GRAŻYNA RYMARZ
Instytut Przemysłu Tworzyw i Farb
Gliwice

# Ochrona polietylenu małej gęstości przed destrukcyjnym działaniem promieniowania ultrafioletowego

Tworzywa sztuczne pod wpływem czynników atmosferycznych ulegają procesom starzeniowym. Najbardziej intensywną destrukcję polimerów powoduje część widma słonecznego o długości fali 290—400 nm, tj. promieniowanie ultrafioletowe. Wynika to z faktu, że największa energia promieniowania odpowiada najkrótszym falom promieniowania słonecznego [1].

Budowa chemiczna każdego polimeru warunkuje jego szczególną wrażliwość na określony zakres długości fal, powodujący destrukcję fotochemiczną. W wypadku polietylenu małej gęstości (PE-LD) ta specyficzna długość fali wynosi 300 nm [2].

Procesy destrukcji fotochemicznej są zbliżone do destrukcji termooksydacyjnej [3, 4]. Pod wpływem promieniowania ultrafioletowego zwiększa się także zawartość grup chromoforowych w polimerze.

Do ochrony polimerów przed promieniowaniem ultrafioletowym stosuje się trzy grupy stabilizatorów, mianowicie [3, 4]: absorbery UV, dezaktywatory energii świetlnej oraz akceptory rodników.

Zaproponowane w literaturze [1, 3] mechanizmy działania poszczególnych rodzajów stabilizatorów świetlnych nie są dotychczas w pełni wyjaśnione; dotyczy to zwłaszcza mechanizmu stabilizacji przy użyciu związków typu akceptorów rodników.

Cel naszej pracy stanowiło dobranie optymalnego składu układu stabilizatorów dla ochrony wyrobów z PE-LD (zwłaszcza w postaci folii rolniczych) przed oddziaływaniem promieniowania UV wobec innych czynników atmosferycznych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— PE-LD — Politen II-003/GO produkcji Zakładów Chemicznych „Blachownia".

— Absorber UV — 2-hydroksy-4-oktoksybenzofenon Chimassorb 81 produkcji firmy „Ciba-Geigy" (Szwajcaria).

— Akceptor rodników — HALS (ang. hindered amine light stabilizer) Chimassorb 944 produkcji firmy „Ciba-Geigy".

### Sposób przygotowania próbek folii do badań

Otrzymywanie folii PE-LD zawierających układy stabilizujące prowadzono homogenizując stabilizatory z PE-LD za pomocą dwuwalcarki laboratoryjnej w ciągu 5—10 min; temperatura walca tylnego wynosiła 80°C, walca przedniego 140°C, frykcja 1:2,5. Mieszaninę po walcowaniu mielono w młynku Rapid 2 w celu otrzymania granulatu, który poddawano wytłaczaniu z rozdmuchiwaniem za pomocą laboratoryjnej wytłaczarki jednoślimakowej firmy „Brabender" w następujących warunkach:

— temperatura poszczególnych stref cylindra: 190, 200 i 210°C;
— temperatura głowicy: 210°C;
— obroty ślimaka: 30 obrotów/min;
— stopień rozdmuchiwania: 1:2,5;
— grubość folii: 0,180 mm.

### Metodyka badań

Otrzymane w powyższy sposób stabilizowane folie PE-LD poddawano przyspieszonemu starzeniu w aparacie Xenotest 450 firmy „Original Hanau" (RFN) w następujących warunkach:

— źródło światła: palnik ksenonowy wraz z kompletem filtrów świetlnych (6 filtrów IR+UV);
— ekspozycja z cyklicznym obrotem nosideł wokół własnej osi (cykl: dzień — noc);
— ekspozycja z cyklicznym nadeszczaniem: 5 minut nadeszczania w ciągu 30-minutowego cyklu;
— wilgotność względna w komorze roboczej: 60%;
— temperatura w komorze roboczej: 30±1,5°C;
— czas ekspozycji: 500, 1000, 1500, 2000 i 3000 h.

Ocena efektywności działania stabilizatorów polegała na porównaniu wydłużenia względnego przy zerwaniu próbek

Tabela 1. WPŁYW RODZAJU UKŁADU STABILIZUJĄCEGO I CZASU STARZENIA NA WSPÓŁCZYNNIKI ZMIANY WYDŁUŻENIA WZGLĘDNEGO (K) PRÓBEK FOLII PE-LD (wartość K przed ekspozycją wynosi w każdym wypadku 100)

| Lp. | Rodzaj i zawartość stabilizatora | Wartość K (%) po czasie ekspozycji (h): | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 500 | 1000 | 1500 | 2000 | 3000 |
| 1 | 0,2% wag. Chimassorbu 81 | 94,9 | 56,9 | 52,2 | 24,1 | nie badano |
| 2 | 0,3% wag. Chimassorbu 81 | 96,3 | 75,6 | 55,2 | 38,3 | nie badano |
| 3 | 0,5% wag. Chimassorbu 81 | 98,1 | 83,5 | 68,0 | 45,0 | nie badano |
| 4 | 0,1% wag. Chimassorbu 944 | 90,6 | 87,0 | nie badano | 83,9 | 62,4 |
| 5 | 0,2% wag. Chimassorbu 944 | 100,0 | 97,0 | nie badano | 97,0 | 70,0 |
| 6 | 0,3% wag. Chimassorbu 944 | 99,3 | 97,0 | nie badano | 99,5 | 73,0 |
| 7 | 0,4% wag. Chimassorbu 944 | 100,0 | 100,0 | nie badano | 96,0 | 88,0 |
| 8 | 0,1% wag. Chimassorbu 944+ 0,05% wag. Chimassorbu 81 | 98,9 | 95,3 | nie badano | 70,2 | 69,0 |
| 9 | 0,2% wag. Chimassorbu 944+ 0,1% wag. Chimassorbu 81 | 99,2 | 93,5 | nie badano | 92,5 | 89,0 |
| 10 | 0,3% wag. Chimassorbu 944+ 0,15% wag. Chimassorbu 81 | 100,0 | 97,0 | nie badano | 93,0 | 92,0 |
| 11 | 0,4% wag. Chimassorbu 944+ 0,2% wag. Chimassorbu 81 | 100,0 | 99,4 | nie badano | 99,4 | 99,6 |
| 12 | Politen II-003/GO (niestabilizowany) | 51,0 | nie badano | nie badano | nie badano | nie badano |

folii poddanych przyspieszonemu starzeniu i kontrolnych (nienaświetlanych) próbek folii.

Wydłużenie względne przy zerwaniu określano wg PN-81/C-89034 w maszynie wytrzymałościowej Instron z szybkością rozciągania 100 mm/min. Wynik oznaczenia stanowiła średnia wartość z badania 5 próbek o wymiarach 15×150 mm i długości odcinka pomiarowego 50 mm.

## WYNIKI BABAŃ I ICH OMÓWIENIE

Destrukcja polimerów spowodowana starzeniem wiąże się ze zmianą różnorodnych właściwości, np. zmianą masy cząsteczkowej, zmianą barwy, spękaniem powierzchni, zmniejszeniem naprężenia zrywającego i wydłużenia względnego przy zerwaniu, zmniejszeniem udarności itd.

Zjawiska te występują na ogół równocześnie, ale nie w tym samym stopniu, dlatego też ważny jest wybór odpowiedniej właściwości charakteryzującej stopień destrukcji polimeru. Taką właściwość w wypadku PE-LD stanowi zmiana wydłużenia względnego przy zerwaniu.

Tabela 1 zawiera wartości współczynników zmiany wydłużenia względnego K w zależności od czasu przyspieszonego starzenia, obliczane wg wzoru:

$$K = (\varepsilon_t/\varepsilon_o)\cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: $\varepsilon_t$ — *wydłużenie względne przy zerwaniu próbek folii po określonym czasie starzenia,* $\varepsilon_o$ — *wydłużenie względne przy zerwaniu próbek kontrolnych (niestrzonych).*

Analiza wyników pozwala na stwierdzenie, że najbardziej skuteczną stabilizację PE-LD (dużą wartość współczynnika K po długim czasie ekspozycji) zapewnia zastosowanie układu stabilizującego złożonego z absorbera UV i akceptora rodników, tj. mieszaniny Chimassorbów 81 i 944 wykazującej efekt synergiczny. Zastosowanie tego układu do stabilizacji PE-LD pozwoli znacznie przedłużyć okres eksploatacji wyrobów polietylenowych narażonych w trakcie użytkowania na działanie warunków atmosferycznych; dotyczy to zwłaszcza folii rolniczych.

## LITERATURA

1. Rånby B., Rabek J. F.: *„Fotodestrukcija, fotookislenije i fotostabilizacija polimerov"*, Izd. „Mir", Moskwa 1978, str. 10, 417—473.
2. Berger K.: *„Naturliche und künstliche Belichtung und Bewitterung von Kunststoffen"*, materiały firmy „Ciba-Geigy" 1983.
3. Carp M., Gugumus F.: *„New developments in light stabilisation of polyethylene — film for greenhouse covers"*, The International Agricultural Plastics Congress, Lisboa, 6—11 października 1980 r.
4. Scott G.: Br. Pol. J. 1984, 16, 271.