

ANNA BOROWSKA¹⁾, TOMASZ STERZYŃSKI²⁾, MONIKA POKORA³⁾

Oznaczanie migracji metali z nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) poddanego przyspieszonemu starzeniu

Streszczenie — Na podstawie nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) (PVC-U) z dodatkiem pigmentów, układów stabilizujących oraz napelnacza sporządzono 14 mieszanin, następnie poddano je przyspieszonemu starzeniu w komorze w wyniku naświetlania promieniami UV. Metodą emisyjnej spektroskopii atomowej (ICP) oznaczano migrację metali: Fe, Pb, Ca, Mn, Mg, Al, Zn, Ti, Si i Zr z wierzchniej warstwy próbki do roztworu modelowego. Różnice w wyznaczonej wartości migracji materiału wejściowego i starzonego przyjęto za stopień zdegradowania PVC-U. Dodatkowo badano stabilność termiczną próbek przed i po naświetlaniu promieniami UV, poddano także wizualnej ocenie ich przekroje poprzeczne.

Słowa kluczowe: nieplastyfikowany poli(chlorek winylu), przyspieszone starzenie, migracja metali, stabilność termiczna, stopień degradacji.

DETERMINATION OF METALS' MIGRATION FROM UNPLASTIFIED POLY(VINYL CHLORIDE) EXPOSED TO ACCELERATED AGEING

Summary — 14 blends of unplasticized poly(vinyl chloride) (PVC-U) containing pigments, stabilizing systems and fillers were prepared (Table 1, 2) and then exposed to accelerated ageing by UV radiation in a chamber. The migration of metals: Fe, Pb, Ca, Mn, Mg, Al, Zn, Ti, Si and Zr from the sample surface layer to model liquid was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP). The difference between the migration value of initial material and of aged one was treated as a measure of PVC-U degradation degree (Fig. 1—4). Additionally the thermal stability of the samples before and after UV irradiation was studied (Fig. 6). The cross-section of samples (Fig. 5) were visually evaluated.

Key words: unplasticized poly(vinyl chloride), accelerated ageing, metals' migration, thermal stability, degradation degree.

Wyroby z poli(chlorku winylu) (PVC) są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu, przy czym PVC modyfikuje się i przetwarza z myślą o dalszym jego wykorzystaniu, m.in. na opakowania (kontakt z żywnością), profile dla budownictwa (duża wytrzymałość mechaniczna oraz odporność na zewnętrzne warunki atmosferyczne), produkty medyczne, wykładziny (duża zawartość zmiękczaczy), itp. [1]. Przetwarzanie poli(chlorku winylu) zarówno plastyfikowanego — PVC-P, jak i nieplastyfikowanego — PVC-U będącego przedmiotem naszych badań, nie jest możliwe bez użycia układów stabilizujących. Podstawowe stabilizatory termiczne — sole metali oraz związki metaloorganiczne — są uzupełniane kostabilizatorami — związkami organicznymi — zapewniającymi dodatkowy synergizm [2, 3]. Do stosowanych stabilizatorów zalicza się związki

ołowiu(II), kadmu oraz cynoorganiczne a także układy wapniowo-cynkowe i barowo-cynkowe [3]. W celu uzyskania optymalnej stabilizacji PVC bada się wpływ dodatku różnego typu związków oraz mechanizm ich działania [4—6].

Pomimo nowoczesnych rozwiązań wykorzystywanych w przetwórstwie PVC, wyroby z tego materiału narażone na warunki atmosferyczne ulegają degradacji, której, w obecnym stanie wiedzy, nie da się całkowicie wyeliminować. Widocznym skutkiem niepożądanego degradacji jest pogorszenie właściwości mechanicznych [7] oraz jakości estetycznej wyrobów w wyniku powstawania przebarwień [8—11]. W warunkach laboratoryjnych zjawiska te bada się stosując metody przyspieszonego starzenia w komorach typu Xenotest lub Suntest [7—11]. Mechanizm i stopień degradacji PVC dość dobrze poznano głównie dzięki metodom spektroskopowym [12—18]. W literaturze spotyka się również dane dotyczące migracji z polimeru metali (Pb, Cu, Br, Co, Ba, Cd, Zn, Ca) [3, 19—22] oraz związków chemicznych będących pozostałością po procesach polimeryzacji. Przykładem takich migrujących resztek może być nieprzereagowany tereftalan dimetylowy lub izoftalan dimetylowy — stosowane powszechnie w produkcji opakowań z

¹⁾ Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, e-mail: anna.borowska@poczta.onet.pl

²⁾ Politechnika Poznańska, Wydział Budowy Maszyn i Zarządzania, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, e-mail: tomasz.sterzynski@put.poznan.pl

³⁾ Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań, e-mail: pokora@claio.poznan.pl

PET [23], hydrochinon — inhibitor polimeryzacji [24] bądź ϵ -kapolaktam [25]. Wspomniane publikacje dotyczą głównie oceny szkodliwości uwalniających się z produktu związków dla środowiska lub bezpośrednio zdrowia i życia ludzi. Rozważania te często odnoszą się do migracji ołowiu z rur PVC do wody [3] lub migracji związków z opakowań do żywności [20, 23, 24].

Wielu badaczy zajmuje się analizą ziarna [26] oraz stopniem żelowania PVC — parametrów od których ściśle zależą właściwości wyrobu [27]. Szczegółowy opis przebiegu żelowania obszernie omówiono w pozycjach [28—32].

W najnowszych publikacjach zajmujących się poli(chlorkiem winylu) można znaleźć również, powiązane z tematyką poniższego artykułu, badania nad wpływem promieniowania UV na właściwości wyrobu (por. np. [33]).

W przedstawionej tu pracy oznaczano migrację metali do roztworu (płynu modelowego) za pomocą metody emisyjnej spektrometrii atomowej ICP (*Inductively Coupled Plasma*). Metoda ICP — plazmy indukcyjnie sprzężonej jest techniką wykorzystującą wysokotemperaturowe wyładowanie wzbudzone cewką indukcyjną. Wysoka temperatura wpływa na zwiększenie efektywności procesów wzbudzenia i jonizacji oraz ogranicza możliwość występowania interferencji chemicznych. Granice wykrywalności w ICP pozwalają na oznaczenie śladowych ilości pierwiastka [34].

Przedmiotem badań była ocena migracji metali: Fe, Ca, Pb, Mn, Mg, Al, Zn, Ti, Si i Zr z PVC-U — materiału wejściowego oraz z materiału poddanego degradacji metodą przyspieszonego starzenia w komorze Suntest CPS+. Celem pracy było oznaczenie stopnia degradacji PVC-U, zawierającego dwa typy układów stabilizujących: związki ołowiu(II) lub układ wapniowo-cynkowy oraz dwa rodzaje pigmentów ditlenek tytanu(IV) (biel tytanowa) bądź mieszaninę tlenków żelaza(II) i (III).

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Na podstawie nieplastyfikowanego poli(chlorku winylu) PVC-S 67 HBD prod. Anwil Włocławek z dodatkiem pigmentów nieorganicznych, układów stabilizujących oraz napełniacza sporządzono 14 mieszanin o składach podanych w tabeli 1.

Rodzaj i zawartość związków chemicznych występujących w składnikach wyjściowych mieszanin z PVC przedstawia tabela 2.

Przygotowanie próbek do badań

Mieszaniny przygotowywano w mieszalniku laboratoryjnym zbudowanym i działającym analogicznie jak mieszalniki przemysłowe. Składniki (minimalny wsad o masie całkowitej 10 kg) wsypywano do górnej komory

T a b e l a 1. Symbole próbek i składy mieszanin z PVC-U (% mas.)

T a b l e 1. Samples symbols and PVC-U blends compositions (wt. %)

Symbol próbki	Składnik					
	PVC-S 67 HBD	kreda okuldowana	pigment		stabilizacja (<i>one-pack</i>)	
			biel tytanowa „B”	mieszanina 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

mieszalnika laboratoryjnego poj. 27 l, zaopatrzonej w mieszadło czterościgłowe i mieszano je w procesie egzotermicznym do chwili uzyskania temperatury 112 °C. Następnie zawartość przesypano automatycznie do zimnego, chłodzonego płaszczem wodnym, mieszalnika poj. 47 l, zaopatrzonego w mieszadło śmigłowe, gdzie następowało chłodzenie mieszaniny do temp. 35 °C. Po schłodzeniu otwierano zasuwę mieszalnika i wysypywano zawartość. Średni czas całkowitego mieszanienia układów z bielą tytanową wynosił 25 min (mieszalnik ciepły 11 min, mieszalnik zimny 14 min) a mieszanin z tlenkami żelaza(II) i (III) — 24 min (mieszalnik ciepły 10 min, mieszalnik zimny 14 min).

Sporządzone mieszaniny poddawano żelowaniu przy użyciu walcarki typu Buzuluk; średnica walców 200 mm, długość części roboczej 380 mm, temperatura na powierzchni walców 175 °C, frykcja 24 obr./min:25 obr./min (1:1,04), szczelina między walcami 1 mm, jednorazowy wsad 250 g. PVC-U żelowano na walcach do uzyskania, ocenianej wizualnie, homogenicznej wstęgi (tzw. „skóry”). We wstępnym procesie walcowania (mającym na celu wyznaczenie parametrów procesu) prowadzonym przez 15 min nie zaobserwowano destrukcji tworzywa tj. zmian koloru na ciemniejszy (żółtobrązowy).

Czas przebywania PVC-U na walcach do chwili ujednorodnienia mieszaniny, dobrany optymalnie dla wszystkich mieszanin był jednakowy i wynosił 10 min, co pozwoliło na ocenę wpływu różnego składu mieszanin na migrację pierwiastków. Czas ten ustalono uwzględniając duży zakres stabilności cieplnej PVC-U [35].

Tabela 2. Związki chemiczne występujące w składnikach wyjściowych mieszanin z PVC (wg danych producentów)
Table 2. Chemical compounds present in the components of initial PVC-U blends (according to producers' data)

Rodzaj związku chemicznego	Występowanie											
	układ stabilizujący							pigment		napełniacz	oznaczony metal	
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	biel tytanowa „B”	mieszana tlenków żelaza „K”			
Tlenek ołowiu(II) („Glejta ołowiana”)	+											Pb
Distearynian ołowiu(II)		+	+									Pb
Dihydroksyfosforan(V) ołowiu(II)		+	+									Pb
Bisfenol A — żywica winyloestrowa		+										—
Woski parafinowe oraz węglowodorowe		+	+								+	—
Wodorotlenek wapnia				+							+	Ca
Acetyloacetonian wapnia				+		+	+					Ca
Acetyloacetonian cynku					+	+						Zn
Propionian oktadecylo-3-(3,5-di-tetrabutyl-4-hydroksyfenylu)						+	+					—
Tlenek magnezu								+				Mg
Wodorotlenek magnezu											+	Mg
Węglan magnezu											+	Mg
Ditlenek tytanu(IV) (biel tytanowa)									+			Ti
Związki aluminium									+			Al
Związki krzemu									+			Si
Związki manganu									+			Mn
Związki polisiloksanowe									+			Si
Tlenki żelaza(II) i (III)										+	+	Fe

Przyspieszone starzenie próbek PVC prowadzono wg CIE TE 20 1972 i BN-77/6701-04 w komorze starzeniowej Suntest CPS+ firmy Atlas Material Testing Technology wyposażonej w lampę ksenonową, wkładkę kwarcową z pokryciem odbijającym promieniowanie IR oraz filtr UV. Temperatura w komorze roboczej wynosiła 35 °C, natężenie światła 550 W/m², czas naświetlania dobrany zgodnie z obowiązującymi normami i odpowiadający pięcioletniemu użytkowaniu wyrobu PVC-U w zewnętrznych warunkach atmosferycznych naszej strefy klimatycznej wynosił 1920 h [36, 37].

Metody badań

— Zdjęcia przekroju poprzecznego próbki PVC-U przed oraz po naświetlaniu promieniami UV w komorze przyspieszonego starzenia wykonano przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse POL.

— Ocenę stabilności termicznej materiału PVC-U wyjściowego oraz zdegradowanego po 1920 h naświetlania realizowano w wannie olejowej z termostatem Landa. Próbki w postaci 6 pasków 1 × 10 mm umieszczano w probówkach o średnicy wewnętrznej 3 mm zamocowanych w statywie i zanurzonych do 5 cm wysokości w oleju silikonowym nagrzanym do temp. 200 °C. Metodą „czerwieni Konga” wg PN-91/C-89291/14 wyznaczano stabilność termiczną, której miarą był czas upływający do chwili pierwszej zmiany zabarwienia (na kolor nie-

bieski) paska lakmusowego, umieszczonego u wlotu probówki.

— Analizę ilościową migracji metali z PCV-U zarówno materiału wyjściowego, jak i zdegradowanego przeprowadzono stosując aparat ICP firmy Jobin Yvon JY22 w Instytucie Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu CLAiO. Aparat był wzorcowany w przypadku każdego z oznaczanych metali odrębnym wzorcem o stężeniu wyjściowym 1000 ppm. Każdą z próbek w postaci dwóch odcinków (0,1 × 0,4 dm) o łącznej powierzchni 0,08 dm², umieszczano w kolbie, w 50 ml płynu modelowego (woda dejonizowana Arium) powierzchnią naświetlaną promieniami UV skierowaną ku górze. Kolby wkładano do łaźni wodnej o temperaturze wody 40 °C i pozostawiano na 240 h. Potrzebne do oznaczenia migracji metali parametry dobierano na podstawie [19].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Analiza migracji metali

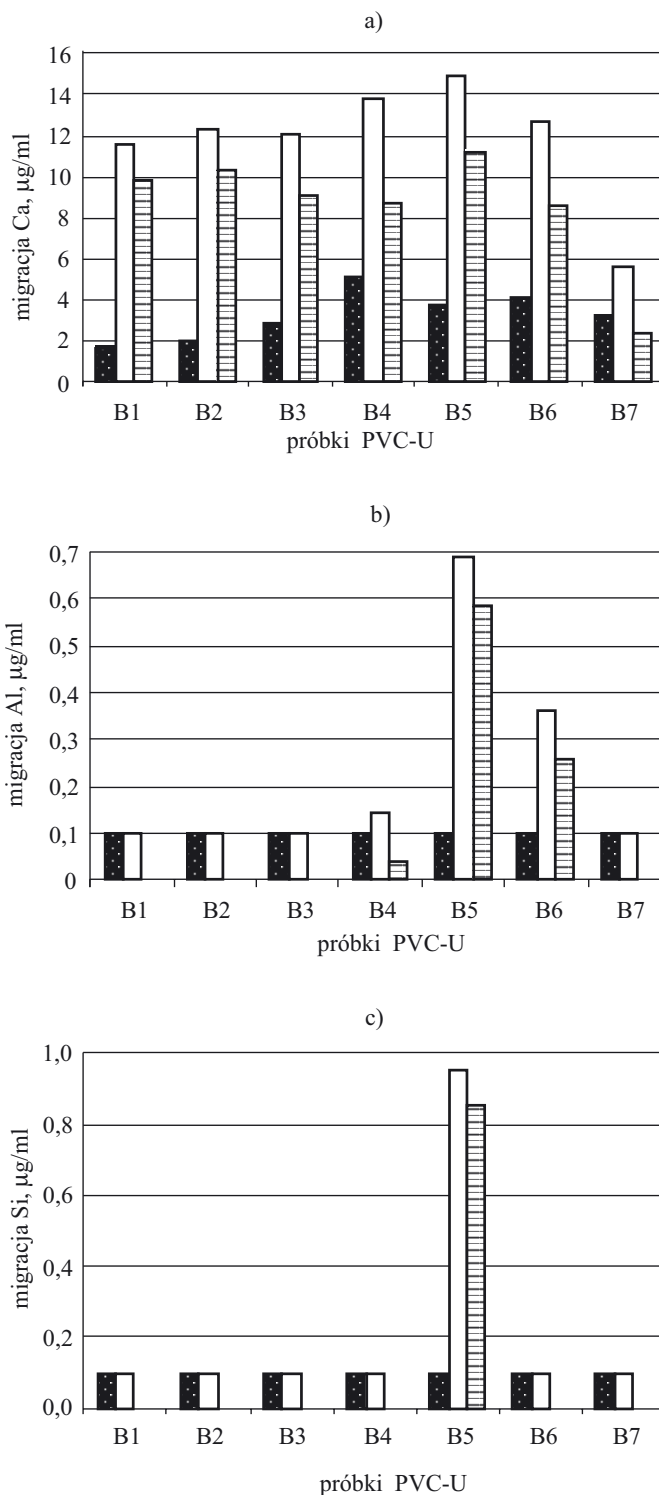
Stosując metodę ICP oznaczano metale, na obecność których wskazywały informacje zawarte w kartach technicznych składników mieszanin (por. tabela 2). W wyniku naświetlania próbek PVC promieniami UV następowała degradacja łańcuchów polimeru, rozkład układów stabilizujących, pigmentów oraz związków modyfikujących. Obecność wskazanych metali w roztworze

modelowym jest wynikiem migracji produktów tego rozkładu ze zdegradowanej warstwy tworzywa na powierzchnię materiału PVC-U, a stamtąd w wyniku działania podwyższonej temperatury, do płynu modelowego.

Rysunki 1—4 przedstawiają wartości migracji metali z materiału próbki do roztworu modelowego. Wartości na wykresach równe $0,1 \mu\text{g/ml}$ (Al, Fe, Pb, Si, Mn, Ti, Zr) oraz $1 \mu\text{g}$ (Zn) oznaczają, że rzeczywista zawartość jest mniejsza niż określone minimum zastosowanego wzorca (co wynika ze specyfikacji aparatu Jobin). Aparat spektroskopowy w metodzie ICP dla każdego pierwiastka wzorcuje się odrębnym wzorcem o stężeniu wyjściowym 1000 ppm . Pomiar polega na przygotowaniu czteropunktowej krzywej wzorcowej obejmującej stężenia $0,1, 1, 10$ i 100 ppm , a następnie wyznaczeniu względem niej zawartości badanego pierwiastka. Różnice między wartościami migracji określonej przed i po starzeniu przyjęto jako miarę stopnia degradacji próbek.

Na rysunku 1a są widoczne znaczne różnice pomiędzy wartością migracji Ca z materiału wejściowego i z poddanego przyspieszonemu starzeniu. Wapń uwalnia się z napełniacza kredowego będącego składnikiem wszystkich próbek oraz z układów stabilizujących wapniowo-cynkowych (S4, S5, S6, S7, por. tabela 2). Migracja Ca po naświetleniu materiału PVC-U wzrosła, na ogół o ok. $8,6 \mu\text{g/ml}$. Największą miarę stopnia degradacji wykazuje mieszanina PVC-U z układem S5 ($11,3 \mu\text{g/ml}$), najmniejszą zaś S7 ($2,4 \mu\text{g/ml}$). W materiale PVC-U oznaczonym symbolem B7 tlenek magnezu prawdopodobnie działa synergicznie z układem stabilizującym S7 blokując uwalnianie się Ca z próbki poddanej przyspieszonemu starzeniu. W przypadku PVC-U stabilizowanego układem wapniowo-cynkowym duża migracja wapnia przypuszczalnie wynika z pochodzenia Ca z dwóch źródeł, mianowicie z napełniacza (kredy okłudowanej) oraz z wapniowo-cynkowych układów stabilizujących. Stabilizator S5 prawdopodobnie również zawiera w swoim składzie, niezadeklarowany w karcie substancji wydanej przez producenta, związek chemiczny z udziałem wapnia; wykazuje on bowiem migrację na takim samym poziomie jak pozostałe materiały. Nie dostrzeżono natomiast istotnych różnic w mierze stopnia degradacji między PVC-U stabilizowanym związkami ołowiu(II) (próbki B1—B3), a PVC-U stabilizowanym układem wapniowo-cynkowym (próbki B4—B7).

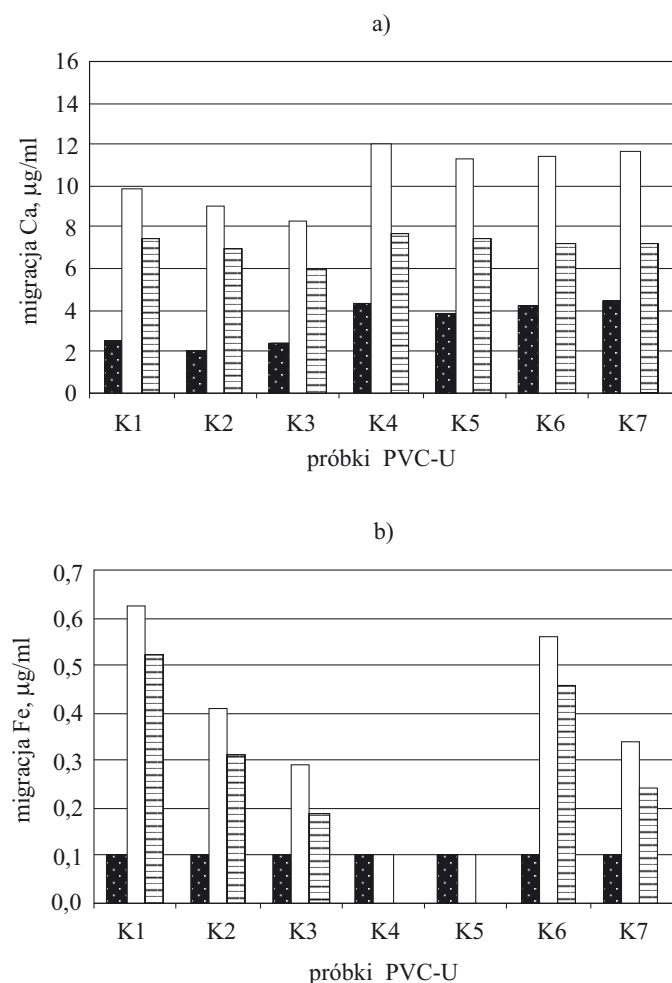
Rysunek 1b ilustruje migrację glinu z PVC-U zawierającego ditlenek tytanu(IV) i jeden z dwóch typów układów stabilizujących. Al w materiale wejściowym pochodzi jedynie z pigmentu modyfikowanego związkami glinu, dlatego też ślady obecności tego metalu pojawiają się w wynikach analizy każdej z próbek B1—B7. Tylko materiał PVC-U stabilizowany układem wapniowo-cynkowym wykazuje migrację Al na poziomie oznaczalnym. Największa migracja dotyczy próbek B5 ($0,59 \mu\text{g/ml}$) i B6 ($0,26 \mu\text{g/ml}$), zaś najmniejsza próbki B4 ($0,04 \mu\text{g/ml}$). Jak widać (por. rys. 1b) stabilizujące



Rys. 1. Analiza jakościowa migracji metali: a) Ca, b) Al, c) Si z PVC-U pigmentowanego bielą tytanową: ■ — PVC-U wejściowe, □ — PVC-U starzone, ▨ — stopień degradacji próbek

Fig. 1. Quality analysis of migration of metals: a) Ca, b) Al, c) Si from the samples of PVC-U colored with titanium dioxide: ■ initial PVC-U, □ aged PVC-U, and ▨ degradation degree

związki ołowiu(II) skutecznie zatrzymują glin w tworzywie polimerowym (próbki B1—B3).



Rys. 2. Analiza jakościowa migracji metali: a) Ca, b) Fe z PVC-U pigmentowanego mieszaniną tlenków żelaza: ■ — PVC-U wejściowe, □ — PVC-U starzone, ▨ — stopień degradacji próbek

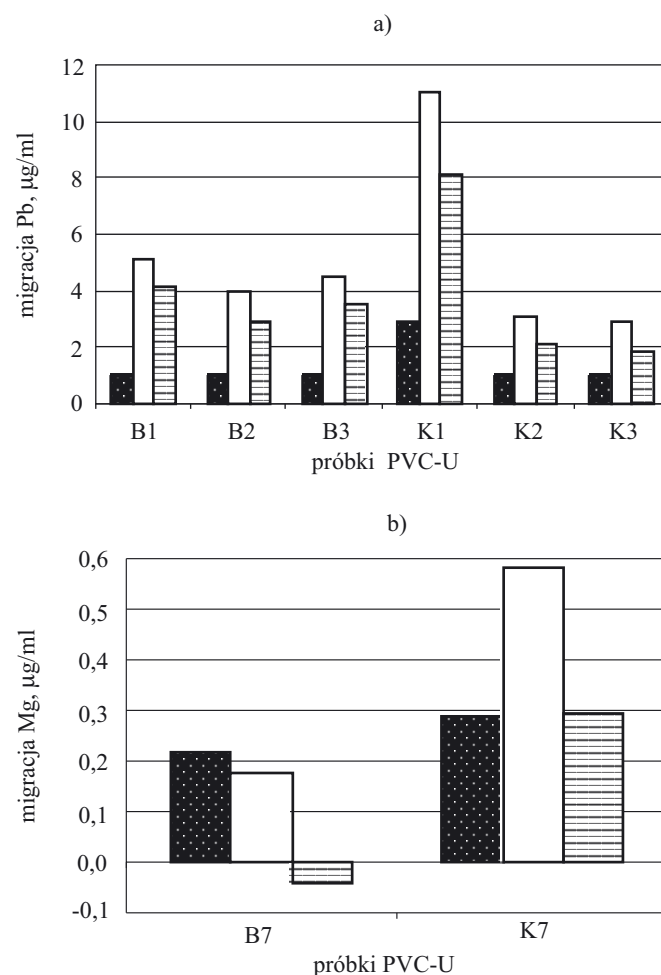
Fig. 2. Quality analysis of migration of metals: a) Ca, b) Fe from the samples of PVC-U colored with iron oxides: ■ initial PVC-U, □ aged PVC-U, and ▨ degradation degree

Krzem znajduje się w materiale wejściowym PVC-U a także w związkach chemicznych używanych do modyfikacji powierzchni ziaren bieli tytanowej. Dużą i istotną wartość migracji wykazuje tylko materiał B5 (rys. 1c). Można przypuszczać, że zawierający acetyloacetonian cynku układ stabilizujący (S5) w próbce oddziałuje ze związkami występującymi w warstwie wierzchniej pigmentu tytanowego przyczyniając się do migracji krzemu z jej powierzchni.

Duże różnice w migracji wapnia z materiału zdegradowanego i wejściowego, czyli wysoki stopień degradacji zauważono także w przypadku PVC-U zarówno z udziałem bieli tytanowej, jak i mieszaniny tlenków żelaza(II) i (III) (rys. 2a), przy czym stopień degradacji materiału z bielą tytanową jest większy. Największą miarę stopnia degradacji wykazują próbki B5 i B2 oraz K4 (zawierająca tlenki żelaza i układ stabilizujący wapniowo-cynkowy), najmniejszą natomiast próbki B7 i K3 (zawie-

rajająca mieszaninę tlenków żelaza i stabilizujące związki ołowiu).

Miara stopnia degradacji oceniana na podstawie migracji żelaza w przypadku wszystkich próbek PVC-U z udziałem związków ołowiu(II) (próbki K1—K3, rys. 2b) jest wyraźna, przy czym największa wynosi 0,53 µg/ml (K1), a najmniejsza 0,19 µg/ml (K3). Migrację Fe w obecności układu stabilizującego wapniowo-cynkowego można zauważyć tylko w odniesieniu do K6 (0,46 µg/ml) i K7 (0,24 µg/ml). W pozostałych próbkach PVC-U z układem stabilizującym wapniowo-cynkowym zawierających w swoim składzie: acetyloacetonian wapnia (S4) lub acetyloacetonian cynku (S5) najprawdopodobniej dochodzi do synergizmu stabilizującego działania Ca lub Zn z tlenkami żelaza(II) i (III), ograniczającego migrację Fe. Obecny w układach S6 i S7 propionian oktadecylo-3-(3,5-di-tetrabutyl-4-hydroksyfenylu) zmniejsza ten synergizm i w efekcie obserwujemy



Rys. 3. Analiza jakościowa migracji metali: a) Pb, b) Mg z PVC-U pigmentowanego bielą tytanową (B1—B7) lub mieszaniną tlenków żelaza (K1—K7): ■ — PVC-U wejściowe, □ — PVC-U starzone, ▨ — stopień degradacji próbek

Fig. 3. Quality analysis of migration of metals: a) Pb, b) Mg from the samples of PVC-U colored with titanium dioxide (B1—B7) or with iron oxides (K1—K7): ■ initial PVC-U, □ aged PVC-U, and ▨ degradation degree

znaczoną migrację Fe z próbek K6 i K7 do płynu modelowego.

Migracja ołowiu dotyczy tylko próbek PVC-U zawierających stabilizujące związki ołowiu(II) S1—S3 (rys. 3a). Miara stopnia degradacji materiału próbek z udziałem bieli tytanowej (B1—B3) ma w tym przypadku wartości zbliżone. Zdecydowanie największą migrację (8,1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) wykazuje próbka PVC-U z mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) (K1). Układ stabilizujący w materiale K1 ulega znacznej degradacji w toku starzenia a skutkiem tego jest migracja Pb z tworzywa polimerowego do płynu modelowego. Trwałości materiału PVC-U nie sprzyja brak modyfikatorów w tym układzie stabilizującym. Stwierdzenie to potwierdza oznaczenie migracji Fe (rys. 2b) oraz Ca (rys. 2a). Zatem stabilizacja związkami ołowiu(II) próbek PVC-U zawierającego mieszaninę tlenków żelaza(II) i (III) nie jest efektywna.

W przypadku próbek PVC-U stabilizowanych układami S2 lub S3 migracja Pb (jako stopień degradacji) jest znacznie mniejsza, podobnie jak z materiału z bielą tytanową. Oznacza to, że związki modyfikujące w tych układach stabilizujących blokują degradację i migrację Pb z tworzywa. Niewielka wartość migracji Pb z próbek B2 i K2 wynika prawdopodobnie z obecności w układzie stabilizującym S2 bisfenolu A, który może blokować degradację pozostałych związków będących składnikami układu [distearynianu ołowiu oraz dihydroksyfosforanu(V) ołowiu(II)] (tabela 1).

Migracja Mg dotyczy tylko materiału PVC-U zawierającego układ stabilizujący S7 (rys. 3b). O ile w próbce wejściowej K7 magnez jest dobrze związany, to migracja Mg z materiału zdegradowanego osiąga bardzo dużą wartość (0,58 $\mu\text{g}/\text{ml}$), znacznie większą niż z materiału B7 (0,18 $\mu\text{g}/\text{ml}$). Tlenek magnezu jest związkiem stabilnym termicznie, jednak wrażliwym na promieniowanie UV. W przypadku próbki B7 obserwujemy zjawisko mniejszej migracji Mg z tworzywa zdegradowanego niż z wejściowego. Można przypuszczać, że magnez w wyż-

szym stopniu oddziałuje ze związkami występującymi w bieli tytanowej, w znacznie niższym natomiast z tlenkami żelaza. Zjawisko synergizmu występujące w układzie z S7 potwierdza też najmniejsza wartość migracji Ca z próbki B7 (por. rys. 1a).

Migracja Mn, Ti i Zn oznaczona jest szacunkowo i nie zmienia się po procesie starzenia próbek PVC-U (rys. 4). Oznaczany Ti może występować na różnych stopniach utlenienia, gdyż w obecności soli ołowiu i wody, podczas ekspozycji świetlnej UV zachodzą reakcje redoks.

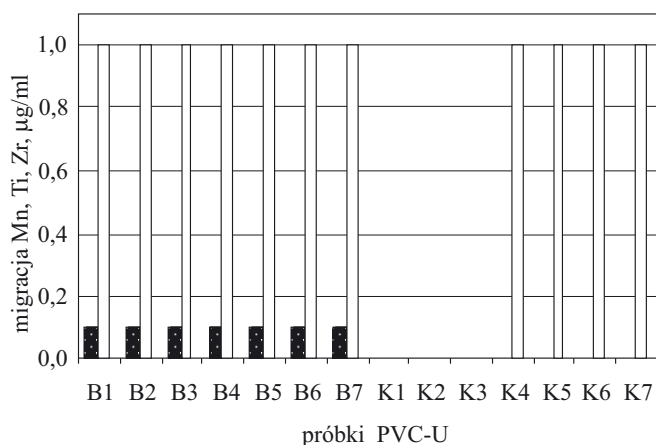
Migrację Zn oceniono szacunkowo na poziomie <1,0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ i nie przedstawiono na żadnym z wykresów. Zn nie migruje z próbek K1—K3 (w odróżnieniu od pozostałych metali), układ stabilizujący związkami ołowiu(II) w połączeniu z mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) wiąże go bowiem nieodwracalnie w tworzywie polimerowym.

Ocena degradacji materiału PVC-U

Efekt degradacji próbek PVC-U poddanych przyspieszonemu starzeniu będący przedmiotem przedstawionych badań był również tematem naszych wcześniejszych publikacji [7, 10, 18]. Metodą FT-IR wykazano, że w materiale PVC-U naświetlanym promieniami UV zachodzą wyraźne zmiany strukturalne [18]. Oznaczenia kolorymetryczne potwierdzają zjawisko degradacji przejawiające się przebarwieniem próbek [10]. Zmiany koloru materiału świadczą o tym, że najwyższy stopień migracji dotyczy żelaza (co wykazały badania ICP). Próbka K1 pigmentowana mieszaniną tlenków żelaza(II) i (III) zawierająca układ stabilizujący S1 wykazywała najintensywniejsze przebarwienia wśród próbek brązowych [10].

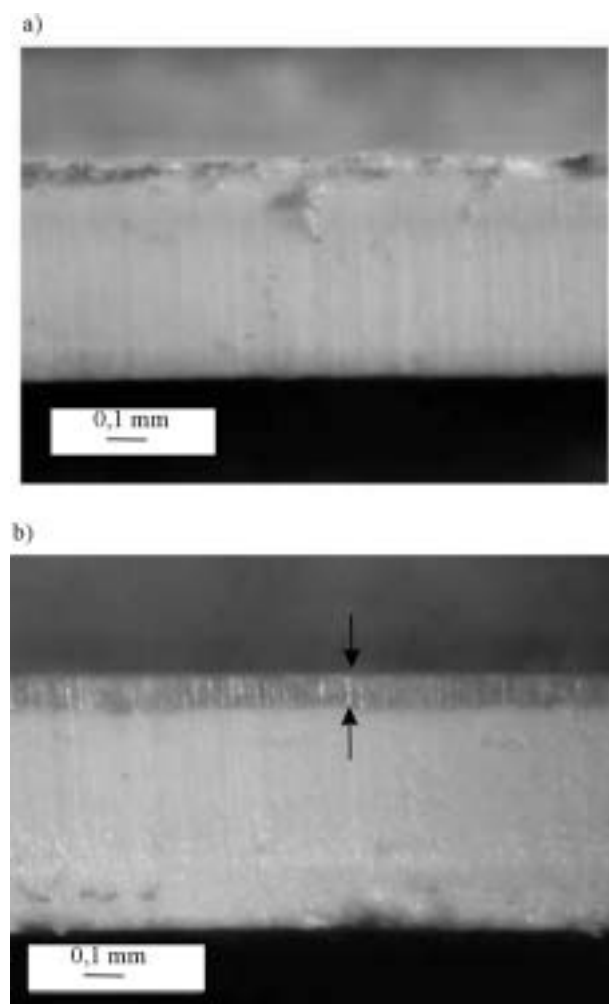
Należy przypuszczać, że na migrację metali z PVC-U wpływa stopień homogenizacji materiału. Parametry żelowania na walcach dobrano tak by uzyskać optymalną jednorodność próbek [35] sprawdzaną na drodze pomiaru twardości [7]. Wyniki pomiaru wzdłuż i w poprzek próbki, w odstępach co 1 mm w odniesieniu do poszczególnych materiałów były takie same, a to potwierdza ich jednorodność. Przykład obrazu przekroju poprzecznego próbki PVC-U B7 ilustrującego jednorodność tworzywa polimerowego przedstawia rys. 5. Na zdjęciu poddanego starzeniu PVC-U (rys. 5b) jest wyraźnie widoczna wierzchnia warstwa zdegradowana po naświetlaniu UV.

Metodą „czerwieni Konga” oznaczono stabilność termiczną PVC-U zarówno wejściowego, jak i degradowanego w komorze przyspieszonego starzenia. Na rysunku 6 widać wyraźne różnice pomiędzy wartościami stabilności termicznej badanych próbek. Największą stabilnością termiczną charakteryzuje się materiał wejściowy K2, najmniejszą zaś B5. Stabilność termiczna próbek starzonych jest niewielka i zawiera się w przedziale 1,0—5,5 min, przy czym materiał PVC-U z udziałem mieszaniny tlenków żelaza jest nieznacznie bardziej stabilny od po-



Rys. 4. Analiza migracji metali: ■ — Mn, Ti, Zr oraz □ — Zn z wejściowego i starzonego PVC-U

Fig. 4. Analysis of migration of metals: ■ — Mn, Ti, Zr and □ — Zn from initial and aged samples of PVC-U



Rys. 5. Przekrój poprzeczny próbki PVC-U (B7): a) przed naświetlaniem, b) po naświetlaniu promieniami UV; strzałkami oznaczono widoczną zdegradowaną wierzchnią warstwę
Fig. 5. Cross-sections of PVC-U (B7) sample: a) before UV irradiation, b) after it; arrows show degraded upper layer

zostałych. Tak duży spadek wartości stabilności termicznej po degradacji najprawdopodobniej świadczy o tym, że obecne w materiale układy stabilizujące uległy rozpadowi, a ponadto uwolniony w wyniku degradacji PVC chlorowodór szybko zabarwia papierek lakmusowy.

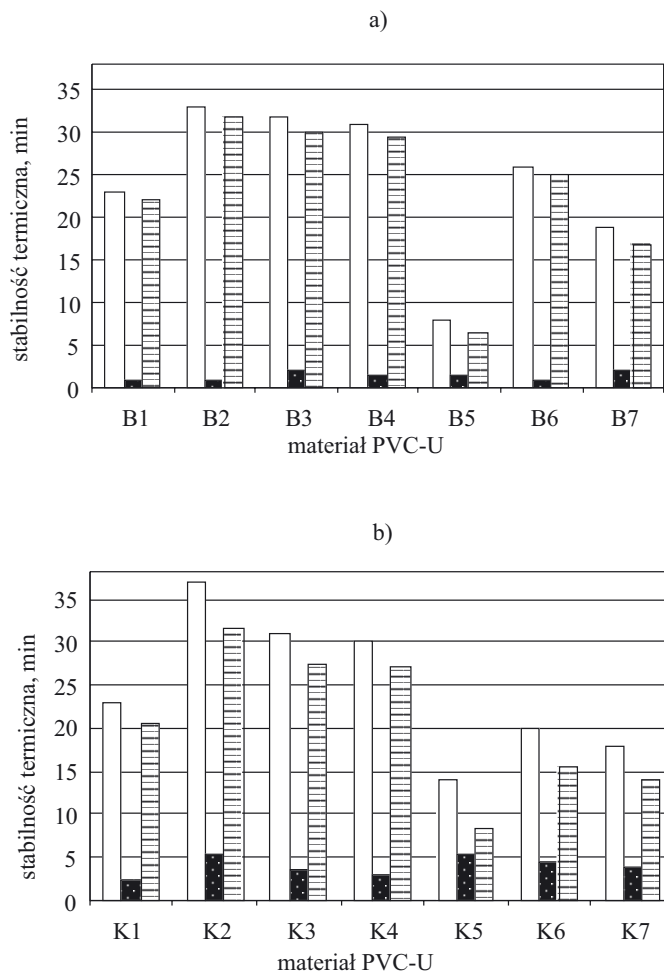
Porównując przedstawione wyniki badań stabilności termicznej i migracji metali stwierdzono brak bezpośredniej zależności między nimi. Jedynie w przypadku mieszaniny PVC z układem stabilizującym S5 (próbki B5 i K5) zaobserwowano mniejsze wartości stabilności termicznej a jednocześnie najwyższy stopień migracji wapnia oraz glinu i krzemu z próbki B5.

Efekt degradacji próbek PVC-U oceniano również wizualnie stosując metodę sorpcyjną, będzie to jednak przedmiotem kolejnego artykułu [36].

PODSUMOWANIE

Różnice migracji metali ze zdegradowanych próbek PVC-U zawierających różny typ układów stabilizujących

oraz rozmaite pigmenty dowodzą, że występuje w nich zjawisko synergizmu działania związków chemicznych pochodzących z różnych składników wejściowej mieszaniny [37].



Rys. 6. Stabilność termiczna PVC-U pigmentowanego bielą tytanową (B1—B7) lub mieszaniną tlenków żelaza (K1—K7): □ — PVC-U wejściowy, ■ — PVC-U starzony, ▨ — stopień degradacji wyrażony jako różnica oznaczanych wartości przed i po starzeniu w odniesieniu do poszczególnych próbek
Fig. 6. Thermal stability of PVC-U samples colored with titanium dioxide (B1—B7) or with iron oxides (K1—K7): □ — initial PVC-U, ■ — aged PVC-U, and ▨ — degradation degree (expressed as a difference of the values before and after sample ageing)

W ustalaniu składu mieszanin ważny jest zatem wybór układu stabilizującego w zależności od typu pigmentu. Żelazo z pigmentu opartego na tlenkach żelaza(II) i (III) w warunkach braku modyfikacji w układzie stabilizującym wykazuje dużą tendencję do migracji z materiału PVC-U podczas jego degradacji. Efektywny w przypadku PVC-U z udziałem bieli tytanowej jest układ stabilizujący związkami ołowiu(II), natomiast w odniesieniu do materiału zawierającego mieszaninę tlenków żelaza(II) i (III) skuteczniejszym układem stabilizującym jest układ wapniowo-cynkowy.

LITERATURA

1. Braun D.: *Prog. Polym. Sci.* 2002, **27**, 2171.
2. Oblój-Muzaj M.: *Polimery* 1992, **37**, 512.
3. Oblój-Muzaj M.: *Polimery* 1999, **44**, 356.
4. Kaczmarek H., Kowalonek J., Ołdak D.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **79**, 231.
5. Anton-Prinet C., Mur G. i in.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 211.
6. Mohamed N. A., Sabaa M. W. i in.: *Polym. Degrad. Stab.* 2002, **76**, 355.
7. Borowska A., Sterzyński T., Piszczek K.: *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2006, nr 3s, 10.
8. Igel T., Hruszka P.: w „Nowe kierunki modyfikacji i zastosowań tworzyw sztucznych”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań — Rydzyna, kwiecień 2004, mat. konf. str. 6.
9. Urbaniak M., Hruszka P.: w [8], str. 24.
10. Borowska A., Sterzyński T.: „Postęp w przetwórstwie materiałów polimerowych i ich przetwórstwo”, Częstochowa 2006, mat. konf. str. 54.
11. Hruszka P., Kędziora W.: „Badania zmiany barwy kształtek rynny z PVC-U pod wpływem przyspieszonego starzenia”, III. Krajowe Sympozjum Kolorymetryczne, 1998, mat. konf. str. 67.
12. Shashoua Y. R.: *Polym. Degrad. Stab.* 2003, **81**, 29.
13. Balkose D., Gokcel H. I., Goktepe S. E.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 1191.
14. Zhang Wei, Chu Paul K., Ji Junhui, Zhang Yihe, Jiang Zhimin: *Appl. Surf. Sci.* 2006, **252**, 7884.
15. Birer O., Suzer S., Sevil U. A., Guven O.: *J. Mol. Struct.* 1999, **482—483**, 515.
16. Gesenhues U.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **68**, 185.
17. Turoti M., Olayemi J. Y., Adeniyi J. B., Peters O.: *Polym. Degrad. Stab.* 1998, **61**, 297.
18. Borowska A., Sterzyński T.: XII Profesorskie Warsztaty Naukowe, Toruń 2007, mat. konf. str. 39.
19. Kamińska E., Rabiasz B., Wiśniewska A.: *Polimery* 1999, **44**, 288.
20. Kolasa D., Arndt B., Jędras C., Żórawska K.: *Polimery* 1999, **44**, 614.
21. Lakshmi S., Jayakrishnan A.: *Polymer* 1998, **39**, 151.
22. Atek D., Belhaneche-Bensemra N.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 707.
23. Stareczek T., Kamińska G., Ermel J., Kortylewska K.: *Polimery* 1999, **44**, 218.
24. Gajewska T., Kaszuba A.: *Polimery* 1999, **44**, 690.
25. Groman A., Guberska J.: *Polimery* 1999, **44**, 618.
26. Bortel K., Szewczyk P.: *Polimery* 1993, **38**, 578.
27. Zajchowski S., Piszczek K., Tomaszewska J.: *Polimery* 2001, **46**, 232.
28. Tomaszewska J., Sterzyński T., Piszczek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, **103**, 3688.
29. Piszczek K.: *Polimery* 2005, **50**, 765.
30. Tomaszewska J., Piszczek K., Sterzyński T.: *Polimery* 2008, **53**, 678.
31. Skraga J., Wąsicki A., Piszczek K., Zajchowski S., Gruszka R., Tomaszewska J.: *Polimery* 1999, **44**, 138.
32. Piszczek K., Sterzyński T., Łukasiewicz E.: *Polym. Test.* 2003, **22**, 115.
33. Kaczmarek H., Zielińska A., Sionkowski G., Bajer K., Stasiak A., Dzwonkowski J.: *Polimery* 2008, **53**, 60.
34. Szczepaniak W.: „Metody instrumentalne w analizie chemicznej”, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1996.
35. Piszczek K.: *Polimery* 2005, **50**, 441.
36. Borowska A., Sterzyński T., Piszczek K.: „Wizualizacyjna ocena degradacji PVC-U poddanego przyspieszonemu starzeniu” — artykuł w przygotowaniu.
37. Borowska A., Ossowski M., Sterzyński T.: „Materiały polimerowe i ich przetwórstwo”, Częstochowa 2004, mat. konf. str. 366.

Otrzymano 25 XI 2008 r.