

Elżbieta BOCIĄGA<sup>a)</sup>, Milena TRZASKALSKA<sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Informatyki,

Zakład Przetwórstwa Polimerów,

Al. Armii Krajowej 19C, 42 – 201 Częstochowa

adres do korespondencji: trzaskalska@ipp.pcz.pl

## Struktura wyprasek wtryskowych z barwionego tworzywa ABS po procesie starzenia

**Streszczenie:** W artykule omówiono wpływ starzenia promieniami UV na morfologię wyprasek wtryskowych wytworzonych z tworzywa ABS z dodatkiem środka barwiącego w postaci proszku oraz koncentratu barwiącego (granulatu) na nośniku ABS i PS. Starzenie promieniami UV w warunkach przyspieszonych prowadzono przez 745 godzin, przy pomocy komory Solarbox 1500e. Zmiany w morfologii obserwowano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM). Wykazano, że promieniowanie UV przyczynia się do zmian strukturalnych tworzywa, zależnych od rodzaju środka barwiącego.

**Słowa kluczowe:** wtryskiwanie, ABS, środki barwiące, starzenie, morfologia.

STRUCTURE OF INJECTION MOULDED PARTS MADE OF COLOURED ABS AFTER AGING

**Abstract:** The results of examination of the influence of ageing by UV rays on the morphology of injection moulded parts made of terpolymer ABS with addition of colouring agent in the form of powder and its masterbatch (granulate) based on ABS and PS have been presented. Ageing by UV rays, under accelerated conditions, was carried out for 745 hours using the Solarbox 1500ecell. Changes in the morphology were observed by scanning electron microscope (SEM). It has been shown that the UV radiation contributes to structural changes in polymer, which are dependent on the type of colouring agent.

**Keywords:** injection moulding, ABS, colouring agent, ageing, morphology.

### WPROWADZENIE

Popularność stosowania wyrobów z tworzyw polimerowych pociąga za sobą szereg problemów pojawiających się podczas ich eksploatacji związanych z czasem użytkowania. Jest to szczególnie istotne w przypadku elementów konstrukcyjnych oraz urządzeń je zawierających, których funkcje oraz warunki pracy sprzyjają zmianom ich właściwości np. w instalacjach rurociągowych, budowie maszyn czy aparaturze chemicznej [1]. Podczas

użytkowania na zewnątrz pomieszczeń wyroby zmieniają swoje właściwości. Dzieje się tak pod wpływem szeregu czynników fizycznych (np. promieniowanie słoneczne, ciepło, wiatr czy występowanie naprężeń własnych) oraz chemicznych (woda, zanieczyszczenia środowiska, tlen, ozon, zasady) odpowiedzialnych za degradację polimerów [1÷6]. Skutek oddziaływania wymienionych czynników zależy od czasu ekspozycji, rodzaju tworzywa polimerowego (także jego budowy cząsteczkowej wraz z jej defektami), zanieczyszczeń, które do-

stały się do wyrobu (rodzaju i zawartości) oraz grubości i kształtu wytworu [7]. Najczęściej zachodzą procesy degradacji, w których polimer ulega rozpadowi na fragmenty o mniejszej masie cząsteczkowej lub zmienionym składzie chemicznym czy monomery [1, 8÷10]. Taki niekontrolowany rozkład polimerów jest zjawiskiem niekorzystnym, a wręcz szkodliwym, ograniczającym praktyczne zastosowanie tworzyw polimerowych [1, 11, 12].

Negatywne skutki degradacji polimeru są związane nie tylko ze zmianami cząsteczkowymi (zmiana masy, przebudowa struktury morfologicznej czy osłabienie wiązań grup bocznych), ale także z przemianami fazowymi, a dokładnie zjawiskami zachodzącymi na granicy faz [1]. Szybkość rozpadu tworzyw polimerowych zależy głównie od ich właściwości fizycznych i chemicznych np. polimery amorficzne są bardziej podatne na degradację niż polimery częściowo krystaliczne, podobnie jak te o budowie liniowej czy mniejszej masie cząsteczkowej [1, 11, 12]. Skutkiem zmian strukturalnych w tworzywie polimerowym są również zmiany właściwości tworzywa, które mogą występować podczas przetwórstwa, transportu, magazynowania i eksploatacji [1, 7, 13÷14]. Narzędziem wykorzystywanym do określania zmian strukturalnych występujących na skutek degradacji tworzywa jest także skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM.

Celem pracy było określenie wpływu starzenia na strukturę (za pomocą SEM) wyprasek wtryskowych z tworzywa ABS z dodatkiem środków barwiących w postaci proszku oraz koncentratu barwiącego (granulatu) na dwóch różnych nośnikach.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano terpolimer akrylonitryl–butadien–styren (ABS) o nazwie handlowej Terluran GP 35 Natur firmy BASF, dedykowany do wtryskiwania oraz środka barwiącego w postaci organicznego pigmentu azowego koloru żółtego PY 191, a także jego koncentraty na bazie: ABS

Terluran GP 35 Natur (udział pigmentu 20%) i PS Empera 622 N (udział pigmentu 20%). Do badań wykorzystano środki barwiące dostarczone przez Zakłady Chemiczne Permedia SA z Lublina.

Na podstawie publikacji [15] określono, że pigment PY 191 cechuje stabilność termiczna w zakresie temperatury od 260°C do 280°C przy zastosowaniu go do barwienia tworzywa ABS.

Prostopadłościennie próbki do badań o wymiarach 150 x 23 x 4 mm wytworzono na wtryskarce Krauss Maffei KM65 – 160 C4 z wykorzystaniem dwugniazdowej formy wtryskowej. Próbki wytwarzano przy następujących parametrach wtryskiwania:

- temperatura wtryskiwania  $T_w = 230^\circ\text{C}$
- temperatura formy  $T_f = 80^\circ\text{C}$
- ciśnienie docisku 70 MPa
- prędkość wtryskiwania 96 mm/s
- czas cyklu wtryskiwania 45 s

Warunki wtryskiwania oraz dozowania poszczególnych środków barwiących zostały ustalone na podstawie zaleceń producenta oraz danych literaturowych [16]. Badania prowadzono z wykorzystaniem tworzywa dostarczonego w oryginalnych, szczelnych workach, w związku z tym granulatu nie poddawano wstępnemu suszeniu.

Wypraski wytworzono z tworzywa bez oraz z dodatkiem środków barwiących, przy następujących ich zawartościach (udział masowy):

- ABS niebarwiony,
- ABS z dodatkiem 2% koncentratu na nośniku ABS,
- ABS barwione 2% koncentratu na osnowie PS,
- ABS z dodatkiem 2‰ pigmentu.

Granulat ABS mieszano z pigmentem w szczelnym worku strunowym, ważonym przy pomocy wagi Sartorius CP225 z dokładnością do  $\pm 0,01$  mg przed oraz po wymieszaniu pigmentu z tworzywem w celu określenia, jaka ilość środka barwiącego pozostała w opakowaniu.

Wykonane kształtki poddano starzeniu w warunkach przyspieszonych przy użyciu komory Solarbox1500e o mocy lampy 550W/m<sup>2</sup>. Czas starzenia wyniósł 745 godzin, co daje napromieniowanie odpowiadające

$149 \cdot 10^7 \text{ J/m}^2$ . Test prowadzony był w temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , w cyklu suchym (bez zraszania).

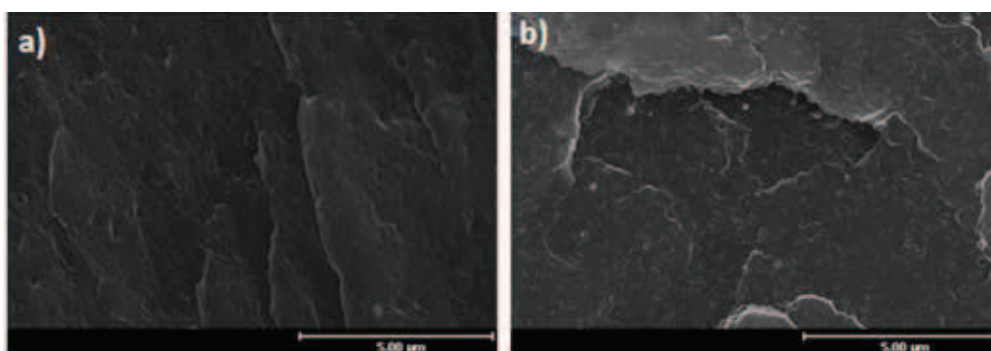
Po procesie starzenia, wypraski łamano w ciekłym azocie. Następnie wykonano obserwacje mikroskopowe przełomów próbek z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM. Badania mikroskopowe SEM wykonano przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-4700 z systemem mikroanalizy Noran Vantage.

### WYNIKI BADAŃ

Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunkach 1÷5.

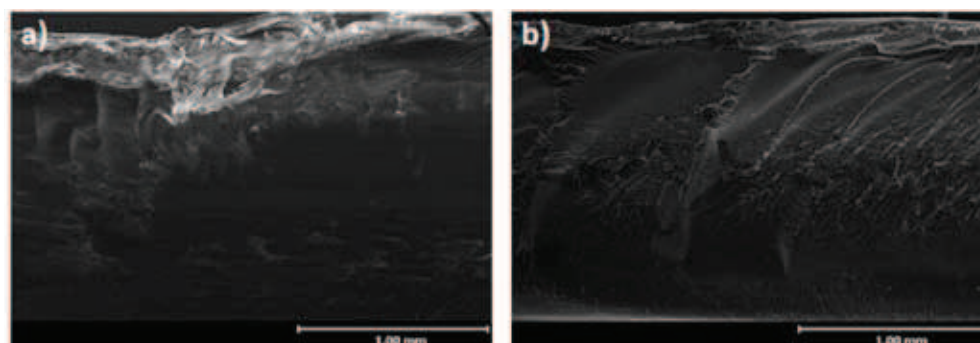
Rys. 1 przedstawia wyraźne różnice w budowie rdzenia wyprasek z tworzywa niebarwionego, niestarzonych i po starzeniu. Obraz przełomu, na którym widoczny jest rdzeń próbki

przed starzeniem (rys. 1a) wskazuje na zwartą strukturę, nie zaobserwowano występowania pęknięć. Przełomy wyprasek niestarzonych cechuje charakterystyczna, przestrzenna budowa – związana z obecnością polibutadienu w polimerze. Natomiast przełomy próbek starzonych (rys. 1b) mają inną, płaską budowę. Można zauważyć zżuszczenia i spękania na powierzchni przełomu. Stwierdzono również pojawienie się mikropęknięć, mikrokarbów oraz jamek (pustek) w polimerze wskazujących na możliwość występowania rozrywania makrocząsteczek. Zmiany strukturalne w wyniku starzenia tworzywa ABS można tłumaczyć nie tylko degradacją osnowy terpolimeru ABS (polibutadienu) i rozrywaniem makrocząsteczek, ale także powtórnym sieciowaniem i kruchością starzonych powierzchni próbek. Podobną tendencję zauważyli autorzy prac o zbliżonej tematyce, m.in. [17].



Rys. 1. Morfologia rdzenia wyprasek z tworzywa ABS niebarwionego: a) przed procesem starzenia, b) po procesie starzenia promieniami UV

Fig. 1. Morphology of the core of undyed ABS moulded parts: a) before ageing process, b) after ageing process by UV rays



Rys. 2. Morfologia warstwy wierzchniej wyprasek z tworzywa ABS barwionego koncentratem na nośniku ABS: a) przed procesem starzenia, b) po procesie starzenia promieniami UV

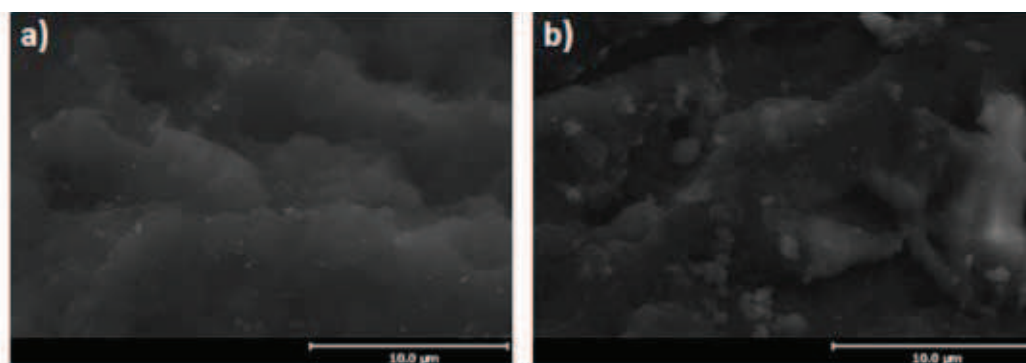
Fig. 2. Morphology of the surface layer of ABS moulded parts dyeing with masterbatch based on ABS: a) before ageing process, b) after ageing process by UV rays

Na rys. 2 przedstawiono zdjęcia morfologii warstwy wierzchniej wyprasek z tworzywa barwionego koncentratem na bazie ABS przed oraz po procesie starzenia. Również i w tym wypadku zmiany struktury są widoczne, jednakże przełomy barwionych i starzonych próbek wskazują, że degradacja postępuje wolniej niż w przypadku próbek niebarwionych (rys. 1b i 2b). W przypadku przełomu próbki barwionej przed procesem starzenia (rys. 2a) można zaobserwować strukturę zwartą, a cząsteczki pigmentu nie są zauważalne na skutek dobrej dyspersji w polimerze. Tymczasem na obrazie przedstawiającym przełom próbki po starzeniu (rys. 2b) widoczne są nie tylko złuszczenia na jego powierzchni, ale można również zaobserwować drobne cząstki pigmentu.

Na rys. 3a, przy większym powiększeniu, widoczne są małe cząstki pigmentu, natomiast na rys. 3b (przedstawiającym przełom próbki barwionej po starzeniu) są one zdecydowanie większe. Można przypuszczać, że pod wpływem promieniowania UV cząstki pigmentu połączyły się tworząc agregaty. Do powstania agregatów mogła się przyczynić również degradacja tworzywa np. rozrywanie makrocząsteczek terpolimeru. Należy tutaj podkreślić, że pigmenty organiczne zmieniają się pod wpływem działania światła. Zmiany te są związane nie tylko z budową chemiczną, koncentracją

czą i stanem fizycznym pigmentu (wielkością ziarna i strukturą), ale również z polimerem otaczającym pigment. Na rys. 3a można zauważyć, że rozłożenie środka barwiącego jest równomierne, natomiast w przypadku przełomu próbki starzonej (rys. 3b) cząstki pigmentu są różnej wielkości i rozmieszczone nierównomiernie. Ponadto na rys. 3b jest widoczna zdegradowana struktura przełomu starzonej próbki. Tego typu struktura jest związana z sieciowaniem polibutadienu na skutek intensywnego promieniowania UV.

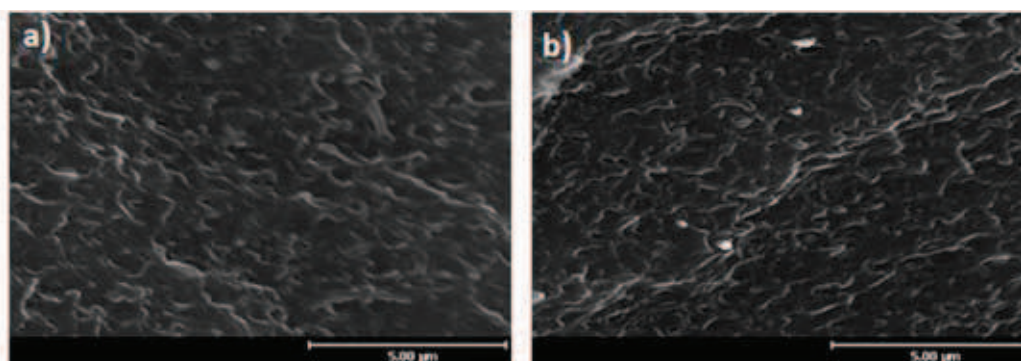
Przełomy próbek barwionych koncentratem na nośniku PS przed (rys. 4a) oraz po (rys. 4b) starzeniu zestawiono na rys. 4. Również w tym wypadku można zaobserwować zmiany struktury wywołane promieniowaniem UV. W próbkach niestarzonych dodatek koncentratu na nośniku PS przyczynia się do zmiany struktury polimeru, zwłaszcza powstania wgłębień, nazywanych w literaturze [18] „jamkami” (rys. 4a). Przy zastosowanym powiększeniu cząsteczki środka barwiącego nie były widoczne. W przypadku wypraski poddanej starzeniu (rys. 4b) stwierdzono budowę niejednorodną, z obecnością jamek spowodowanych dodatkiem koncentratu na nośniku PS. Widoczne są cząstki środka barwiącego, o różnych rozmiarach i nierównomiernym rozłożeniu.



Rys. 3. Morfologia rdzenia wyprasek z tworzywa ABS barwionego koncentratem na nośniku ABS: a) przed procesem starzenia, b) po procesie starzenia promieniami UV

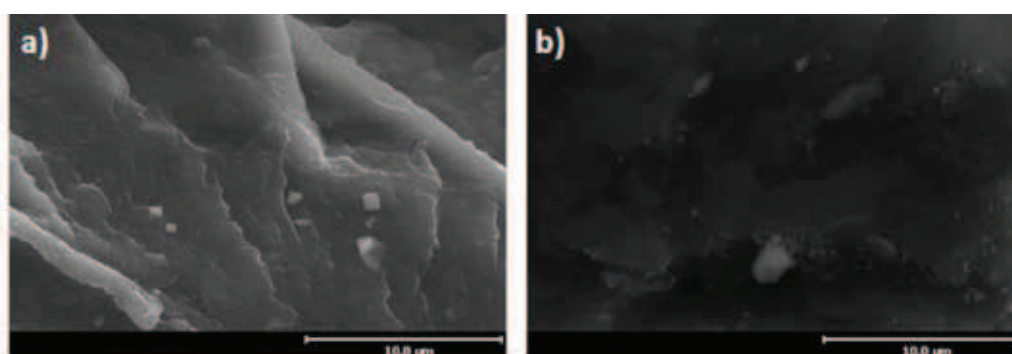
Fig. 3. Morphology of the core of ABS moulded parts dyeing with masterbatch based on ABS: a) before ageing process, b) after ageing process by UV rays





Rys. 4. Morfologia rdzenia wyprasek z tworzywa ABS barwionego koncentratem na bazie PS: a) przed procesem starzenia, b) po procesie starzenia promieniami UV

Fig. 4. Morphology of the core of ABS moulded parts dyeing with masterbatch based on PS: a) before ageing process, b) after ageing process by UV rays



Rys. 5. Morfologia rdzenia wyprasek z tworzywa ABS barwionego pigmentem w postaci proszku: a) przed procesem starzenia, b) po procesie starzenia promieniami UV

Fig. 5. Morphology of the core of ABS moulded parts dyeing with pigment in the form of dye: a) before ageing process, b) after ageing process by UV rays

Rys. 5 przedstawia przełomy próbek barwionych pigmentem w postaci proszku. Próbkę barwioną przed procesem starzenia (rys. 5a) charakteryzują się, podobnie jak w poprzednich przypadkach, zwartą warstwową strukturą. Ponadto stwierdzono występowanie nielicznych cząsteczek o kształcie sześciątów. Na podstawie informacji uzyskanych od producenta pigmentu określono, że wspomniane cząsteczki są jednym ze składników powstałych w procesie elektrolizy podczas wytwarzania pigmentu. Należy tutaj nadmienić, że w tym wypadku pigmentem nazywa się środek barwiący wraz ze składnikami dodatkowymi powstałymi podczas procesu jego wytwarzania, które nie mają wpływu na zdolności barwiące cząstek

pigmentu, jednakże ich wyodrębnienie z mieszaniny jest praktycznie niemożliwe. Zauważono również występowanie cząstek samego środka barwiącego, o nieregularnym kształcie. Ich nierównomierne rozmieszczenie świadczy o niewystarczającej dyspersji pigmentu podczas mieszania z tworzywem ABS w woreczku strunowym. W efekcie doprowadziło to do agregacji środka barwiącego oraz produktów elektrolizy pigmentu. W przypadku próbek poddanych procesowi starzenia (rys. 5b) stwierdzono nie tylko degradację osnowy terpolimeru ABS (polibutadienu), widoczne złuszczenie powierzchni przełomu, ale także występowanie produktów elektrolizy pigmentu oraz większej ilości agregatów środka barwiącego.

## PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono znaczący wpływ promieniowania oraz nieznaczny wpływ rodzaju środków barwiących, w postaci pigmentu i koncentratu na różnych nośnikach dodanych do tworzywa ABS na jego strukturę.

Wypraski z tworzywa ABS niebarwionego cechuje zwarta struktura. Dodatek środka barwiącego na nośniku ABS oraz pigmentu nie wpłynął na zmianę struktury wyprasek. Jednocześnie na powierzchni przełomu wypraski barwionej pigmentem zauważono śladowe ilości agregatów cząsteczek środka barwiącego i produktów elektrolizy. Jest to związane z niedostateczną dyspersją środka barwiącego podczas mieszania z polimerem. Natomiast dodatek koncentratu na bazie PS przyczynił się do powstania jamek i niejednorodnej struktury.

Zauważono zmiany struktury wyprasek związane z działaniem promieniowania UV. Zarówno dla wyprasek z tworzywa niebarwionego jak i barwionego po procesie starzenia stwierdzono występowanie złuszczeń na powierzchni przełomów próbek oraz obecność mikropęknięć. Jest to związane z degradacją matrycy lateksowej – rozrywaniem makrocząsteczek oraz sieciowaniem zachodzącym w fazie polibutadienu. W przypadku próbek z tworzywa ABS z dodatkiem środków barwiących na skutek promieniowania UV doszło również do degradacji pigmentu, co spowodowało powstanie agregatów środka barwiącego.

Reasumując dodatek środków barwiących nie wpływa znacząco na zmianę struktury polimeru. Natomiast promieniowanie UV ma istotny wpływ na degradację polimeru oraz stosowanego środka barwiącego, bez względu na jego postać.

## LITERATURA

1. Rojek M.: *Metodologia badań diagnostycznych warstwowych materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej*, Open Acces Library 2011, nr 2, s. 11 – 21, <http://www.openaccesslibrary.com/index.php?id=77>, (dostęp 31.01.2013r.)
2. Kotnarowska D.: *Dominujące narażenia eksploatacyjne powodujące zużycie powłok polimerowych*, Logistyka 2010, nr 6, s. 1512 – 1514
3. Ciesielska D.: *Fizykochemia polimerów*, Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań 1997
4. White J.R.: *Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect*, *Comptes Rendus Chimie* 2006, nr 9, p. 1396 – 1408
5. Kaczmarek H.: *Efekty przyspieszenia fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje mało- i wielocząsteczkowe*, Wyd. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 1998
6. Nicholson J.W.: *Chemia polimerów*, WNT, Warszawa 1996
7. Sobków D., Czaja K.: *Wpływ warunków przyspieszonego starzenia na proces degradacji poliolefin*, *Polimery* 2003, vol. 48, nr 9, s. 627–632
8. Kockott D.: *Factors influencing the reliability of results in accelerated weathering tests*, ASTM Special Technical Publication nr 1294 1996, p. 24–39
9. Melnikov M., Seropagina E.N.: *Photoradical ageing of polymers*, *International Journal of Polymeric Materials* 1996, vol. 31, No. 1 – 4, p. 41 – 93
10. Wypych G.: *Handbook of Material Weathering*, Chemtec Publishing, Netanya 2007
11. Żenkiewicz M.: *Polimery*, WNT, Warszawa 2003
12. Żuchowska D.: *Polimery konstrukcyjne*, WNT, Warszawa 2003
13. Praca zbiorowa: *Comprehensive Chemical kinetics – volume 14: Degradation of polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1975
14. Grassie N., Scott G.: *Polymer degradation and stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge 1985.
15. Ivashevskaya S.N. i in.: *Structure determination of seven phases and solvates of Pigment Yellow 183 and Pigment Yellow 191 from X-ray powder and single-crystal data*, *Acta Crystallographica Section B* 2009, vol. B65, p. 212 – 222
16. Zawistowski H., Zięba Sz.: *Ustawianie procesu wtrysku*, Wyd. Plastech, Warszawa 1995
17. Santos R. M., Botelho G. L., Machado A. V.: *Artificial and natural weathering of ABS*, *Journal of Applied Polymer Science* 2010, vol. 116, nr 4, p. 2005 – 2014
18. Salari D., Ranjbar H.: *Study on the recycling of ABS resins: Simulation of reprocessing and thermo-oxidation*, *Iranian Polymer Journal* 2008, vol. 17, nr 8, p. 599 – 610

Publikację przyjęto do druku: 28.06.16