

ANNA BOROWSKA<sup>1)</sup>, TOMASZ STERZYŃSKI<sup>2)</sup>, KAZIMIERZ PISZCZEK<sup>3)</sup>

## Ocena degradacji PVC-U poddanego przyspieszonemu starzeniu fotooksydacyjnemu

**Streszczenie** — Sporządzono 14 różnych kompozycji mieszanin PVC-U z dodatkiem napelnacza (okludowanego węgla wapnia), dwóch rodzajów pigmentów [bieli tytanowej lub mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III)], a także rozmaitych układów stabilizujących *one-pack* [S1—S7, gdzie S1—S3 to stabilizatory zawierające związki ołowiu(II), a S4—S7 stabilizatory wapniowo-cynkowe]. Zbadano odporność starzeniową materiału PVC-U na promieniowanie UV poddając go przyspieszonemu starzeniu w komorze typu Santest CPS+. Zmierzono grubość powstałej wierzchniej warstwy zdegradowanej (WWZ) w przekroju poprzecznym PVC-U wykorzystując do tego celu mikroskop optyczny. Ocena wizualna sorpcji polegała na obserwacji próbek poddanych przyspieszonemu starzeniu, a następnie wytrawionych w mieszaninie chlorku metylenu z cykloheksanonem. Stwierdzono, że na przebieg i stopień degradacji PVC-U wpływa przede wszystkim typ układu stabilizującego a ponadto rodzaj towarzyszącego mu w mieszaninie pigmentu.

**Słowa kluczowe:** PVC-U, przyspieszone starzenie, degradacja, sorpcja, stabilizacja, pigmenty.

### ESTIMATION OF DEGRADATION OF PVC-U SUBJECTED TO PHOTOOXIDATING ACCELERATED AGEING

**Summary** — The fourteen various compositions of PVC-U blends containing a filler (occluded calcium carbonate), two types of pigments [titanium white or the mixture of iron(II) and (III) oxides] and different one-pack stabilizing systems [S1 — S7 where S1 — S3 are lead based stabilizers while S4 — S7 calcium — zinc stabilizers] (Table 1 and 2) were prepared. Ageing resistance of PVC-U to UV radiation was investigated by accelerated ageing in a Suntest CPS+ chamber. The thickness of degraded surface layer (WWZ) was measured using PVC-U cross-section by optical microscopy (Fig. 2 and 3). The aged samples were then etched with methylene chloride and cyclohexanone mixture and visual observation of the sorption was done. It has been found that the course and degree of degradation of PVC-U depend mainly on the type of stabilizing system used and the type of accompanying pigment.

**Key words:** PVC-U, accelerating ageing, degradation, sorption, stabilization, pigments.

Nieplastyfikowany polichlorek winylu (PVC-U) jest materiałem polimerowym wykorzystywanym najpowszechniej w budownictwie. Duża stabilność mechaniczna, odporność na warunki atmosferyczne, w tym także na wilgoć, niewielka rozszerzalność liniowa, a także, dzięki szerokiej gamie surowców pomocniczych, łatwość modyfikacji [1] sprawiają, że PVC-U ma wiele potencjalnych zastosowań [2]. Bardzo często materiał ten jest używany w przetwórstwie tworzyw polimerowych do produkcji m.in. profili ram okiennych, elewacji zewnętrznych (siding), okładzin wewnętrznych (panele boazerijne), instalacji sanitarnych (rury, rynny), profili konstrukcyjnych (listwy dylatacyjne, płotowe,

bramy, żaluzje), a także licznych elementów wykończeniowych (parapety komorowe i spieniane, listwy przypodłogowe).

Niewielką stabilność termiczną PVC dodatkowo pogarsza obecność miejsc labilnych w łańcuchu polimeru [3]. Takie „defekty” (tj. miejsca labilne) stanowią ugrupowania ketoallilowe [4, 5], rozgałęzienia [6], grupy końcowe oraz sprzężone wiązania podwójne [7], a także pierścienie furanowe z sąsiadującymi wiązaniami podwójnymi [8, 9]. Pogorszeniu termostabilności można przeciwdziałać na drodze wprowadzania stabilizatorów termicznych [10], takich jak: sole metali i związki metaloorganiczne oraz organicznych kostabilizatorów zapewniających synergizm działania dodatków [11]. Do najpowszechniej współcześnie stosowanych stabilizatorów zalicza się: stabilizatory cynoorganiczne, wapniowo-cynkowe, barowo-cynkowe, kadmowe oraz związki ołowiu(II) [11]. Poszukując rozwiązań optymalnych bada się różne związki oraz ich wpływ na mechanizm działania stabilizatora PVC [12—14]. Skład mieszaniny PVC-U, czyli typ stabilizacji, rodzaj pigmentu, ich za-

<sup>1)</sup> Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, anna.borowska@poczta.onet.pl

<sup>2)</sup> Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, tomasz.sterzynski@put.poznan.pl

<sup>3)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz, kazimierz.piszczek@utp.edu.pl

wartości procentowe oraz parametry przetwarzania opracowuje się uwzględniając docelowe wymagania stawiane wyrobom [15–17]. Prace dotyczące oceny mechanizmu degradacji PVC i jej zapobiegania, a także wpływu modyfikatorów na strukturę polimeru są prowadzone przez liczne laboratoria [np. 18–20].

Stosowane zewnętrznie wyroby z PVC-U są narażone na niszczące działanie czynników atmosferycznych, takich jak: promieniowanie UV, opady oraz zmiany temperatury, prowadzące do fizycznego i chemicznego starzenia materiału. Pod wpływem promieniowania UV następuje rozerwanie wiązań w łańcuchu PVC, tworzą się wolne rodniki i odrywają się cząstki chlorowodoru, a także powstają nowe wiązania podwójne będące przyczyną żółknięcia tworzywa. Kolejny etap degradacji stanowi proces fotoutleniania prowadzący do bielenia materiału, oraz sieciowania kosztem tworzących się mostków tlenowych [21, 22]. Najbardziej charakterystyczne zmiany wywołane degradacją to pojawienie się w łańcuchu nowopowstałych wiązań podwójnych C=C, grup karbonylowych C=O i grup wodorotlenowych –OH ponadto wydzielanie się chlorowodoru oraz ditlenku węgla [21–28]. Żółknięciu tworzywa sprzyja wysoka temperatura oraz niewielka wilgotność, natomiast proces bielenia przebiega intensywniej w warunkach dużej zawartości wody w otoczeniu [15].

Badania sorpcyjne, zaliczane do metod wizualizacyjnych, wykorzystują zjawisko różnej odporności chemicznej PVC ściśle związanej z jego stopniem żelowania [29]. Na inne właściwości wyrobów z PVC wpływa również proces żelowania ziaren a także morfologia przetworzonych materiałów. Żelowanie PVC zależy natomiast od ciężaru cząsteczkowego polimeru i morfologii ziarna oraz od temperatury topnienia i sił ścinających w trakcie przetwarzania [29–31]. Stopień żelowania PVC można określić na podstawie cech żelującej mieszaniny w stanie stopionym. Do tego celu wykorzystuje się m.in. badania powierzchni metodą mikroskopii elektronowej, badania właściwości mechanicznych, reologicznych i cieplnych [32]. W PVC-U podczas żelowania powstają wtórne krystality, a w takim przypadku skuteczną techniką oceny jest mikrokalorymetria różnicowa (DSC) oraz wiskozymetria kapilarna, stopień żelowania bowiem wiąże się ściśle ze wskaźnikiem szybkości płynięcia (*MFR*) [29, 31]; wraz z rosnącym stopniem żelowania lepkość wrasta, a wartość *MFR* maleje [29]. W toku żelowania, w polimerze niszczeniu ulegają krystality pierwotne o dużym uporządkowaniu. W amorficznej strukturze całkowicie żelowanego tworzywa powinny występować tylko krystality wtórne, bez pozostałości elementów ziarnistych [32]. Zjawisko to wykorzystuje się w badaniach sorpcyjnych, w których mikroskopowe obserwacje dotyczą PVC poddanego działaniu mieszaniny trawiącej. Obszary o niższym stopniu żelowania szybciej ulegają pęcznieniu i rozpuszczaniu.

Ocena stopnia żelowania wizualizacyjną metodą sorpcyjną może być porównywana z oceną wykonaną

na podstawie wartości *MFR* i wyników badań DSC [29]. Wspomnianą techniką wizualizacyjną można określić również stopień zdegradowania PVC-U, wykorzystując efekt szybszego pęcznienia obszarów zdegradowanych, tj. materiału o niewielkiej wytrzymałości mechanicznej. Obserwowana większa sorpcja pozwala przypuszczać, że materiał wyjściowy o wyższym stopniu żelowania wykazuje większą odporność na działanie promieni UV. Szczegółowy opis przebiegu żelowania twardego PVC w komorze Brabendera zawierają publikacje [33, 34].

W procesie przetwórstwa tworzyw polimerowych odporność wyrobów na odbarwienia bada się metodą przyspieszoną wykorzystującą komory starzeniowe typu Xenotest i Suntest, w których materiał ulega degradacji świetlnej oraz termicznej pod wpływem napromieniania z zakresu UV i IR imitującym promieniowanie słoneczne (typu Suntest) a także pod wpływem oddziaływania symulującego opady deszczu (typu Xenotest) [35–38].

Wpływ składu mieszanin omawianych w poniższym artykule, na zmianę zabarwienia PVC-U pod wpływem przyspieszonego starzenia omówiono w [39].

W najnowszych publikacjach można znaleźć wyniki badań przebiegu reakcji fotochemicznych PVC wywołanych przez inicjator świetlny [40], a także biodegradacji kompozycji PVC/celuloza [41].

W niniejszym artykule ocenie poddano żelowanie mieszanin PVC-U wykorzystując metodę sorpcyjną, w celu wykazania, który układ stabilizator + pigment pozwoli na uzyskanie PVC-U o podwyższonej odporności chemicznej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Badaniami objęto 14 różnych mieszanin sporządzonych na podstawie PVC S-67 (prod. Anwil Włocławek) z dodatkiem napełniacza (okludowanego węgla wapnia — kredy okludowanej), pigmentów nieorganicznych [ditlenku tytanu(IV) — bieli tytanowej lub mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III)] oraz układów stabilizujących *one pack* [S1–S7], gdzie S1–S3 to stabilizatory na podstawie związków ołowiu(II) a S4–S7 stabilizatory wapniowo-cynkowe. Skład i symbole ocenianych mieszanin podano w tabeli 1, a rodzaj i udział związków występujących w układach stabilizujących w tabeli 2.

### Metodyka badań

#### Przygotowanie próbek

Układy stabilizujące typu *one-pack* prażono do suchej masy w celu oznaczenia udziału masowego składowych związków nieorganicznych.

Mieszaniny przygotowano analogicznie jak w [39], a następnie poddano je procesowi żelowania za pomocą plastografometru Brabendera lub przy użyciu walcarki

**T a b e l a 1.** Symbole próbek i składki mieszanin PVC-U (% mas.)  
**T a b l e 1.** Samples symbols and PVC-U blends compositions (wt. %)

Symbol próbki	Składnik					
	PVC-U 67 HBD	kreda okludowana	pigment		układ stabilizujący ( <i>one-pack</i> )	
			biel tytanowa „B”	mieszana tlenków żelaza (II) i (III) „K”	związki ołowiu (II)	układ wapniowo-cynkowy
B1	82	8	5	—	5 S1	—
B2	82	8	5	—	5 S2	—
B3	82	8	5	—	5 S3	—
B4	82	8	5	—	—	5 S4
B5	82	8	5	—	—	5 S5
B6	82	8	5	—	—	5 S6
B7	82	8	5	—	—	5 S7
K1	82	8	—	5	5 S1	—
K2	82	8	—	5	5 S2	—
K3	82	8	—	5	5 S3	—
K4	82	8	—	5	—	5 S4
K5	82	8	—	5	—	5 S5
K6	82	8	—	5	—	5 S6
K7	82	8	—	5	—	5 S7

Buzuluk [39, 42], w celu uzyskania materiału do badań starzeniowych. Na podstawie plastogramów określono moment obrotowy, a czas żelowania wyznaczano z charakterystycznego maksimum na krzywej momentu obrotowego [30, 32].

Mieszanki PVC-U żelowane z zastosowaniem walcarki poddawano przyspieszonemu starzeniu wg procedury opisanej w [39]. Próbki do badań pobierano po 480 h, 960 h, 1440 h i 1920 h ich napromieniania.

#### Ocena wizualna

Przed procesem trawienia, przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse POL, dokonano pomiaru grubości po-

wstałej wierzchniej warstwy zdegradowanej (WWZ) próbki PVC-U. Następnie wizualnie oceniano powierzchnię materiału przygotowanego z zastosowaniem metody sorpcyjnej, polegającej na umieszczeniu próbek, po upływie określonego czasu starzenia, pionowo w mieszaninie trawiącej o składzie: chlorek metylenu i cykloheksanon (9:1) na 5 godzin [29]. Temperatura tej mieszaniny wynosiła  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , a wyrównywanie stężeń zapewniono użyciem mieszadła magnetycznego.

Do wizualnej oceny zmian powierzchniowych próbek po trawieniu przyjęto pięciostopniową umowną skalę, mianowicie: 5<sup>o</sup> — brak jakichkolwiek zmian, 4<sup>o</sup> — widoczne niewielkie i nieliczne zmiany, spękania, 3<sup>o</sup> — widoczne spękania i ubytki, 2<sup>o</sup> — spękania i ubytki widoczne na ponad 50 % powierzchni, 1<sup>o</sup> — powierzchnia całkowicie zmieniona.

Zmiany powierzchni próbek przed i po trawieniu obserwowano za pomocą mikroskopu Nikon Eclipse POL.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

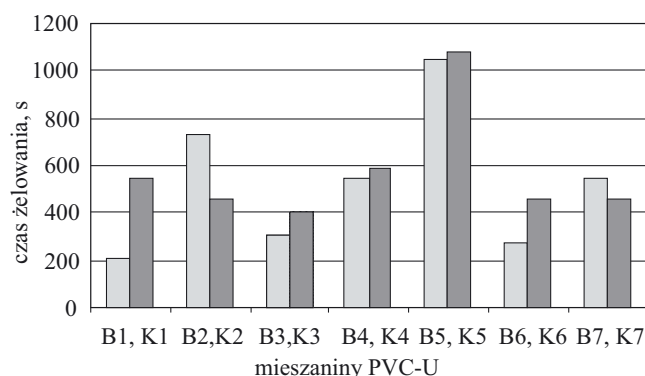
### Ocena czasu żelowania mieszanin PVC-U

Na podstawie wartości pozostałości stałej masy układów stabilizujących *one-pack* (tabela 2) uzyskanej po ich wyprażeniu można stwierdzić, że układy S2 [z udziałem związków ołowiu (II)] oraz S5 (wapniowo-cynkowy) zawierają najwięcej modyfikujących dodatków, co skutkuje najmniejszą wartością pozostałości stałej masy.

Można przypuszczać, że duży udział środków smarnych w układach stabilizujących S2 i S5 prowadzi do „przesmarowania” mieszanin z PVC-U, nie pozwalając tym samym na uzyskanie optymalnego stanu żelowania PVC. Mieszanki zawierające układy stabilizujące S2 i S5 (próbki B2, B5, K2, K5) nie wykazują zatem wystarczającej odporności chemicznej i w dużym stopniu ulegają sorpcji, co skutkuje wydłużeniem czasu żelowania (rys. 1).

**T a b e l a 2.** Rodzaj i zawartość składników (% mas.) w stosowanych układach stabilizujących  
**T a b l e 2.** Types and content of the components of stabilizing systems (wt. %)

Układ stabilizujący	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	Zawartość, % mas.						
Związki chemiczne							
Tlenek ołowiu(II) („Glejt ołowiana”)	100	—	—	—	—	—	—
Distearynian ołowiu(II)	—	10—30	10—30	—	—	—	—
Dihydroksyfosforan(V) ołowiu(II)	—	30—100	30—60	—	—	—	—
Bisfenol A — żywica winyloestrowa	—	1—5	—	—	—	—	—
Woski parafinowe oraz węglowodorowe	—	2,5—10	2,5—10	—	—	—	—
Wodorotlenek wapnia	—	—	—	≥10	—	—	—
Acetyloacetonian wapnia	—	—	—	<5	—	≤2,5	1—5
Acetyloacetonian cynku	—	—	—	—	2,5—10	≤2,5	—
Propionian oktadecylo-3-(3,5-di-tetra-butyl)-4-hydroksyfenylu	—	—	—	—	—	≤2,5	1—5
Tlenek magnezu	—	—	—	—	—	—	1—5
Sucha pozostałość	99,92	40,19	59,93	73,60	47,20	65,52	71,92



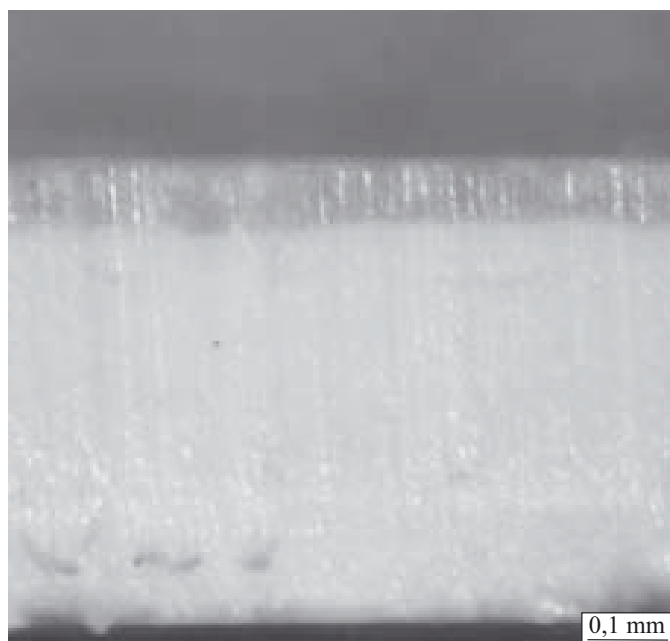
Rys. 1. Wpływ typu układu stabilizującego na czas żelowania kompozycji z bielą tytanową — seria B lub z mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) — seria K

Fig. 1. Effect of the type of stabilizing system on gelation time of the blend containing either titanium white (series B) or iron oxides(II) and (III) mixture (series K)

### Pomiary wierzchniej warstwy zdegradowanej (WWZ) próbek

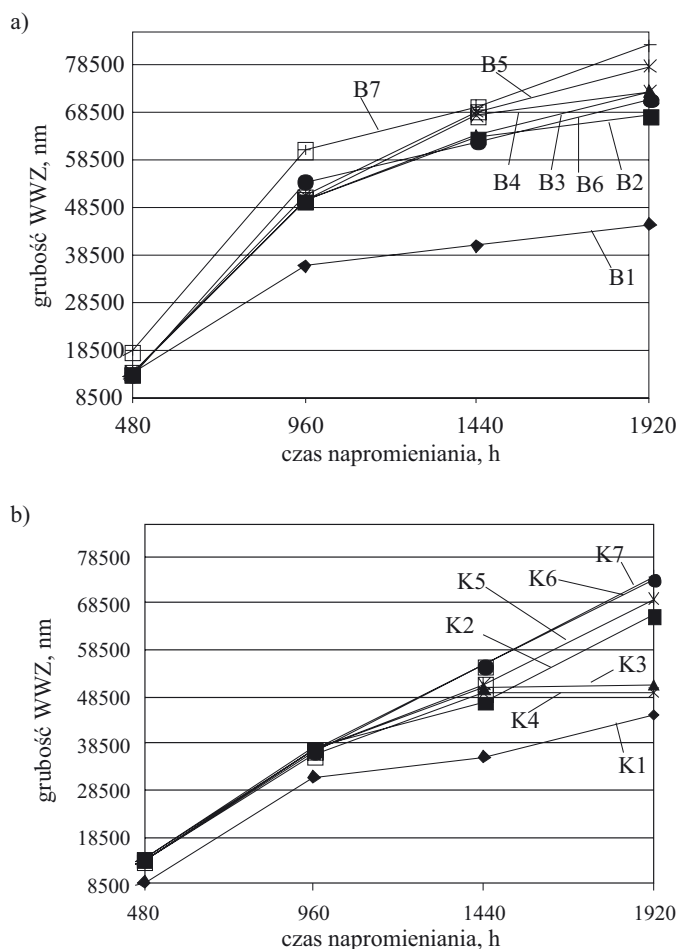
Wykonano zdjęcia przekroju poprzecznego próbek mieszanin PVC-U z pigmentem i układem stabilizującym, żelowanych i poddanych przyspieszonemu starzeniu. Na napromienianej powierzchni materiału zaobserwowano wytworzoną zdegradowaną warstwę wierzchnią (WWZ) o różnej grubości, zależnej od czasu napromieniania i składu mieszanin. Przykładowy obraz WWZ powstałej pod wpływem promieni UV w próbce B7 przedstawia rys. 2.

Zmierzono grubość wytworzonej wierzchniej warstwy zdegradowanej w badanych próbkach ilustruje



Rys. 2. Przekrój poprzeczny próbki B7, poddanej napromienianiu (1920 h)

Fig. 2. Cross-section of B7 sample after 1920 h of exposure



Rys. 3. Grubość zdegradowanej warstwy w próbkach PVC-U uzyskanej po kolejnych czasach napromieniania: a) próbki z bielą tytanową, b) próbki z mieszaniną tlenków żelaza (II) i (III) Fig. 3. Thickness of degraded layers of PVC-U samples after various exposure times; samples containing: a) titanium white, b) iron oxides(II) and (III) mixture

rys. 3. Jak widać próbki z bielą tytanową (B) niezależnie od czasu napromieniania mają większą grubość WWZ niż próbki zawierające mieszaninę tlenków żelaza. Czynnikiem mającym wpływ na taki efekt jest prawdopodobnie zjawisko fizycznej absorpcji fal świetlnych; tlenki żelaza(II) i (III) skupiają promieniowanie UV przepuszczając je w mniejszym stopniu w głąb masy PVC-U niż biel tytanowa, która „chroni” w ten sposób PVC-U (por. rys. 4) przed degradacją.

Największą grubością WWZ charakteryzuje się próbka pigmentowana bielą tytanową zawierająca układ stabilizujący S7 oraz próbki pigmentowane mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) z układami stabilizującymi S6 (próbka K6) i S7 (próbka K7). Można stwierdzić, że zawarty w układzie S7 — tlenek magnezu (por. tabela 1) obniża odporność materiału próbek B7 i K7 na promieniowanie UV.

Grubość zdegradowanej warstwy wierzchniej próbek B1 i K1 ma zbliżone wartości. W mieszaninie PVC-U bez udziału dodatków smarnych oraz udarnośćowych

(układ stabilizujący S1), przebieg powstawania WWZ i jej grubość przypuszczalnie nie zależą od typu pigmentu.

W materiale barwionym tlenkami żelaza(II) i (III) (seria K) grubość WWZ próbki K1 z udziałem stabilizatora S1 w mniejszym stopniu odbiega od pozostałych układów w serii w niż w przypadku materiału pigmentowanego bielą tytanową (seria B) i próbki B1.

Wykresy przedstawiające zmianę grubości WWZ w czasie napromieniania, próbek PVC-U stabilizowanych przy użyciu układu S1 różnią się od pozostałych zdecydowanie mniejszymi wartościami. Dowodzi to, że stabilizacja związkami ołowiu(II) zmniejsza degradację ograniczając jej postępowanie w głąb materiału.

### Wizualna ocena degradacji w badaniach sorpcyjnych

Pierwsze wizualnie dostrzegalne zmiany powierzchniowe próbek obu serii B i K nastąpiły po 960 godzinach napromieniania. Rysunek 4 przedstawia próbki o wizualnie największych (próbka B2) i najmniejszych (próbka B3) zmianach powierzchniowych.

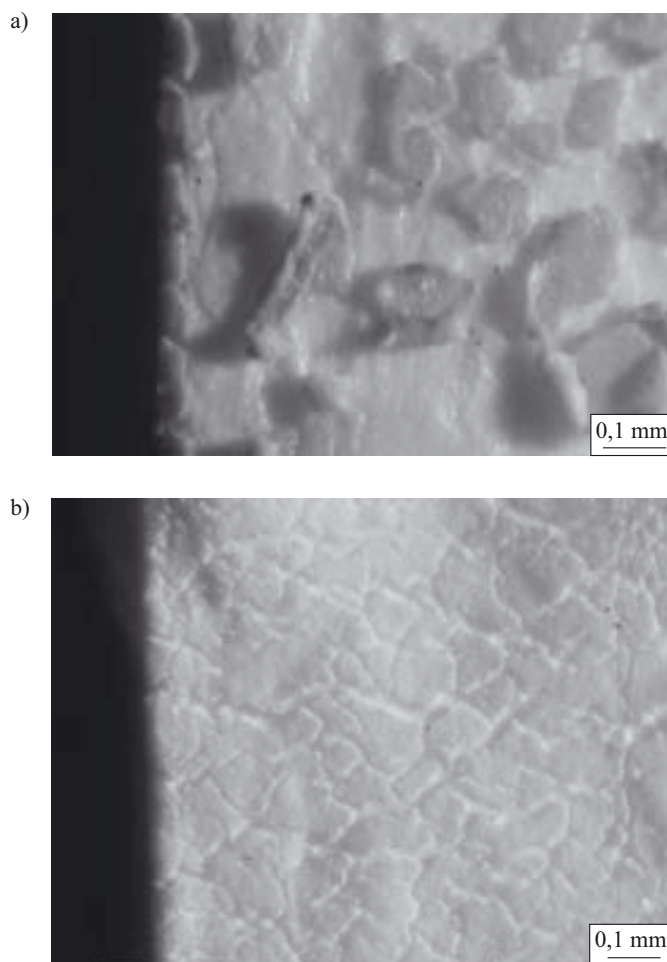
Jak widać najskuteczniejszym układem stabilizującym PVC-U z udziałem bieli tytanowej jest S3, co przejawia się dużą odpornością na sorpcję. Prawdopodobnie obecny w układzie distearynian ołowiu(II) oraz dihydroksyfosforan(V) ołowiu(II), działają synergicznie hamując degradację zachodzącą pod wpływem promieniowania UV.

W przypadku PVC-U z udziałem bieli tytanowej, stabilizowanego układami wapniowo-cynkowymi (próbki B4—B7) (rys. 5), stwierdzono, że najefektywniejszym stabilizatorem jest S7, na powierzchni próbki B7 nie obserwuje się bowiem żadnych zmian. Najwyraźniejsze zmiany są natomiast widoczne na powierzchni próbki B5. Materiał PVC-U zawierający biel tytanową jest efektywniej stabilizowany układem wapniowo-cynkowym niż związkami ołowiu(II) (por. rys. 4 i 5), co pokazują mniejsze zmiany powierzchniowe. Zawarte w układzie stabilizującym S7 związki (por. tabela 2) przypuszczalnie działają synergicznie wzmacniając efekt ochrony przed promieniowaniem UV.

W mieszaninach PVC-U z udziałem mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III) stabilizowanych związkami ołowiu(II) najefektywniejszy okazał się stabilizator S3 (próbka K3, rys. 6), w tym przypadku bowiem obserwuje się jedynie porowatość, nie ma natomiast widocznych spękań WWZ. Nieznacznie wyraźniejsze zmiany są widoczne na powierzchni próbki K2.

Mieszaniny PVC-U stabilizowane związkami ołowiu(II) zawierające zarówno mieszaninę tlenków żelaza(II) i (III), jak i biel tytanową charakteryzują się wysoką odpornością, przy czym nieznacznie efektywniejszy okazał się układ stabilizujący S3, zwłaszcza w przypadku próbki B3 z udziałem bieli tytanowej.

W odniesieniu do mieszanin, w których zastosowano stabilizację typu S3, próbka K3 zawierająca mieszaninę

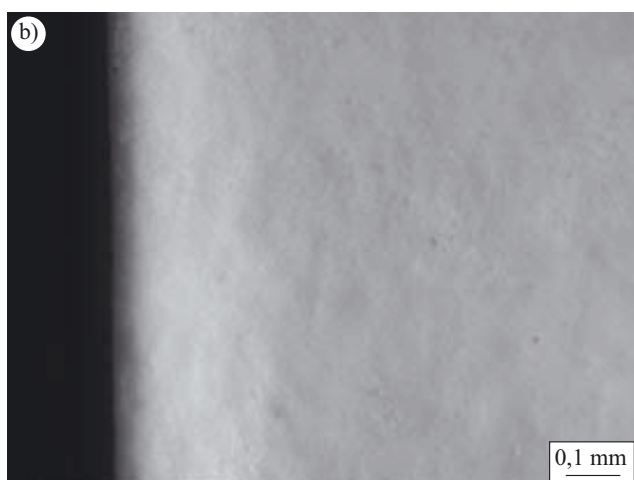
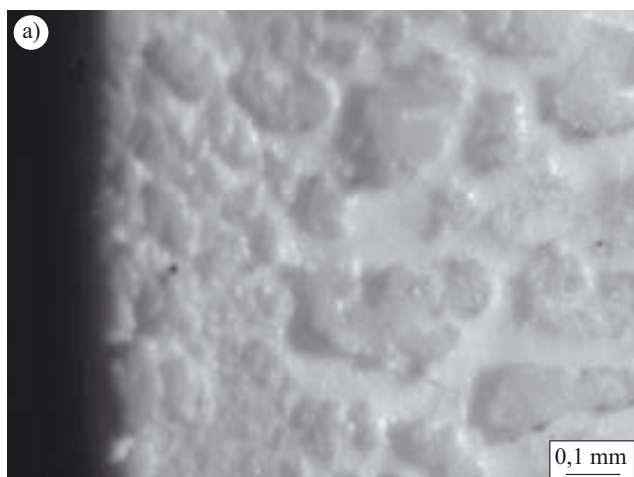


Rys. 4. Ocena wizualna sorpcji próbek PVC-U z udziałem bieli tytanowej stabilizowanych związkami ołowiu(II): a) próbka B2 — zmiana wizualnie największa, b) B3 — zmiana najmniejsza

Fig. 4. Visual estimation of sorption of PVC-U samples containing titanium white, stabilized with lead(II) compounds: a) B2 sample — the maximum change, b) B3 sample — the slightest change

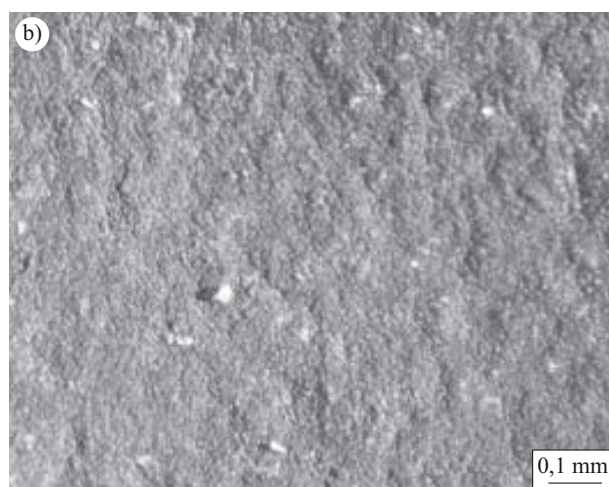
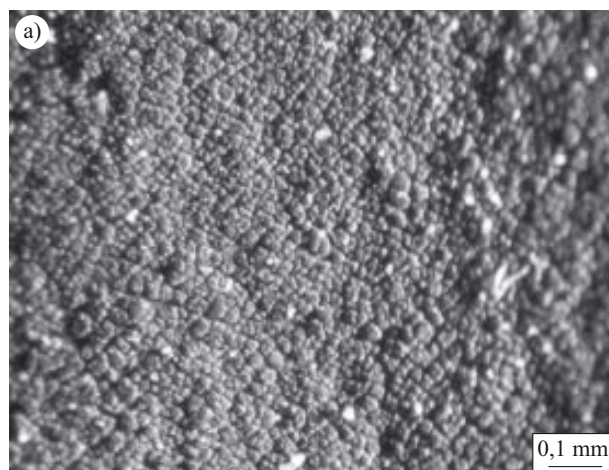
tlenków żelaza(II) i (III) wykazuje większą niż pozostałe badane materiały wartość modułu sprężystości wzdłużnej  $E$  [43]. Odporność chemiczna PVC-U na sorpcję „przekłada się” na jego odporność mechaniczną, zatem zależność ta potwierdza słuszność zastosowania metody sorpcyjnej do określenia stopnia żelowania materiału [29].

W przypadku PVC-U barwionych mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) i stabilizowanych układem wapniowo-cynkowym najefektywniejszym stabilizatorem okazał się S7, podobnie jak to miało miejsce w próbkach barwionych bielą tytanową (rys. 5b), natomiast najmniej efektywne były stabilizatory S2 i S5. Jak widać na rys. 7 wapniowo-cynkowe układy stabilizujące są w połączeniu z mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) mniej efektywne, czego dowodzą obserwowane duże zmiany powierzchniowe.



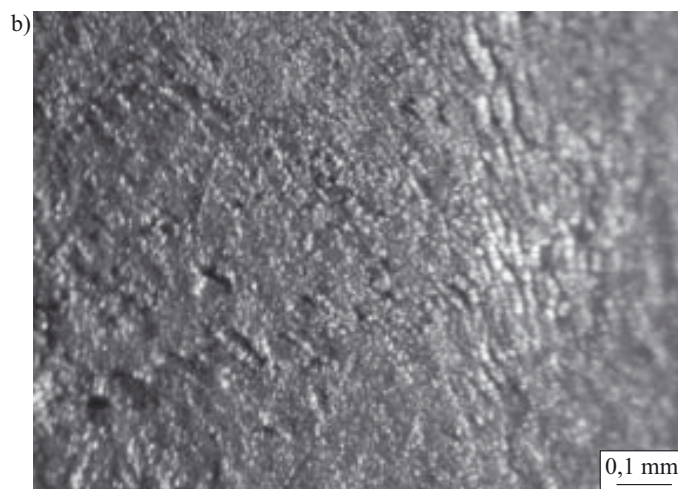
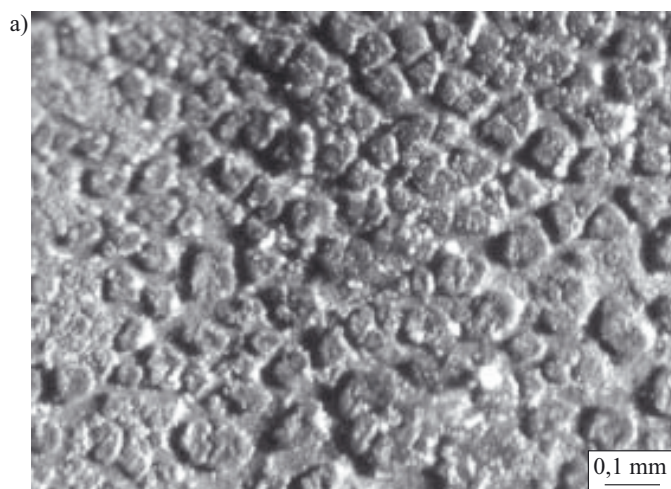
Rys. 5. Ocena wizualna sorpcji próbek PVC-U z udziałem bieli tytanowej stabilizowanych układem wapniowo-cynkowym: a) próbka B5 — zmiana największa, b) próbka B7 — zmiana najmniejsza

Fig. 5. Visual estimation of sorption of PVC-U samples containing titanium white, stabilized with calcium-zinc system: a) B5 sample — the maximum change, b) B7 sample — the slightest change



Rys. 6. Ocena wizualna sorpcji próbek PVC-U z udziałem mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III) stabilizowanych związkami ołowiu(II): a) próbka K2 — zmiana największa, b) próbka K3 — zmiana najmniejsza

Fig. 6. Visual estimation of sorption of PVC-U samples containing iron oxides(II) and (III) mixture, stabilized with lead(II) compounds: a) K2 sample — the maximum change, b) K3 sample — the slightest change



Rys. 7. Ocena wizualna sorpcji próbek PVC-U z udziałem mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III) stabilizowanych układem wapniowo-cynkowym: a) próbka K5 — zmiana największa, b) próbka K7 — zmiana najmniejsza

Fig. 7. Visual estimation of sorption of PVC-U samples containing iron oxides(II) and (III) mixture, stabilized with calcium-zinc system: a) K5 sample — the maximum change, b) K7 sample — the slightest change

Porównując wyniki odnoszące się do próbek serii K stwierdzono, że próbki te „starzeją się” znacznie wolniej niż mieszaniny PVC-U barwione pigmentem bieli tytanowej (serii B). Wśród próbek brązowych wyraźne zmiany powierzchniowe obserwujemy tylko w próbkach K2 i K5.

Obserwowane najwyraźniejsze zmiany powierzchniowe, świadczące o największej sorpcji w próbkach B2 (rys. 4a), B5 (rys. 5a), K2 (rys. 6a) i K5 (rys. 7a) dowodzą braku efektywności układów S2 i S5 jako stabilizatorów świetlnych oraz termicznych. Potwierdza się zatem przypuszczenie, że duża zawartość środków smarnych w mieszaninie pogarsza właściwości wyrobu z PVC-U, na skutek nieoptymalnego stopnia zżelowania [33].

**T a b e l a 3.** Wizualna ocena (w skali pięciostopniowej) zmian powierzchniowych WWZ, w mieszaninach PVC-U poddanych przyspieszonemu starzeniu

**T a b l e 3.** Visual estimation of WWZ changes (in penta-grade scale) of PVC-U subjected to accelerating ageing

Układ stabilizujący	Czas napromieniania, h	Efektywność układu stabilizującego w układzie z pigmentem	
		biel tytanowa seria B	mieszanina tlenków żelaza(II) i (III) seria K
S1	960	3	5
	1920	2	5
S2	960	3	5
	1920	2	4
S3	960	4	5
	1920	2	5
S4	960	4	5
	1920	1	3
S5	960	3	4
	1920	1	4
S6	960	4	5
	1920	1	4
S7	960	5	4
	1920	2	2

W tabeli 3 zestawiono ocenę efektywności układów stabilizujących (oceniając w przyjętej stopniowej skali 1—5) w mieszaninach PVC-U z udziałem dwóch typów pigmentów.

Jak widać, najefektywniejszy w obu przypadkach jest stabilizator S3, na powierzchni próbki K3 nie dostrzega się zmian, natomiast próbka B3 wykazuje tylko nieznaczne zmiany po napromienianiu przez 960 h. Układy stabilizujące S1 i S2 w wyższym stopniu sprawdzają się w odniesieniu do PVC-U barwionego mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) (próbki — K1, K2). Układ stabilizujący S7 tylko na pierwszym etapie napromieniania hamuje proces degradacji tworzywa polimerowego w zbliżonym stopniu, w odniesieniu do obu typów pigmentów (próbki B7 i K7). Stabilizator S5, szczególnie w próbkach zawierających biel tytanową (B5) jest mało efek-

tywny. Wszystkie mieszaniny PVC-U, zawierające pigment w postaci mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III) niezależnie od typu układu stabilizującego wykazują wyższą odporność na sorpcję niż mieszaniny z udziałem bieli tytanowej. Po przekroczeniu dłuższego czasu napromieniania (1920 h) wszystkie badane próbki degradują znacznie intensywniej.

## PODSUMOWANIE

Na postęp i stopień degradacji mieszanin PVC-U wpływają zarówno zastosowany pigment, jak i układ stabilizujący. Wśród układów stabilizujących wytworzonych na podstawie związków ołowiu(II) najefektywniejszy okazał się stabilizator S3, w odniesieniu do obu rodzajów pigmentów. Najkorzystniejszym natomiast stabilizatorem wapniowo-cynkowym był S6 w przypadku użycia mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III) (próbka K6) oraz S7 w przypadku barwienia bielą tytanową (próbka B7).

Składniki układu stabilizującego S7 przypuszczalnie wzajemnie wzmacniają swoje działanie, dając w efekcie skuteczną ochronę przed promieniowaniem UV.

Ponieważ stwierdzono, że odporności chemicznej materiału PVC-U na sorpcję towarzyszy również odporność mechaniczna to potwierdza się słuszność zastosowania metody sorpcyjnej do oceny stopnia zżelowania PVC-U.

Niezależnie od użytego układu stabilizującego, na ogół dobór pigmentu wywiera istotny wpływ na przebieg degradacji materiału; tlenki żelaza(II) i (III) wyraźnie hamują proces degradacji termicznej, co potwierdzają wyniki uzyskane poprzednio [43].

„Przesmarowanie” mieszanin z udziałem stabilizatorów S2 i S5 nie pozwoliło na uzyskanie optymalnego zżelowania PVC-U, a w konsekwencji odpornego chemicznie materiału. W mieszaninach stabilizowanych układem niezawierającym dodatków smarnych oraz udarnościowych (S1), przebieg powstawania WWZ i jej grubość nie zależą od typu zastosowanego pigmentu.

Efektywność stabilizacji UV układem S2 pogarsza obecny w nim bisfenol A, jest to zwłaszcza widoczne w przypadku PVC-U barwionego pigmentem bieli tytanowej próbka (B2).

Tak więc w celu podwyższenia odporności chemicznej PVC-U należy niezależnie dobrać układ stabilizujący odpowiedni dla pigmentu bieli tytanowej oraz dla mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III).

## LITERATURA

1. Oblój-Muzaj M., Świerż-Motysia B., Szablowska B.: „Polichlorek winylu”, Warszawa 1997, 76.
2. Braun D.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 2171.
3. Oblój-Muzaj M.: *Polimery* 1991, 36, 297.
4. Minsker K. S. i współpr.: *Plast. Massy* 1977, nr 9, 44; Minsker K. S. i in.: *Dokl. AN SSSR* 1977, 232, 93.

5. Kolesov S. V., Minsker K. S.: *Vysokomol Soed.* 1983, **A25**, 1987.
6. Sörvik E. M.: *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1976, **14**, 735.
7. Lisickij V. V. i współpracownicy: *Vysokomol. Soed.* 1982, **A24**, 931.
8. Starnes H.W.: 33. Mikrosymposium IUPAC „Poli(chlorek winylu)”, Praga 18—19 lipca 1988, CSRF.
9. Oblój-Muzaj M.: *Polimery* 1989, **34**, 79.
10. Oblój-Muzaj M.: *Polimery* 1992, **37**, 512.
11. Oblój-Muzaj M.: *Polimery* 1999, **44**, 356.
12. Kaczmarek H., Kowalonek J., Ołdak D.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **79**, 231.
13. Anton-Prinet C., Mur G. i współpracownicy: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 211.
14. Mohamed N. A., Sabaa M. W. i współpracownicy: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **76**, 355.
15. Hruszka P., Kędziora W.: „III. Krajowe Symposium Kolorymetryczne” 1998, mat. konf. str. 67.
16. Igel T., Hruszka P.: „Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych”, WPP, Poznań 2004, str. 6.
17. Urbaniak M., Hruszka P.: w [16], str. 24.
18. Sung Ho Kim, Seung-Yeop Kwak, Takenori Suzuki: *Polymer* 2006, **47**, 3005.
19. Po-Da Hong, Jean-Hong Chen: *Polymer* 1999, **40**, 4077.
20. Lakshmi S., Jayakrishnan A.: *Polymer* 1998, **39**, 151.
21. Pielichowski K., Pielichowski J., German K.: *Polimery* 1995, **40**, 317.
22. Pielichowski K., Pielichowski J., German K.: *Polimery* 1995, **40**, 257.
23. Shashoua Y. R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 29.
24. Balkose D., Gokcel H. I., Goktepe S. E.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 1191.
25. Zhang W., Chu P. K., Ji J., Zhang Y., Jiang Z.: *Appl. Surf. Sci.* 2006, **252**, 7884.
26. Birer O., Suzer S., Sevil U. A., Guven O.: *J. Mol. Struct.* 1999, **482—483**, 515.
27. Gesenhues U.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **68**, 185.
28. Turati M., Olayemi J. Y., Adeniyi J. B., Peters O.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 297.
29. Piszczek K., Sterzyński T., Łukasiewicz E.: *Polym. Test.* 2003, **22**, 115.
30. Bortel K., Szewczyk P.: *Polimery* 1993, **38**, 578.
31. Skarga J., Wąsicki A., Piszczek K. i współpracownicy: *Polimery* 1999, **44**, 138.
32. Zajchowski S., Piszczek K., Tomaszewska J.: *Polimery* 2001, **46**, 232.
33. Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **103**, 3688.
34. Tomaszewska J., Piszczek K., Sterzyński T.: *Polimery* 2008, **53**, 678.
35. PN-EN ISO 4892—1 (2001).
36. PN-EN ISO 4892—2 (2001).
37. BN-77/6701—04.
38. PN-EN 20105—A02 (1996).
39. Borowska A., Sterzyński T.: „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych”, Częstochowa 2006, str. 54.
40. Kaczmarek H., Gałka P., Wrzyszczyński A., Olszewski K., Janota H.: *Polimery* 2009, **54**, 202.
41. Kaczmarek H., Bajer K.: *Polimery* 2008, **53**, 631.
42. Borowska A., Sterzyński T., Piszczek K.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2006, **3s**, 10.
43. Borowska A., Sterzyński T.: „XII Profesorskie Warsztaty Naukowe”, Toruń 2007, mat. konf. str. 39.

Otrzymano 6 IV 2009 r.