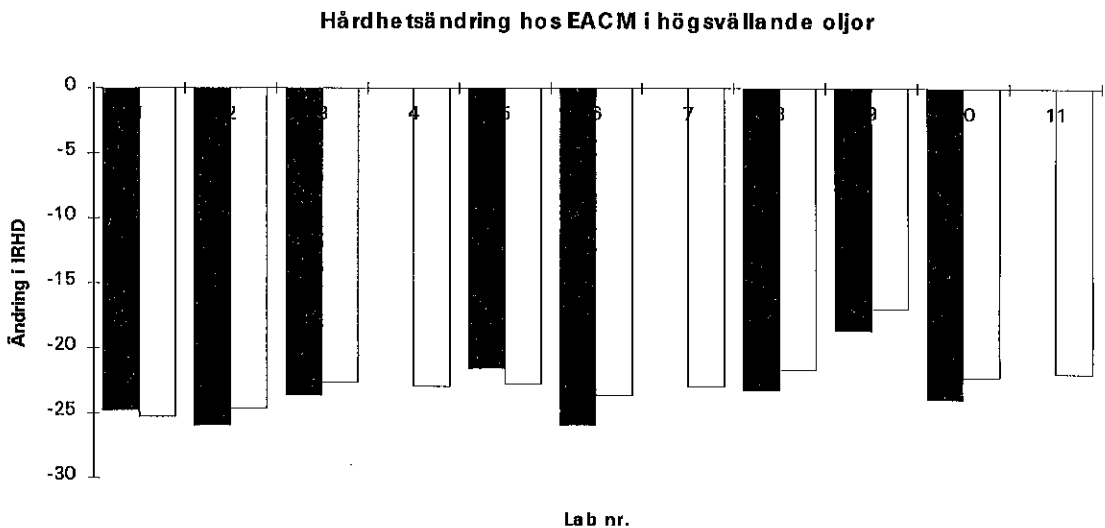
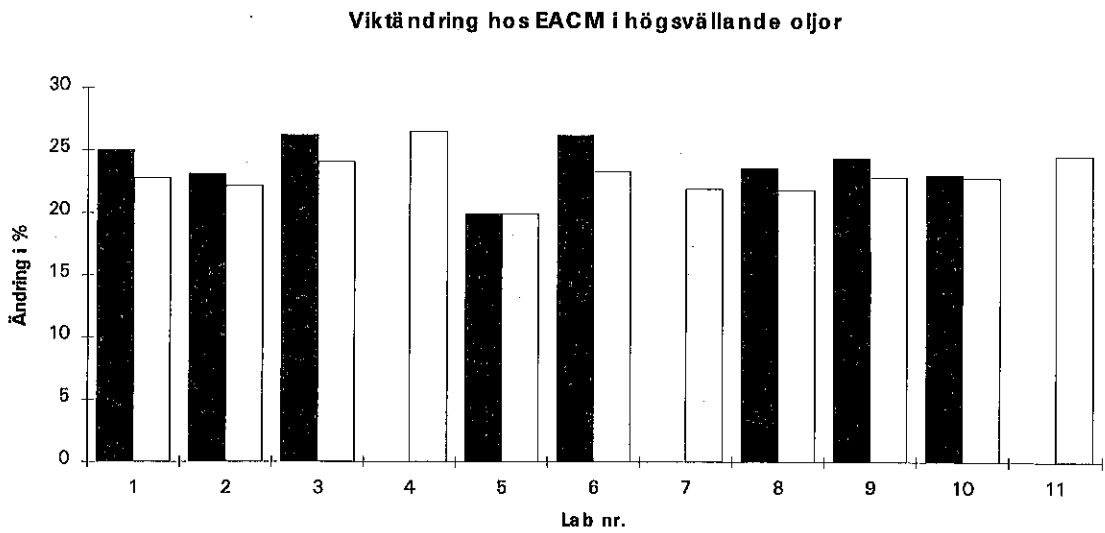
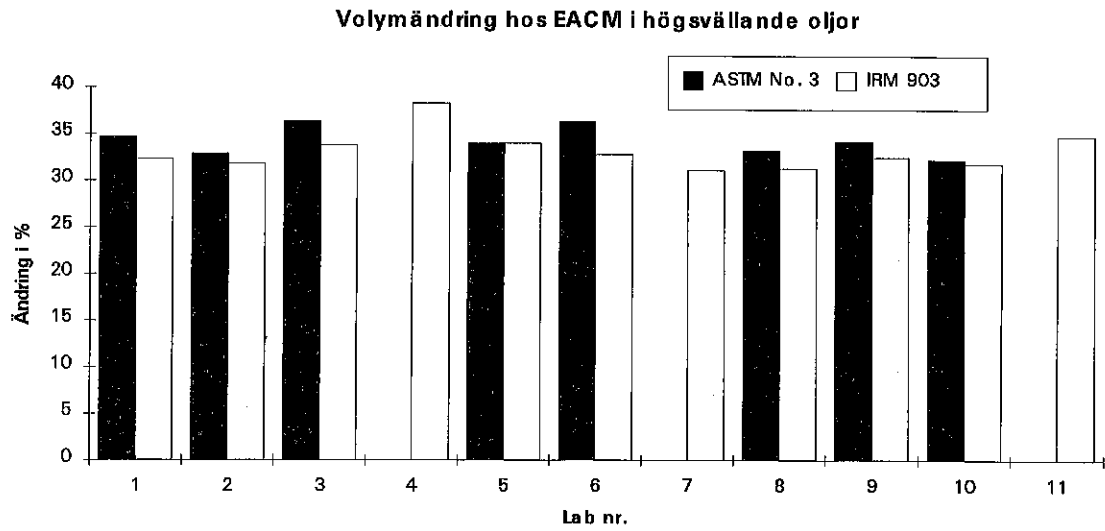
**Figur 5.** Inverkan av högsvällande oljor på NBR



**Figur 6.** Inverkan av högsvällande oljor på HNBR



**Figur 7.** Inverkan av högsvällande oljor på EACM



**Figur 8.** Inverkan av högsvällande oljor på CR