

Małgorzata LATOS<sup>a)</sup>, Anna MASEK<sup>a)</sup>, Marian ZABORSKI<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

e-mail: małgorzata.latos@dokt.p.lodz.pl

## Fotodegradacja materiałów polimerowych

**Streszczenie:** Przeróbce i użytkowaniu materiałów polimerowych towarzyszą różnorodne formy degradacji, co może powodować zmiany we właściwościach chemicznych, fizycznych, a także wyglądzie polimerów. Działanie światła słonecznego powoduje fotodegradację polimerów. Proces ten może być inicjowany przez zanieczyszczenia obecne w masie polimeru, jak również przez zanieczyszczenia atmosferyczne. W celu ograniczenia szkodliwego działania światła, do polimerów, dodaje się fotostabilizatory. Są to związki małowcząsteczkowe, spełniające różne funkcje i działające według różnorodnych mechanizmów.

**Słowa kluczowe:** fotodegradacja, fotostabilizatory.

### PHOTODEGRADATION OF POLYMERIC MATERIALS

**Abstract:** Processing and use of polymeric materials is accompanied by various forms of degradation, which can change chemical and physical properties of polymers. Action of sunlight causes polymer's photodegradation. This process can be initiated by impurities present in the polymer mass, and also by atmospheric pollution. In order to limit harmful effects of light, light stabilizers are added to the polymers. Light stabilizers are low molecular weight compound, perform different functions and work according to various mechanisms.

**Keywords:** photodegradation, light stabilizers

### 1. WPROWADZENIE

Fotodegradacja materiałów polimerowych obejmuje procesy, w wyniku których następuje zmniejszenie masy molowej, a także procesy na skutek których następuje sieciowanie lub tworzenie się struktur rozgałęzionych. Podatność materiałów polimerowych na degradację zależy od ich struktury, dodatków fotochemicznych oraz obecności zanieczyszczeń [1]. Rozpad polimerów zachodzi pod wpływem wielu czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Degradacja przebiegająca pod wpływem działania czynników fizycznych nazywana jest dekompozycją, zaś czynników chemicznych korozją. Jeżeli degradacja spowodowana jest działaniem mikroorganizmów i ich enzymów, to proces nazywa się biodegradacją [2]. Różnorodne czynniki degradujące, poprzez różne kombinacje, mogą wywoływać efekt synergiczny [3]. Pod wpływem sumy wszystkich czynników, oddziałujących w czasie użytkowania materiałów polimerowych, następuje ich

rozkład. Proces ten nazywany jest starzeniem się polimerów. Polimery o strukturze nasyconej (polimery winylowe) są bardziej odporne na procesy starzenia niż polimery zawierające wiązania podwójne w łańcuchu głównym (polimery nienasycone, polidieny).

Materiały polimerowe w czasie użytkowania są narażone m.in. na działanie światła słonecznego (promieniowanie UV/Vis), które powoduje fotodegradację.

Polimery ulegają fotodegradacji, gdy zaabsorbują padające na nie promieniowanie UV/Vis. Następuje to, gdy energia zaabsorbowanego promieniowania jest większa bądź co najmniej równa energii dysocjacji poszczególnych wiązań w makrocząsteczce. Polimery zawierają grupy chromoforowe. Do chromoforów, absorbujących promieniowanie, zalicza się grupy: C=C, C=O, N=N, C=C-C=C, C=C-C=O, N=O oraz benzen. W temperaturze pokojowej grupy chromoforowe polimerów znajdują się w podstawowym stanie singletowym. W wyniku zaabsorbowania fotonu

przechodzą do wzbudzonego stanu singletowego, a następnie może nastąpić m.in. ich transformacja do wzbudzonego stanu tripletowego. Grupa karbonylowa we wzbudzonym stanie tripletowym jest bardzo reaktywnym dwurodnikiem, który może powodować m.in. rozerwanie wiązania międzyatomowego w łańcuchu głównym makrocząsteczki z utworzeniem dwóch makrorodników na końcach krótszych łańcuchów. Utworzone makrorodniki biorą udział w kolejnych reakcjach degradacji polimerów.

Gdy w masie polimeru zawarte są różnego rodzaju zanieczyszczenia absorbujące promieniowanie UV/Vis, zachodzi fotoinicjowana degradacja. Zanieczyszczeniami inicjującymi fotodegradację mogą być pozostałości katalizatorów, śladowe ilości inicjatorów polimeryzacji i ich produktów rozkładu, a także grupy wodoronadtlenkowe i karbonylowe powstające w wyniku termooksydacji, podczas procesów przetwórstwa. Degradacja fotoinicjowana może również zachodzić pod wpływem zanieczyszczeń obecnych w atmosferze, takich jak organiczne związki policykliczne ze smogu [4-5].

#### Fotostabilizatory

Szkodliwy wpływ światła na polimery i tworzywa sztuczne zmniejszają fotostabi-

lizatory. Są to związki małowcząsteczkowe, którym stawia się szereg wymagań. Fotostabilizatory powinny być substancjami nietłotnymi, aby nie migrowały na powierzchnię polimeru. W związku z tym, często stosuje się stabilizatory o dużej masie cząsteczkowej, bądź szczerpi się niskocząsteczkowe fotostabilizatory do makrocząsteczek. Ponadto związki te powinny być dobrze mieszalne z matrycą polimerową oraz powinny wykazywać stabilność termiczną, aby nie ulegały rozkładowi podczas przetwórstwa. Kolejnym wymaganiem stawianym fotostabilizatorom jest nietoksyczność, gdyż często są stosowane do tworzyw sztucznych, z których produkuje się opakowania do produktów spożywczych lub medycznych [6].

#### Mechanizmy działania fotostabilizatorów

Stabilizatory spełniają różne funkcje. Zwykle stosuje się ich mieszaniny, wykorzystując efekt synergiczny, polegający na tym, że działanie dwóch fotostabilizatorów jest silniejsze, niż wynika to z zasady addytywności składników. Czasami mieszanina różnych stabilizatorów pogarsza efekt stabilizujący, co określa się jako efekt antagonistyczny. W tabeli 1 zestawiono podział fotostabilizatorów ze względu na mechanizm działania [6].

Tab. 1. Podział fotostabilizatorów ze względu na mechanizm działania [6]

Tab. 1. Division of photostabilizers due to mechanism of action [6]

Rodzaj fotostabilizatora	Mechanizm działania	Substancje chemiczne
Stabilizatory ekranizujące	Ograniczenie penetracji promieniowania UV-Vis do głębszych warstw polimeru (efekt filtra)	ZnO, TiO <sub>2</sub> , MgO, sadza
Absorbery promieniowania	Dezaktywacja energii zaabsorbowanego promieniowania UV	<i>o</i> -hydroksybenzofenony, <i>o</i> -hydroksybenzotriazole
Wygaszacze stanów wzbudzonych	Wygaszanie stanów wzbudzonych grup chromoforowych	Związki chelatowe niklu
Zamiatacze wolnych rodników	Reakcje z wolnymi rodnikami	Pochodne fenoli, aminy, podstawione piperidyne (HALS)
Antyutleniacze (przeciwutleniacze, antyoksydanty)	Zapobieganie lub opóźnianie reakcji utleniania polimerów, reakcje z oksyrodnikami, peroksyrodnikami bądź grupami wodoronadtlenkowymi	Pochodne fenoli, aminy, organiczne związki fosforu i siarki

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. OBIEKT BADAŃ

Jako obiekt badań wykorzystano poli(hydroksymaślan) PHB (Simagchem, Chiny). W celu stabilizacji do polimeru dodano przeciwutleniacz pochodzenia roślinnego - kwercetynę (Sigma Aldrich, Chiny), oraz stabilizator UV z grupy amin z zawadą przestrzenną typu HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) – Chimassorb 944 (Ciba, Włochy). Skład próbek zestawiono w tabeli 2.

Granulat wysuszono, a następnie wymieszano z przeciwutleniaczami i wytłoczono, za pomocą wytlaczarki laboratoryjnej. Temperatura komory roboczej wytlaczarki wyniosła 160°C.

ISO 105 – J01, w celu oznaczenia zmiany koloru próbek po starzeniu UV. Pomiar przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru CM-3600d firmy Konica Minolta. Badanie zmiany barwy opiera się na przeliczeniu światła odbitego od powierzchni badanej próbki na barwę, jaka jest odbierana przez fotoreceptory w ludzkim oku. Wynik stanowi barwa opisana w przestrzeni CIE-Lab oraz współrzędne, które umożliwiają wyznaczenie barwy w układzie trzech współrzędnych: L, a i b, gdzie:

- L - parametr jasności
- Wartości L\* zawierają się w przedziale od 0 (czern) do 100 (biel), między nimi znajdują się wszystkie odcienie szarości.

- a – oś czerwieni – zieleni
- b – oś żółceni – błękitów

Tab. 2. Skład próbek

Tab. 2. Composition of samples

Składnik	P1	P2	P3
	[cz.wag.]		
PHB	100	100	100
Kwercetyna	-	1	-
Chimassorb 944	-	-	1

P1 – PHB; P2 – PHB/Kwercetyna; P3 – PHB/Chimassorb 944

### 2.2. METODYKA BADAŃ

#### Starzenie UV

Próbki umieszczono w metalowych folderach, które zamocowano w aparaturze UV 2000 firmy Atlas. Pomiar trwał 7 dni i był złożony z dwóch powtarzających się na przemian segmentów, przy zadanych parametrach:

- segment dzienny:

- 0,7 W/m<sup>2</sup>,
- temperatura = 60 °C,
- czas trwania 8 godzin.

- segment nocny

- brak promieniowania UV,
- temperatura = 50 °C,
- czas trwania 4 godziny.

#### Oznaczenie zmiany barwy

Badanie wykonano zgodnie z normą PN-EN

Wraz z wielkościami charakterystycznymi otrzymano wykresy refleksji w zależności od długości fali.

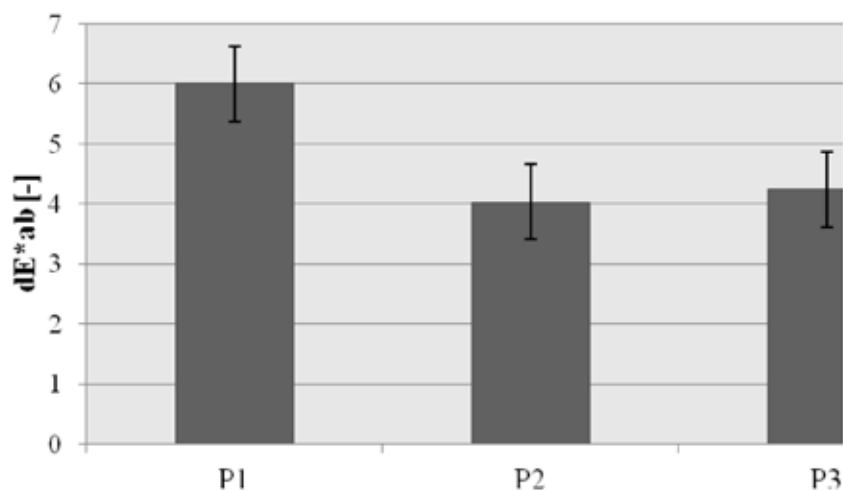
#### Wyznaczenie kątów zwilżania i energii powierzchniowej

Kąty zwilżania oznaczono wykorzystując mikroskop metalograficzny. Na próbkach stawiano krople wody destylowanej i w kolejnym pomiarze krople diiodometanu, gliceryny lub glikolu etylenowego, wykorzystując mikrostrzykawkę. Kąt zwilżania obliczono ze średniej z 10 pomiarów. Pomiar wykonano dla próbek przed starzeniem oraz poddanych starzeniu UV. Na podstawie wykonanych pomiarów kątów zwilżania dla kilku modelowych cieczy pomiarowych (o różnych skrajnych polarnościach), można wyznaczyć swobodną energię powierzchni ciał stałych ( $\gamma_s$ ) [7 – 8].

### 2.3. WYNIKI BADAŃ

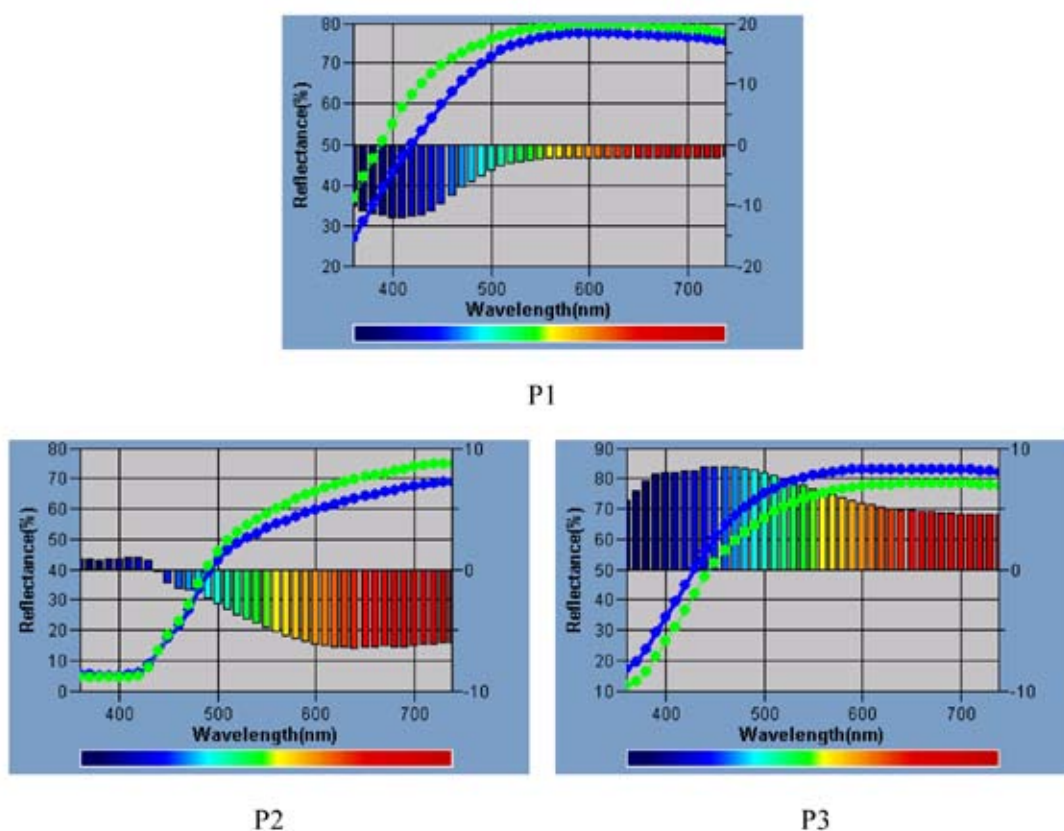
Zmiana barwy materiałów polimerowych jest pierwszą oznaką ich degradacji. Na ry-

sunku 1 przedstawiono zmianę barwy próbek po kontrolowanym starzeniu UV. Kolor próbek P2 i P3, z dodatkiem stabilizatorów, uległ mniejszym zmianom w stosunku do próbki



Rys. 1. Zmiana barwy próbek po starzeniu UV

Fig. 1. The change of color after UV ageing



Rys. 2. Widma odbiciowe próbek

Fig. 2. The reflection spectra of samples

bez dodatków zabezpieczających przed fotodegradacją (P1). Statystycznie przyjmuje się, że gdy  $dE^*ab > 5$  barwy widziane są jako zupełnie inne. W przypadku przedstawionych próbek, jedynie kolor wzorca PHB uległ znaczącej zmianie, a obserwator widzi dwie różne barwy. Zmiana barwy próbek z kwercetyną (P1) i Chimassorbem 944 (P2) zawarta jest w przedziale  $3,5 < dE^*ab < 5$ , co oznacza, że obserwator zauważa wyraźną różnicę pomiędzy kolorami próbek. Na rysunku 2 pokazano widma odbiciowe badanych próbek. Dla materiałów P1 i P2 stwierdzono przesunięcie barwy w stronę wartości ujemnych, próbka P1 na osi błękitów, a próbka P2 – na osi czerw-

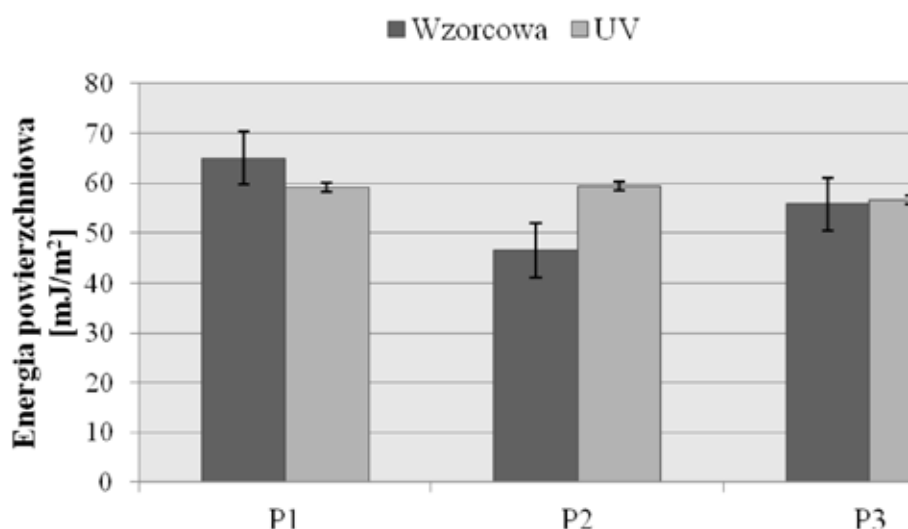
ni. Pod wpływem fotooksydegradacji próbka P3 wykazała zaś przesunięcie swojej barwy w stronę wartości dodatnich na osi błękitów.

W tabeli 3 przedstawiono zmianę kątów zwilżania pod wpływem symulowanego starzenia UV. Próbki, zarówno wzorcowe (W) jak i poddane działaniu promieniowania UV (UV) odznaczają się hydrofilowym charakterem. Najmniejsze zmiany kątów zaobserwowano w przypadku wody destylowanej, a największe – gliceryny i glikolu etylenowego. Na podstawie wyznaczonych kątów zwilżania, obliczono energię powierzchniową próbek (Rys. 3). Energia powierzchniowa jest jedną z funkcji termodynamicznych opisujących stan równo-

Tab. 3. Zmiana kątów zwilżania po starzeniu UV

Tab. 3. The change of contact angle after UV ageing

Próbka	Kąty zwilżania [°]							
	woda destylowana		gliceryna		dijodometan		glikol etylenowy	
	W	UV	W	UV	W	UV	W	UV
P1	75,54	74,34	88,54	82,40	40,16	35,41	49,01	48,69
P2	70,00	70,17	72,12	80,47	39,71	38,04	49,80	55,42
P3	71,58	72,86	78,85	82,09	39,58	41,28	52,84	59,34



Rys. 3. Zmiana energii powierzchniowej po starzeniu UV

Fig. 3. The change of surface energy after UV ageing

wagi między atomami w warstwie wierzchniej materiałów. Jest to wielkość charakterystyczna, właściwa każdemu ciału fizycznemu. Dodatek przeciwutleniaczy (próbki P2 i P3) spowodował obniżenie energii powierzchniowej materiałów wzorcowych oraz wzrost tego parametru po starzeniu UV. Większe wartości energii powierzchniowej świadczą o lepszych właściwościach adhezyjnych.

### 3. PODSUMOWANIE

Przedstawione w pracy badania, pokazują możliwości stabilizowania biodegradowalnych materiałów polimerowych substancjami pochodzenia naturalnego. Dodatek kwercetyny przedłużył czas eksploatacji próbki PHB, o czym świadczy najmniejszy współczynnik zmiany barwy  $dE^*ab$  (4,03 [-]). Kwercetyna – wielopierścieniowy związek aromatyczny pochodzenia roślinnego z grupy flawonoli, chroni polimery przed fotodegradacją, na poziomie porównywalnym do komercyjnych absorberów UV z grupy amin z zawadą przestrzenną. Materiały na bazie PHB i naturalnych antyoksydantów wydają się dobrą alternatywą dla stosowanych obecnie tworzyw opakowaniowych, gdyż są proekologiczne i nieszkodliwe dla zdrowia konsumentów.

Praca została wykonana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBR) projekt: LIDER/32/0139/L-7/15/NCBR/2016

### BIBLIOGRAFIA

1. Pospisila J., Horaka Z., Pilara J. i inni: *Influence of testing conditions on the performance and durability of polymer stabilisers in thermal oxidation*. *Polymer Degradation and Stability* 2003, 82, 145–162.
2. Mucha M.: *Polimery a ekologia*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2002.
3. Chapiro A., Clough R., Mermilliod N., Tavlet M.: *What is ageing? Are there still problems to be solved?*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 1997, 131, 10-12.
4. Wojtala A.: *Wpływ właściwości oraz otoczenia poliolefin na przebieg ich fotodegradacji*. *Polimery* 2001, 46(2), 120 – 124.
5. Andrady A. L.: *Wavelength sensitivity in polymer photodegradation*. *Advances in Polymer Science* 1997, 128, 47 – 94.
6. Rabek J.F.: *Współczesna wiedza o polimerach*. PWN, Warszawa 2008.
7. Rogowska R.: *Uproszczony sposób wyznaczenia swobodnej energii powierzchniowej powłok osadzanych techniką Arc-PVD*. *Problemy eksploatacji* 2013, 1, 85 – 100.
8. Rudawska A., Zajchowski S.: *Swobodna energia powierzchniowa kompozytów polimerowo-drzewnych*, *Polimery* 2007, 52(6), 453 – 455.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 01-07-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 24-07-2017