

DARIUSZ SOBKÓW, KRYSZYNA CZAJA

Uniwersytet Opolski, Instytut Chemii
ul. Oleska 48, 45-052 Opole
e-mail: sobkow@uni.opole.pl

Wpływ warunków przyspieszonego starzenia na proces degradacji poliolefin

INFLUENCE OF ACCELERATED AGEING CONDITIONS ON THE PROCESS OF POLYOLEFINES DEGRADATION

Summary — The process of polymers weathering and the methods of polymers weathering and accelerated ageing investigations were characterized. Accelerated ageing tests of polyethylene and polypropylene samples have been done in laboratory conditions. The ageing time (up to 400 h) influence, at various levels of ageing factors: UV radiation intensity (80—190 W/m²), temperature (35—55°C) and humidity (30—90%), on the changes of the structures of polymers investigated (shares of carbonyl and olefinic groups from FT-IR spectra — Fig. 1, 2, 4 and 5), on the changes of polymers molecular weights (Fig. 3 and 6, Table 1) and on the changes of mechanical properties during tension (Table 1) has been investigated. The role of a proper selection of a factor of the laboratory ageing test time shortening and possible deceptiveness of a method of radiation intensification in such a test were stressed.

Key words: weathering, accelerated ageing, photooxidation, photodegradation, radiation intensification, polyethylene, polypropylene.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ZAGADNIENIA

Wyroby polimerowe podczas eksploatacji zmieniają z upływem czasu właściwości użytkowe. Jest to spowodowane oddziaływaniem szeregu czynników wywołujących proces starzenia, mianowicie promieniowania słonecznego, ciepła, wody, mikroorganizmów, zanieczyszczenia środowiska oraz występowania naprężeń wewnętrznych [1, 2]. Efekt wpływu powyższych czynników zależy również od czasu ich działania (czasu ekspozycji) oraz rodzaju badanego polimeru (w tym jego budowy cząsteczkowej i jej defektów), rodzaju oraz zawartości zanieczyszczeń, a także grubości i kształtu wyrobu.

W przypadku materiałów eksploatowanych na zewnątrz pomieszczeń wpływ czynników klimatycznych (promieniowanie słoneczne, ciepło, deszcz i wiatr) powoduje stopniowe pogorszenie właściwości tych materiałów. Proces ten, nazywany starzeniem atmosferycznym [3, 4], przebiega według dwóch zasadniczych mechanizmów: fotooksydacji i termooksydacji.

Fotooksydacja jest skutkiem działania promieniowania (głównie z zakresu UV) w obecności tlenu [5,6]. Napromieniowane cząsteczki ulegają degradacji wówczas, gdy energia zaabsorbowanego kwantu promieniowania przekracza energię dysocjacji wiązania chemicznego.

Fotooksydacja stanowi proces rodnikowy, a obecność defektów strukturalnych w polimerze (np. w przypadku poliolefin grup karbonylowych, nadtlenkowych bądź wiązań nienasyconych) sprzyja inicjowanemu promieniowaniem rozpadowi łańcuchów na wolne rodniki (inicjacja), które biorą udział w kolejnych, łańcuchowych reakcjach propagacji. Zakończenie procesu (terminacja) przebiega wskutek rekombinacji lub dysproporcjonowania rodników i makrorodników [7].

Termooksydacja zachodzi pod wpływem tlenu w podwyższonej temperaturze i w tym przypadku, aby nastąpiło zainicjowanie procesu, energia cieplna musi przekraczać energię niezbędną do rozerwania wiązania chemicznego; dalszy mechanizm jest podobny do mechanizmu procesu fotooksydacji. Efektem jest tu degradacja statystyczna będąca skutkiem pęknięcia wiązań w łańcuchu głównym makrocząsteczek. Możliwa jest również depolimeryzacja w wyniku eliminacji grup bocznych lub końcowych [5].

Warto podkreślić, że fotooksydacja to proces zachodzący głównie na powierzchni naświetlanego polimeru w odróżnieniu od termooksydacji, która może przebiegać w całej objętości tworzywa.

Konsekwencją opisanych wyżej zjawisk są zmiany budowy chemicznej polimerów (zwiększenie liczby wiązań podwójnych, grup karbonylowych i karboksylo-

wych), zmniejszenie ciężaru cząsteczkowego (pękanie łańcucha) lub jego zwiększenie (sieciowanie, rozgałęzianie), zmiany morfologii powierzchni (powstanie rys lub siatki drobnych spękań). Stwierdzono, że nawet mały udział wymienionych reakcji może doprowadzić do pogorszenia właściwości fizycznych i mechanicznych materiałów polimerowych polegającego na zmniejszeniu elastyczności, udarności i naprężenia zrywającego, zmianie barwy, utracie połysku i przezroczystości oraz degradacji środków pomocniczych [5, 7—9].

Nadeszczanie próbek i wilgotność otoczenia to kolejne czynniki środowiskowe nieobojętne w stosunku do eksploatowanych polimerów. Tworzywa organiczne reagują z wodą według dwóch mechanizmów: mechanicznego przyjmowania i oddawania wody oraz w wyniku reakcji chemicznych, np. hydrolizy lub powstawania rodników $\bullet\text{OH}$ i $\bullet\text{OH}_2$ w obecności promieniowania. Już samo pobieranie i oddawanie wody wpływa na proces starzenia materiałów organicznych, a działające równocześnie promieniowanie słoneczne zwiększa intensywność ich degradacji, gdyż wiele starzeniowych procesów fotochemicznych prowadzi do utraty elastyczności warstwy powierzchniowej. Dodatkowo zwiększa to podatność na pękanie powodowane naprężeniami rozciągającymi podczas wysychania materiału.

Ocena odporności materiałów, w tym wyrobów z tworzyw sztucznych, na warunki atmosferyczne wymaga wcześniejszego przeprowadzenia badań starzenia w warunkach naturalnych, przewidywanych podczas ich eksploatacji. Są to tzw. badania poligonowe, polegające na umieszczeniu próbki danego materiału lub gotowego produktu na wolnym powietrzu i poddaniu starzeniu w okresie nie krótszym niż jeden rok [10].

Czasochłonność tak prowadzonych badań doprowadziła do opracowania metod przyspieszonego starzenia z zastosowaniem lamp imitujących promieniowanie zbliżone do widma światła słonecznego [3]. Istotą tych metod jest intensyfikacja natężenia promieniowania, co z zachowaniem założonej dawki umożliwia skrócenie okresu badawczego.

Metody przyspieszonego starzenia materiałów eksploatowanych na zewnątrz pomieszczeń realizowane w warunkach środowiska naturalnego polegają na zastosowaniu kondensatorów skupiających promieniowanie słoneczne na badanych próbkach [3].

Starzenie przyspieszone z wykorzystaniem oświetlenia sztucznego prowadzi się w warunkach laboratoryjnych, co znacznie upraszcza przeprowadzenie tego procesu i analizę jego przebiegu. Jako źródła promieniowania stosuje się lampy ksenonowe, fluorescencyjne, halogenowe lub z łukiem węglowym. Spośród wymienionych źródeł promieniowania, lampa ksenonowa z odpowiednim zestawem filtrów odcinających zakresy promieniowania niewystępujące w świetle słonecznym najdoskonalej odwzorowuje widmo światła słonecznego. Aparaty do badań odporności na starzenie umożliwiają programowanie oraz stałą kontrolę natężenia promie-

niowania, temperatury i wilgotności w komorze badawczej, temperatury na powierzchni próbek, zraszania próbek wodą (imitacja deszczu), a także nadmuchu powietrza (symulacja oddziaływania wiatru).

Symulacja warunków naturalnych w aparatach laboratoryjnych umożliwia intensyfikację czynników oddziaływujących na polimer i przyspieszenie procesu starzenia [4, 5—7]. Metoda ta doskonale nadaje się do badań porównawczych różnych typów materiałów. Problemem jest natomiast wnioskowanie na podstawie testu laboratoryjnego o odporności danego materiału na starzenie atmosferyczne w warunkach naturalnych. Nie jest bowiem znany tzw. współczynnik skrócenia czasu eksperymentu (stosunek czasów starzenia w warunkach naturalnych i starzenia w warunkach laboratoryjnych powodujących zbliżone zmiany w polimerze) zależny od stopnia intensyfikacji poszczególnych parametrów (promieniowania, temperatury, wilgotności, zraszania) oraz jego wpływ na efekt przyspieszenia starzenia polimeru. Odpowiednia zależność jest zapewne dodatkowo uwarunkowana rodzajem budowy badanego polimeru, a także jego grubością i zawartością zanieczyszczeń.

Zespół Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego od wielu lat specjalizuje się w badaniach z zakresu chemii i technologii poliolefin. Głównym obszarem dotychczasowych zainteresowań były procesy polimeryzacji i kopolimeryzacji olefin katalizowane różnorodnymi metaloorganicznymi układami katalitycznymi typu Zieglera—Natty, jak również homogenicznymi układami metalocenowymi i ich heterogenizowanymi odpowiednikami. Ważny element tych badań stanowi także szeroka charakterystyka właściwości poliolefin — produktów zarówno laboratoryjnych, jak i handlowych. Dogłębne poznanie zagadnień dotyczących procesów destrukcji wywołanych różnymi czynnikami w przypadku tej grupy tworzyw (często modyfikowanych różnymi dodatkami), które zdecydowanie dominują w świecie pod względem produkcji i zużycia w różnych obszarach zastosowań, także znajduje się w kręgu naszych zainteresowań.

Przedmiotem tej pracy było określenie wpływu warunków przyspieszonego testu starzenia zrealizowanego w warunkach laboratoryjnych (natężenia promieniowania, temperatury i poziomu wilgotności) na przebieg procesu degradacji próbek polietylenu (PE) i polipropylenu (PP) starzonych w postaci cienkich folii.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Testy przyspieszonego starzenia laboratoryjnego przeprowadzono na dwóch różnych poliolefinach: polietylenie małej gęstości (PE-LD) i polipropylenie (PP) wytwarzanych na skalę przemysłową. Polietylen w postaci folii pochodził z Zakładu Tworzyw POLI-CHEM Błachownia Sp. z o.o., natomiast producentem badanej

próbki dwuosioowo orientowanej folii PP był Polski Koncern Naftowy ORLEN SA.

Próbki folii miały następującą charakterystykę:

- PE typu „FGNX 23-D022”, wskaźnik szybkości płynięcia ok. 2,30 g/10 min, grubość folii $40 \pm 2 \mu\text{m}$;
- PP typu „Malen P F-402” (100%), folia „BIFOL AG35”, grubość $34 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

Z próbek folii wycięto paski wymagane do planowanych badań wytrzymałościowych zgodnie z normą [11].

Testy przyspieszonego starzenia laboratoryjnego

Testy starzenia przeprowadzono w aparacie ksenotest typu „ALPHA HE”. Próbki naświetlano promieniowaniem lampy ksenonowej z dodatkowym zastosowaniem filtrów odcinających zakres promieniowania $< 300 \text{ nm}$ i pochłaniających promieniowanie w zakresie IR, w celu — w miarę możliwości — dokładnego odwzorowania widma światła słonecznego. Ponadto próbki zraszano wodą (symulacja deszczu) podczas trwającej 18 minut fazy „mokrej”, po której następowała dłuższa, 102-minutowa faza „sucha” [12]. W ciągu całego czasu trwania testu kontrolowano natężenie promieniowania, temperaturę i wilgotność w komorze badawczej. Za kryterium zakończenia procesu starzenia przyjęto założoną dawkę wyemitowanego promieniowania.

Ocena starzonych próbek

W dalszym tekście poszczególne symbole mają następujące znaczenie:

- E — natężenie promieniowania,
- ChT — temperatura w komorze badawczej,
- RH — wilgotność względna powietrza w komorze badawczej,
- D — dawka promieniowania.

Postęp starzenia próbek oceniano na podstawie określania następujących właściwości badanych polimerów w funkcji parametrów starzenia:

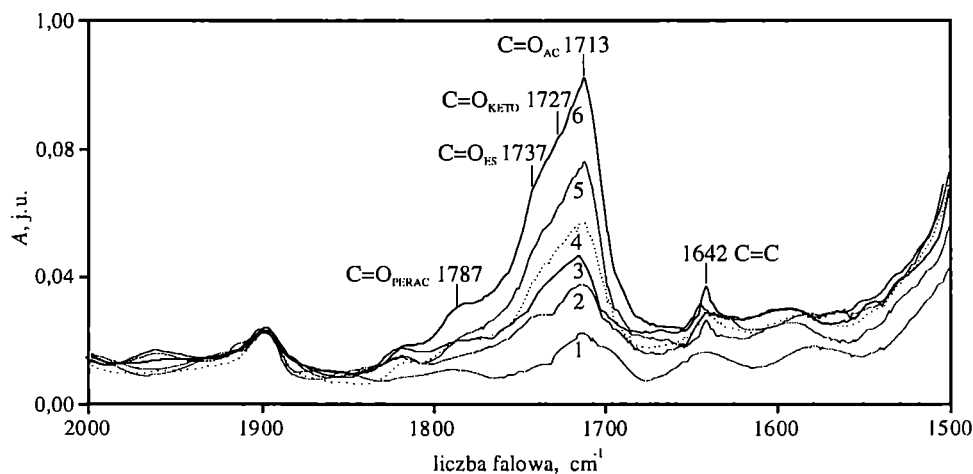
- Zmian strukturalnych analizowanych w zakresie $4000\text{—}400 \text{ cm}^{-1}$ (spektrometr „PHILIPS” model PU 9800 FT-IR); podczas oznaczeń absorpcji grup karbonylowych za linię bazową przyjmowano prostą styczną do sąsiednich minimów absorpcji w przedziale liczb falowych $1840 \pm 10\text{—}1670 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, a absorpcji grup olefinowych — w przedziale $1670 \pm 10\text{—}1560 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$.

— Ciężaru cząsteczkowego i jego rozkładu (wysokotemperaturowy chromatograf żelowy „HT GPC WATERS” model 150-C).

— Zmian właściwości mechanicznych (pomiar wydłużenia względnego przy zerwaniu i naprężenia przy zerwaniu zgodnie z normą [11] — maszyna wytrzymałościowa INSTRON 4466).

WYNIKI I ICH DISKUSJA

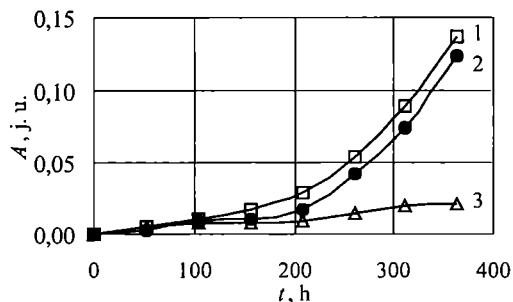
Jak wynika z mechanizmu procesu degradacji inicjowanego termicznie lub promieniowaniem UV i przebiegającego z udziałem tlenu z powietrza, istotnym elementem zmian budowy łańcuchów polimerowych jest ich utlenianie powodujące tworzenie ugrupowań karbonylowych typu kwasowego, ketonowego, estrowego i nadkwasowego. Wiadomo również, iż procesom degradacji towarzyszy powstawanie wiązań nienasyconych. Dlatego w ocenie zmian budowy badanych próbek skoncentrowaliśmy się na analizie pasm charakterystycznych dla ugrupowań karbonylowych: 1713 cm^{-1} (w grupach kwasowych), 1727 cm^{-1} (w grupach ketonowych), 1737 cm^{-1} (w grupach estrowych), 1787 cm^{-1} (w grupach nadkwasowych) oraz 1642 cm^{-1} (podwójne wiązania olefinowe) (rys. 1). Niezależnie od typu badanej poliolefiny, stwierdziliśmy wzrost absorpcji



Rys. 1. Zależność absorpcji (A) polietylenu od dawki promieniowania: 30 (1), 45 (2), 60 (3), 75 (4), 90 (5), 105 (6) MJ/m^2 (warunki testu starzenia: $E = 80 \text{ W/m}^2$, $ChT = 35^\circ\text{C}$, $RH = 50\%$)

Fig. 1. Absorbance (A) of polyethylene versus radiation dose: 30 (1), 45 (2), 60 (3), 75 (4), 90 (5), 105 (6) MJ/m^2 (ageing test conditions: $E = 80 \text{ W/m}^2$, $ChT = 35^\circ\text{C}$, $RH = 50\%$)

wszystkich analizowanych pasm, świadczący o zachodzących w polimerach zmianach strukturalnych, z tym, że najbardziej wyraźne zmiany obserwuje się w przypadku pasm pochodzących od karbonylowych grup kwasowych (1713 cm^{-1}). Wyniki analizy FT-IR wskazały również (rys. 2), iż proces utleniania węglowodorowych łańcuchów makrocząstek jest zdecydowanie bardziej intensywny niż przegrupowania prowadzące do tworzenia wiązań nienasyconych (niewielki wzrost intensywności pasm 1642 cm^{-1}).



Rys. 2. Zależność absorbancji (A) pasm analitycznych: 1713 cm^{-1} (1), 1737 cm^{-1} (2) oraz 1642 cm^{-1} (3) próbki PP od czasu starzenia (t) (warunki testu starzenia jak na rys. 1)

Fig. 2. Absorbance (A) of the bands: 1713 cm^{-1} (1), 1737 cm^{-1} (2) and 1642 cm^{-1} (3) of PP sample versus ageing time (t) (ageing test conditions as in Fig. 1)

Efektom następczym zmian strukturalnych w makrocząstkach polimeru jest pękanie łańcuchów prowadzące do zmniejszenia ciężaru cząsteczkowego, co powoduje pogorszenie właściwości mechanicznych. Badając proces degradacji ustaliliśmy, że w przedziale małych dawek pochłoniętego promieniowania (do 40 MJ/m^2) następuje wzrost ciężaru cząsteczkowego polimerów, niezależnie od natężenia światła. Rysunek 3 przedstawia przykład przebiegu zmian M_w PE i PP w funkcji czasu naświetlania promieniowaniem o natężeniu 80 W/m^2 . Początkowy wzrost wartości M_w wskazuje na sieciowanie łańcuchów polimerowych i jest zgodny ze zmianami właściwości mechanicznych, bowiem naprężenie zrywające na początkowym etapie starzenia próbek niemal nie ulega zmianie mimo postępującego już zmniejszenia wydłużenia względnego (tabela 1, próbki 1–3). Takie zróżnicowanie właściwości mechanicznych jest zazwyczaj wyjaśniane procesem sieciowania [6, 13]. Autorzy innej publikacji [14] stwierdzili nawet poprawę właściwości mechanicznych próbek na początkowym etapie starzenia, co tłumaczą efektem pojawienia się znacznej liczby defektów na powierzchni, która traci zdolność do przenoszenia napięć w głąb materiału.

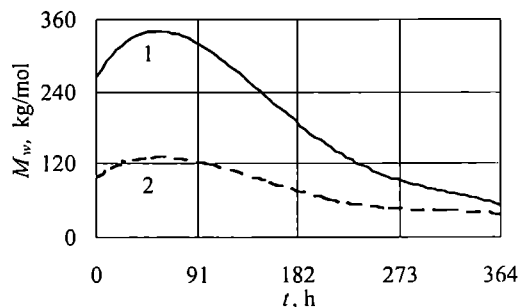
Dalszy wzrost dawki promieniowania ($>40\text{ MJ/m}^2$) powoduje już intensywne procesy destrukcji makrocząstek (zwłaszcza w przypadku PP — rys. 3, krzywa 1);

wywołuje to wyraźne pogorszenie właściwości mechanicznych próbek (tabela 1, próbki 5–8 oraz 10).

Tabela 1. Wpływ dawki na właściwości mechaniczne i ciężar cząsteczkowy próbki polietylenu. Warunki testu: $ChT = 35^\circ\text{C}$, $RH = 50\%$

T a b l e 1. Effect of radiation dose on mechanical properties and molecular weight of polyethylene sample (ageing test conditions: $ChT = 35^\circ\text{C}$, $RH = 50\%$)

Próbka	Dawka MJ/m^2	E W/m^2	Czas h	Ciężar cząsteczkowy M_w kg/mol	Wydłużenie wzgl. przy zerwaniu, %	Naprężenie zrywające MPa
1	0	110	0	101,0	648	24,6
2	15	110	38,0	165,7	593	19,0
3	30	110	75,5	134,5	537	21,2
4	30	190	44,0	262,0	580	20,3
5	45	110	113,5	80,6	581	21,2
6	60	110	151,50	72,7	421	14,2
7	75	110	189,50	54,1	442	14,2
8	90	110	227,5	47,7	403	11,7
9	90	190	131,5	82,0	528	16,5
10	105	10	265,0	41,9	211	11,3

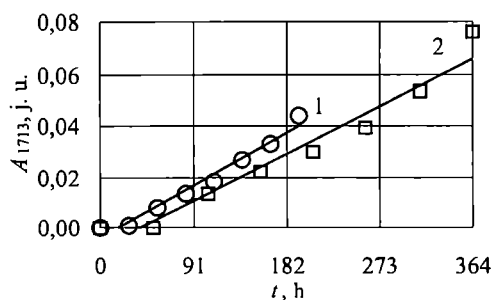


Rys. 3. Wpływ czasu starzenia (t) na zmiany ciężaru cząsteczkowego (M_w) próbek PP (1) i PE (2) (warunki testu starzenia jak na rys. 1)

Fig. 3. Effect of ageing time (t) on PP (1) and PE (2) molecular weights (M_w) changes (ageing test conditions as in Fig. 1)

Problemem wielu badań starzeniowych jest długi czas ich realizacji. Dlatego zwykle skraca się je intensyfikując natężenie promieniowania z zachowaniem założonej dawki. Nie jest jednak oczywiste, że szybkość starzenia materiałów jest proporcjonalna do natężenia promieniowania, zwłaszcza, gdy uwzględnia się dodatkowo różny typ badanych substancji. Należy bowiem podkreślić, że jeśli takiej samej dawce odpowiadają większe wartości zastosowanego natężenia to jest zrozumiałe, że próbki starzono wówczas w ciągu odpowiednio krótszego czasu (dawka promieniowania to iloczyn natężenia i czasu ekspozycji).

Analiza FT-IR wykazała (rys. 4), iż proces utleniania PE i PP pod wpływem określonej dawki promieniowa-



Rys. 4. Zależność absorbancji (A) pasma karbonylowego (1713 cm^{-1}) od czasu starzenia (t) polietylenu starzonego pod wpływem promieniowania o stałym natężeniu [$E = 150\text{ W/m}^2$ (1) oraz $E = 80\text{ W/m}^2$ (2)] do osiągnięcia każdorazowo dawki promieniowania równej 105 MJ/m^2 ; pozostałe warunki testu starzenia: $\text{ChT} = 35^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 50\%$

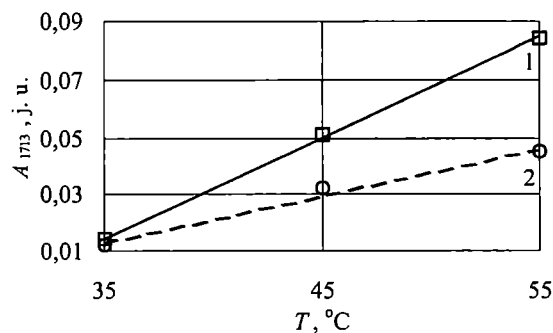
Fig. 4. Dependence of absorbance (A) of the carbonyl band (1713 cm^{-1}) of PE samples, aged at constant radiation intensity [$E = 150\text{ W/m}^2$ (1) or $E = 80\text{ W/m}^2$ (2)], till reaching each time the radiation dose equal 105 MJ/m^2 , on ageing time (t); other ageing test conditions: $\text{ChT} = 35^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 50\%$

nia jest intensywniejszy wówczas, gdy stosuje się mniejsze natężenie, zatem dłuższy czas starzenia (krzywa 2). Wynika z tego, że czas oddziaływania czynników powodujących starzenie polimeru wywiera znaczny wpływ na zachodzące w nim zmiany, niezależnie od natężenia promieniowania. Rezultaty zmian ciężarów cząsteczkowych i właściwości mechanicznych polimerów potwierdzają zaobserwowane i przytoczone powyżej wnioski (tabela 1, próbki 3 i 4 oraz 8 i 9).

Należy pamiętać, iż podczas naświetlania próbek w ksenoteście, a także w warunkach środowiska naturalnego, oprócz starzenia fotoooksydacyjnego zachodzi również starzenie termooksydacyjne zależne od temperatury i czasu, a nie od dawki promieniowania. Zatem skracanie czasu trwania testu starzenia w wyniku intensyfikacji natężenia promieniowania równocześnie wpływa na ograniczenie przebiegu termooksydacyjnej destrukcji tworzywa.

Ze względu na rodnikowo-łańcuchowy mechanizm fotoooksydacji oczywisty skutek absorpcji promieniowania stanowi inicjowanie tworzenia w polimerze rodników, których liczba jest proporcjonalna do natężenia promieniowania. Następnie rodniki te ulegają różnym reakcjom łańcuchowym prowadzącym zarówno do degradacji, jak i do sieciowania makrocząstek, a udział tych reakcji w znacznym stopniu zależy od czasu trwania procesu.

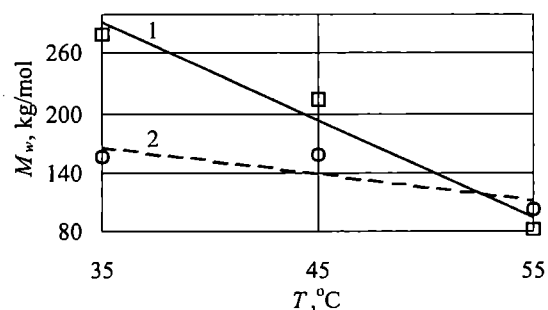
W toku badań potwierdziliśmy, że wzrost temperatury starzenia wszystkich badanych próbek powoduje wyraźne zmiany ich właściwości. Zaobserwowaliśmy przy tym, że odporność różnych typów polimerów na degradację termiczną jest podobna do ich odporności na starzenie fotoooksydacyjne. Zmiany absorbancji pasm charakterystycznych pokazały, jak istotny wpływ wywiera



Rys. 5. Zależność absorbancji (A) pasma karbonylowego (1713 cm^{-1}) od temperatury starzenia (T) próbek PP (1) oraz PE (2) (warunki testu starzenia: $D = 30\text{ MJ/m}^2$, $E = 110\text{ W/m}^2$, $\text{RH} = 50\%$)

Fig. 5. Dependence of absorbance (A) of the carbonyl band (1713 cm^{-1}) of PP (1) and PE (2) samples, on ageing temperature (T) (ageing test conditions: $D = 30\text{ MJ/m}^2$, $E = 110\text{ W/m}^2$, $\text{RH} = 50\%$)

temperatura starzenia na zmiany strukturalne makrocząstek, zwłaszcza na ich utlenianie (rys. 5). Zmiany ciężaru cząsteczkowego (rys. 6) i właściwości mechanicznych badanych próbek w funkcji temperatury starzenia również potwierdziły, iż nie tylko utlenianie, ale i degradacja makrocząstek, a w konsekwencji pogorszenie właściwości mechanicznych polimeru, zachodzą ze wzrostem temperatury łatwiej w przypadku PP ze względu na obecność w jego łańcuchach podatnych na utlenienie trzeciorzędowych atomów węgla.



Rys. 6. Wpływ temperatury (T) na zmiany ciężaru cząsteczkowego (M_w) podczas starzenia próbek PP (1) i PE (2) (warunki testu starzenia: $D = 30\text{ MJ/m}^2$, $E = 190\text{ W/m}^2$, $\text{RH} = 50\%$)

Fig. 6. Effect of temperature (T) on the changes of molecular weights (M_w) during PP (1) and PE (2) samples ageing (ageing test conditions: $D = 30\text{ MJ/m}^2$, $E = 190\text{ W/m}^2$, $\text{RH} = 50\%$)

Wilgotność stanowi kolejny czynnik oddziaływania środowiska na użytkowane w nim materiały polimerowe. W niniejszej pracy analizując wpływ wilgoci na proces starzenia poliolefin stosowaliśmy bardzo różny poziom wilgotności w komorze badawczej (30–90%), zachowując zgodnie z normą [12] stały okres zwilżania

próbek. Okazało się, że wpływ tego czynnika na zmiany zachodzące w próbkach był znacznie mniejszy od wpływu wcześniej omawianych parametrów, co wynika z hydrofobowego charakteru PE i PP.

PODSUMOWANIE

Z przedstawionych tu danych doświadczalnych wynika, że oddziaływanie promieniowania UV oraz ciepła na PE i PP powoduje wyraźne pogorszenie ich właściwości mechanicznych, postępujące z czasem ekspozycji. Jest to spowodowane przede wszystkim zmianami budowy chemicznej makrocząstek, czego efektem jest ich degradacja, a w konsekwencji pogorszenie właściwości mechanicznych polimeru. Nie tylko natężenie promieniowania, lecz również temperatura otoczenia wywierają znaczny wpływ na postęp procesu starzenia poliolefin, a obydwa te parametry znacznie intensywniej oddziałują na tworzywo niż wilgotność atmosfery. Ponadto, niezależnie od natężenia promieniowania, istotny i różny wpływ na postęp zmian zachodzących w starzonym polimerze wywiera czas starzenia, dlatego więc operowanie dawką promieniowania, jako parametrem wiążącym rozmaite czynniki powodujące starzenie, jest możliwe jedynie w przypadku badań porównawczych. Wynika z tego również, że stosowanie przyspieszonych testów starzenia na drodze intensyfikacji natężenia promieniowania w warunkach laboratoryjnych (ksenotest) i wnioskowanie na tej podstawie o okresie odporności badanych materiałów w naturalnych warunkach może być zawodne. Aby więc w sposób wiarygodny ocenić odporność danego tworzywa na warunki atmosferyczne należy określić współczynnik skrócenia czasu testu starzenia laboratoryjnego, który zależy zapewne od rodzaju i intensywności warunków naturalnych, rodzaju i intensywności warunków testu laboratoryjnego oraz od rodzaju materiału poddawanego procesowi starzenia. Wynika stąd, iż główny element właściwego i rzetelnego przeprowadzenia symulacji procesu starzenia natu-

ralnego stanowi znajomość warunków klimatycznych w danym środowisku oraz analiza porównawcza przebiegu procesu starzenia wytypowanych polimerów w warunkach naturalnych tego środowiska i w zróżnicowanych warunkach testu laboratoryjnego. Dopiero to może w konsekwencji pozwolić na wyznaczenia współczynnika skrócenia czasu tego testu w celu oceny odporności zbliżonych materiałowo próbek w danych warunkach.

LITERATURA

1. Kaczmarek H.: *Polimery* 1997, 42, 524.
2. Wojtala A.: *Polimery* 2001, 46, 120.
3. ATLAS Weathering Testing Guidebook 2001, str. 120.
4. Czaja K., Sobków D.: w *Materiałach Konferencyjnych „Innowacyjność i transfer technologii”*, Politechnika Opolska 2001.
5. Kozłowski M.: w pracy zbiorowej „Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych”, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej 1998.
6. Tidjani A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 64, 2497.
7. Kaczmarek H.: „Efekty przyspieszania fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje małej wielkocząsteczkowe”, Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń 1998, str. 20.
8. Hussein A., Shivendra K., Karbasheski E., Williams M. C.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, 68, 381.
9. Yu Y. J.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem* 1997, 37, 3309.
10. PN-85/C-89037.
11. PN-81/C-89092.
12. *Norma ISO 4892-2: 1997 (E)*.
13. Tidjani A., Arnaud R., Dasilva A.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 47, 212.
14. Rabello M. S., White J. R.: *J. Polym. Deg. Stab.* 1997, 56, 55.

Otrzymano 16 VII 2002 r.
Wersja skorygowana 3 III 2003 r.