

Marek BIELIŃSKI^{a)}, Dariusz SYKUTERA^{a)}, Artur KOŚCIUSZKO^{a)}, Paulina CZYŻEWSKA^{a)}

^{a)}Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Zakład Przetwórstwa i Recyklingu Tworzyw, Al. S. Kaliskiego 7, 85-796 Bydgoszcz
e-mail: Marek.Bielinski@utp.edu.pl

Odporność na starzenie wybranych tworzyw polimerowych i pigmentów

Streszczenie: W niniejszej pracy przedstawiono porównanie odporności na oddziaływanie promieniowania UV wytworów wykonanych z polipropylenu i polilaktydu. W tych samych warunkach procesowi starzenia poddano próbki wtryskowe o zdefiniowanej odporności barwnika na światło. Ponadto potwierdzono przydatność niebieskiej skali wełnianej, do oceny wpływu oddziaływania promieniowania UV na zabarwione próbki polimerowe.

Słowa kluczowe: starzenie tworzyw polimerowych, promieniowanie UV, odporność pigmentów, polimery biodegradowalne, skala niebieska wełniana

RESISTANCE TO AGEING OF CHOSEN PLASTICS AND PIGMENTS

Abstract: In this paper a comparison of resistance to UV radiation of containers made from polypropylene and polylactide was presented. Injection molded samples from plastics filled with pigments of defined resistance to the light were aged at the same conditions. Furthermore, the usefulness of the blue wool scale as the evaluation method of UV radiation impact on colored polymer samples was confirmed.

Keywords: ageing of plastics, UV radiation, resistance of pigments, biodegradable polymers, blue wool scale

1. WPROWADZENIE

Starzenie tworzyw polimerowych definiowane jest jako proces obejmujący całokształt zjawisk zachodzących na skutek oddziaływania czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. Wśród nich można wyróżnić między innymi ciepło [1], promieniowanie świetlne w całym zakresie widma [2,3], promieniowanie radiacyjne [4], wilgoć [5], tlen czy też aktywne związki chemiczne [6]. Procesy starzeniowe, wpływające na zmianę struktury i właściwości materiałów polimerowych, mogą przebiegać na różnym etapie ich cyklu życia, począwszy od przetwórstwa, przez magazynowanie, aż po eksploatację. Należy jednak zwrócić uwagę, że nieodwracalne przemiany skutkujące pogorszeniem właściwości użytkowych tworzyw polimerowych mogą zachodzić również podczas ich recyklingu mechanicznego [7]. W prowa-

dzonych badaniach naukowych istotne znaczenie odgrywają prace związane z wyjaśnieniem mechanizmów procesu starzenia.

Znaczna część materiałów polimerowych wytwarzana jest w tzw. barwie naturalnej, co determinuje potrzebę ich barwienia, zarówno w masie jak i powierzchniowo. Środki barwiące podzielić można na barwniki, czyli substancje rozpuszczalne w ośrodku stosowania, jak również nierozpuszczalne pigmenty [8]. Pomimo tego, że substancje te zazwyczaj dozowane są w ilości kilku procent, w odniesieniu do przetwarzanej masy tworzywa, często decydują one o trwałości starzeniowej produktów. Odporność na światło pigmentów stosowanych do barwienia tworzyw jest szczególnie istotna w przypadku wyrobów narażonych na ekspozycję światła słonecznego. Odporność ta oceniana jest na podstawie niebieskiej skali zwanej wełnianą (LE). Światłotrwałość w skali wełnianej przyjmuje wartości w zakresie

od 1 do 8, w której jedynka określa bardzo niski stopień odporności, a ósemka dokonały [9]. Badanie odporności polega na celowym wystawieniu próbek na działanie promieniowania UV i porównaniu utraty ich barwy w określonym czasie. Przyjmuje się, że barwniki w zakresie 1–4 nie są odporne na oddziaływanie promieniowania UV, w zakresie 5–6 są odporne na UV przez okres od 3 do 5 lat, natomiast w zakresie 7–8 są odporne na UV w okresie powyżej 6 lat.

W przypadku badań procesu starzenia tworzyw polimerowych z reguły określa się wpływ oddziałującego czynnika na zmianę ich właściwości fizykochemicznych i mechanicznych [2,10]. W ocenie odporności pigmentów na procesy starzenia istotne znaczenie odgrywają pomiary kolorymetryczne przy użyciu spektrofotometrów. Urządzenia tego typu w matematycznym opisie barwy powszechnie korzystają z przestrzeni CIE $L^*a^*b^*$ (CIELAB). Barwa określana jest w niej za pomocą trzech składowych: L^* (określa jasność), a^* (określa barwę pomiędzy czerwienią a zielenią) i b^* (określa barwę w zakresie od żółtego do niebieskiego) [11–13].

Celem pracy jest ocena wpływu oddziaływania promieniowania ultrafioletowego na procesy starzeniowe zachodzące w wytworach z tworzyw polimerowych, w postaci pojemników

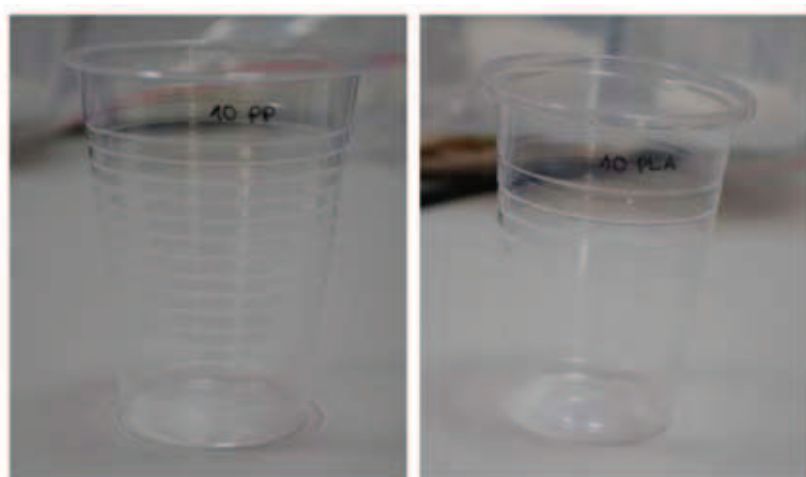
do napojów z polipropylenu (PP) i polilaktydu (PLA). Jako kryterium oceny procesów degradacji przyjęto zmianę masy badanych wyprasek. Ponadto, dokonano oceny wpływu promieniowania UV na zmiany intensywności barwy próbek z PP z dodatkiem środków pigmentujących (RAL 3020) o założonej odporności LE 3 i LE 8. Zbadano także przydatność niebieskiej skali wełnianej do weryfikacji odporności na działanie UV próbek polimerowych.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

OBIEKT BADAŃ

W prezentowanych badaniach starzenia wykorzystano 3 obiekty badawcze. Pierwszym z nich były cienkościenne pojemniki (kubeczki) do zimnych napojów o pojemności około 200 ml wykonane z polipropylenu (PP) oraz polilaktydu (PLA), które przedstawione zostały na rys. 1. Początkowa średnia masa kubeczków wynosiła odpowiednio 2,36 g i 2,48 g.

Drugim rodzajem próbek, które poddane zostały przyspieszonemu procesowi starzenia były polipropylenowe wypraski o barwie czerwonej (RAL 3020) wykonane w firmie *Lifocolor Farbplast* z siedzibą w Bydgoszczy. Do ich zabarwienia



Rys.1. Cienkościenne kubki do napojów poddane procesowi przyspieszonego starzenia: a) kubeczek polipropylenowy, b) kubeczek z polilaktydu

Fig. 1. Thin-walled cups to drink after accelerated aging process by UV rays: a) polypropylene cup, b) polylactide cup



Rys.2. Próbkę barwne RAL 3020 o założonej odporności na UV w skali LE równej 8 (po lewej) i 3 (po prawej)

Fig. 2. Color RAL 3020 injection parts with assumed UV resistance accordingly to the LE scale LE 8 (left) and LE 3 (right)

zastosowano dwa koncentraty barwiące, charakteryzujące się zgodnie z ich właściwościami różną odpornością na działanie promieniowania UV w skali LE, odpowiednio 3 i 8 (rys. 2). Dodatkowo, w celach porównawczych, wykonano analizę zmiany barwy pod wpływem działania promieniowania UV próbek tkaninowych w niebieskiej skali wełnianej. Badany zestaw próbek zawierał 8 wzorców wełnianej tkaniny o zróżnicowanej odporności na działanie promieniowania UV. Wzorce oznaczone zostały cyframi od 1 do 8, gdzie 1 oznaczało materiał o najmniejszej fotoodporności, a 8 o największej.

METODYKA BADAŃ

Przed rozpoczęciem prac badawczych próbki przechowywane były w suchym i zacienionym miejscu. Przyspieszony proces starzenia prowadzono w komorze klimatycznej KMF 115 firmy Binder. Wszystkie rodzaje próbek wystawione zostały na działanie promieniowania UV o długości fali większej niż 290 nm. Temperatura w komorze wynosiła 22 °C, a wilgotność 50 %. Badania prowadzono przez 49 dni, przy czym pomiary zmiany barwy i ubytku masy wytworów były realizowane w odstępach czasu co 7 dni.

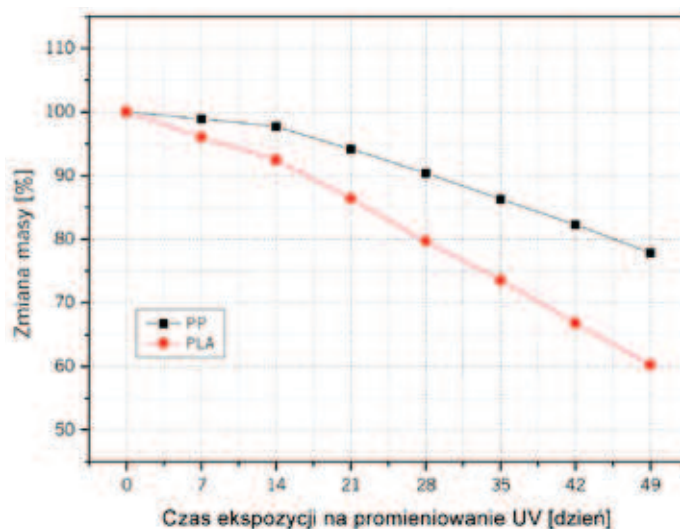
Do oceny wpływu działania promieniowania ultrafioletowego na zmianę masy cienkościennych pojemników wykorzystano wagę anali-

tyczną AD 50 firmy AXIS o dokładności $\pm 0,001$ g. W przypadku wyprasek z tworzyw barwionych pigmentem, w tych samych odstępach czasowych rejestrowano zmiany ich wybarwienia za pomocą spektrofotometru Ci62 firmy X-Rite. Zmienność wybarwienia próbek skali wełnianej była oceniana poprzez ekspozycję kolejnych fragmentów powierzchni na promieniowanie UV, również w 7-dniowych odstępach czasu.

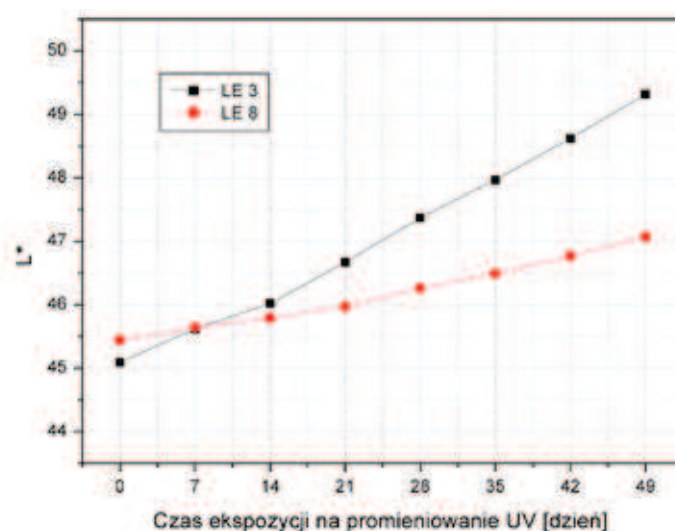
3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Na rys. 3 przedstawiono krzywe procentowego ubytku masy kubeczków do napojów w funkcji czasu ich ekspozycji na promieniowanie UV. Uzyskane wyniki potwierdzają zależność pomiędzy czasem ekspozycji na promieniowanie UV, a procentowym ubytkiem masy wytworów z polipropylenu i polilaktydu. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania, masa próbek z PP jak i PLA ulegała zmniejszeniu. Po 49 dniowym okresie naświetlania zanotowano 23% redukcję masy kubeczków wykonanych z PP, podczas gdy masa kubeczków z PLA w tym samym czasie zmniejszyła się o 40 %. Tym samym potwierdzono wyraźnie wyższą odporność PP na działanie promieniowania UV, w stosunku do polilaktydu.

Zmiany wartości wskaźników L^* , a^* i b^* , związanych ze zmianą intensywności barwy próbek wtryskowych przedstawiono na rysunkach 4–6.



Rys.3. Zmiana masy kubków do napojów na skutek działania promieniowania UV
 Fig. 3. The weight change of cups after aging process by UV radiation



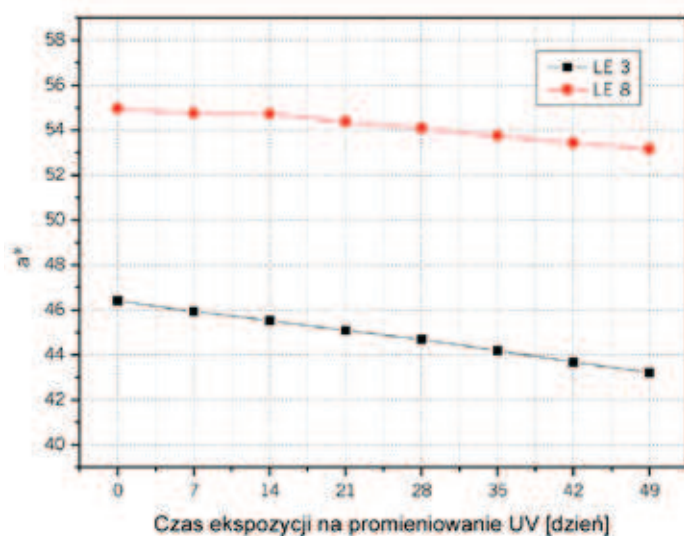
Rys.4. Zmiany wartości wskaźnika L^* dla próbek o odporności LE 3 oraz próbek o odporności LE 8, związane ze wzrostem czasu naświetlania promieniami UV

Fig. 4. Changes of L^* index for samples with LE 3 and LE 8 resistance, related to the increasing UV radiation time

Analizując uzyskane wyniki zmiany barwy próbek wtryskiwanych, stwierdzono zależność pomiędzy czasem ekspozycji próbek na promieniowanie UV a stopniowym wzrostem wartości wskaźnika L zarówno dla próbek o założonej odporności LE 3, jak i próbek o odporności LE 8. Jak wiadomo parametr L odpowiada za jasność barwy, a jego wartość mieści się w przedziale od 0 do 100, gdzie 0 odpowiada barwie czarnej, natomiast 100 barwie białej. Świadczy to zatem o „rozjaśnianiu” barwy próbki i zbliżaniu się jej w kierunku bieli. Warto jednak podkreślić,

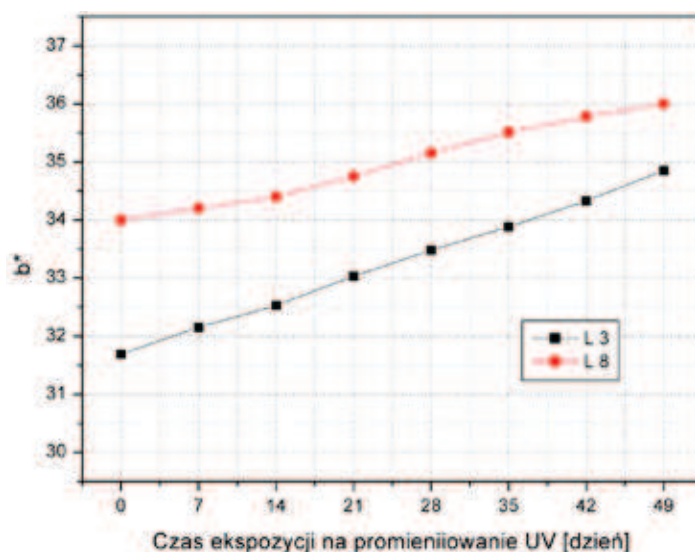
że wzrost wskaźnika L jest większy w przypadku próbek w skali LE 3, co jest wynikiem ich mniejszej fotoodporności.

Kolejną mierzalną składową barwy był wskaźnik a^* , który przyjmuje wartości od -100 do 100, gdy barwa przechodzi odpowiednio od zielonej do czerwonej. Wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji próbek na działanie promieniowania UV zaobserwowano stopniową, destrukcyjną zmianę parametru a (rys. 5) w kierunku dominacji koloru zielonego, zarówno w przypadku próbki LE 3 jak i LE 8.



Rys.5. Zmiany wartości wskaźnika a^* dla próbek w skali LE 3 oraz próbek w skali LE 8 związanych ze wzrostem czasu naświetlania promieniami UV

Fig. 5. Changes of a^* index for samples with LE 3 and LE 8 resistance, related to the increasing UV radiation time



Rys.6. Zmiany wartości wskaźnika b^* dla próbek w skali LE 3 oraz próbek w skali LE 8 związanych ze wzrostem czasu naświetlania promieniami UV

Fig. 6. Changes of b^* index for samples with LE 3 and LE 8 resistance, related to the increasing UV radiation time

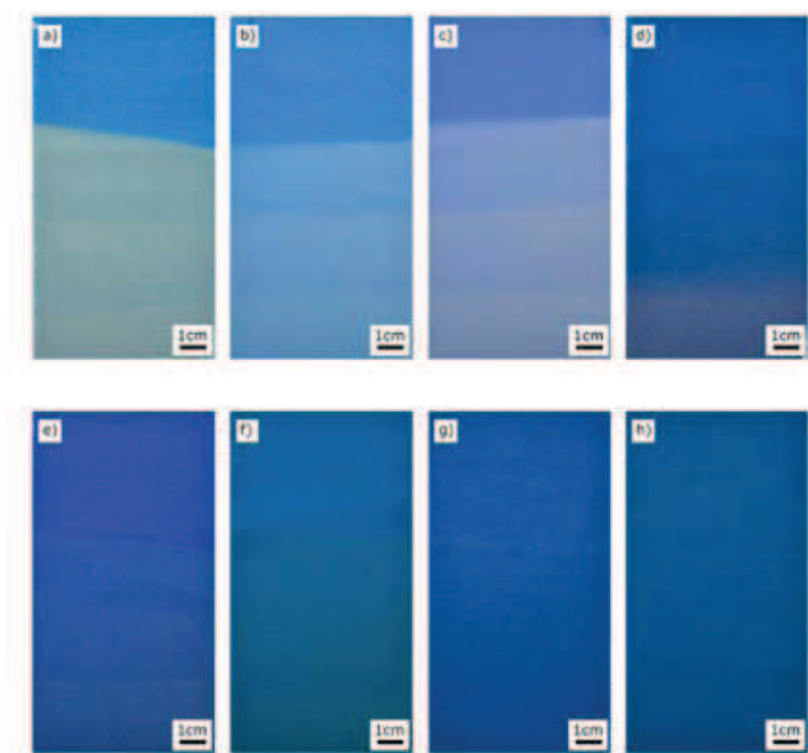
Na rysunku 6 przedstawiono zmianę wartości parametru b^* w miarę wydłużania się czasu naświetlania. Wskaźnik ten, podobnie jak parametr a , przyjmuje wartości od -100 do 100, z tą różnicą, że charakteryzuje on barwę od niebieskiej do żółtej. Wartość parametru

b dla obu barwnych próbek zwiększa się wraz ze wzrostem czasu ekspozycji na promieniowanie UV. Świadczyć to może o coraz większym udziale barwy żółtej. Warto jednak zwrócić uwagę, że w przypadku próbki LE 3, po 49 dniach naświetlania wartość tego parametru

zmieniła się o 10%, podczas gdy w przypadku próbki o odporności LE 8 o niespełna 6%.

Ostatnim rodzajem próbek poddanych badaniom w komorze klimatycznej były próbki niebieskiej skali wełnianej. Po 49 dniach naświetlania zaobserwowano odbarwienie prawie wszystkich próbek poddanych procesowi starzenia. Wyraźną zmianę barwy zaobserwowano w przypadku próbek oznaczonych numerami 1 i 2 oraz 3 (rys. 7). Mniejsza inten-

sywność utraty barwy wystąpiła w przypadku próbek 5 i 6, natomiast dla próbek 7 i 8 nie wystąpiła zmiana koloru widoczna okiem nieuzbrojonym. Można zatem przyjąć, że tkaniny 7 i 8 są odporne w przyjętym zakresie czasu na działanie UV (w stosunku do pozostałych materiałów tej skali). Uzasadnione jest zatem zastosowanie tej metody, jako porównawczej do oceny zmiany wybarwienia elementów wykonanych z tworzyw polimerowych.



Rys.7. Zdjęcie próbek skali wełnianej niebieskiej poddanych działaniu promieniowania UV w czasie 49 dni, z sekwencjami 7 dni pomiędzy poszczególnymi pomiarami

Fig. 7. Pictures of the blue wool scale samples after UV ageing process; samples were exposed to UV radiation for 49 days, in seven day sequences between particular measurements

4. WNIOSKI

Oddziaływanie promieniowania ultrafioletowego na próbki z polipropylenu i polilaktydu powoduje istotne obniżenie ich masy, postępujące z czasem ekspozycji UV. Spowodowane to jest w głównej mierze zmianami zachodzącymi w strukturze tworzyw. Stwierdzono tak-

że, że polilaktyd jest materiałem o mniejszej odporności na działanie promieniowania UV w stosunku do polipropylenu. Na podstawie uzyskanych wyników badań można przyjąć, że porównywalny do próbki z PLA stopień degradacji wytworu z PP zostanie osiągnięty po dwukrotnie dłuższym czasie jego naświetlania promieniami UV.

Oddziaływanie promieniowaniem UV spowodowało odbarwienie badanych wyprasek z PP o kolorze RAL 3020. Zakres zmienności oznaczonych wskaźników L, a, b (zakres odbarwienia) zależy istotnie od czasu naświetlania promieniowaniem UV a także od zadeklarowanej przez producenta pigmentów ich trwałości na działanie światła widzialnego. Potwierdzeniem tych tendencji są rezultaty zmian wybarwienia próbek skali wełnianej niebieskiej. Starzenie tych próbek okazało się dobrą metodą uzupełniającą w zakresie szacowania wpływu promieniowania UV na właściwości użytkowe wyprasek z PP i PLA.

LITERATURA

1. Ghosh S., Khastigir D., Bhowmick A. K., Mukunda P.G.: *Thermal degradation and ageing of segmented polyamides*, Polymer Degradation and Stability, 2000, 67, s. 427–436.
2. Wąsicki A., Kościuszko A.: *DSC investigations of the surface layer of an aged polypropylene/wood composite*, Polimery, 2011, 56, s. 401–404.
3. Olewnik-Kruszkowska E.: *Wpływ promieniowania UV na właściwości mechaniczne polilaktydu napełnionego grafitem i szungitem*, Przetwórstwo Tworzyw, 2015, 21, s. 143–148.
4. Spadaro G., Valenza A.: *Influence of the irradiation parameters on the molecular modifications of an isotactic polypropylene gamma-irradiated under vacuum*, Polymer Degradation and Stability, 2000, 67, s. 449–454.
5. Hu Y., Lang A.W., Li X., Nutt S.R.: *Hygrothermal aging effects on fatigue of glass /polydicyclopentadiene composites*, Polymer Degradation and Stability, 2014, 110, s. 464–472.
6. Jachowicz, T., Sikora R., *Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych*, Polimery, 2006, 51, s.177–185.
7. Bieliński M.: *Materiałowa i przetwórcza charakterystyka wybranych termoplastycznych tworzyw wtórnych*, Wydawnictwa Uczelniane ATR, Bydgoszcz, 1998.
8. Smith H., M.: *High Performance Pigments*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
9. *Światłotrwałość farb offsetowych i typograficznych – materiały informacyjne firmy Huber Group*.
10. Jakubowicz I.: *Research, standarization and practice in accelerated ageing tests*, Polimery, 2004, 49, s. 321–326.
11. *Metody komunikowania się kolorem*, materiały informacyjne firmy X-rite.
12. Huff K.: *Visual assessment and practical colorimetry in the plastics industry*, Bayer Material Science AG, Leverkusen 2004.
13. Lapresa G.: *Industrielle Kunststoff-Coloristik*, Hanser, Vien, 1998.

Publikację przyjęto do druku: 02.07.16