

## **Wpływ warunków eksploatacji na wyroby z tworzyw poliolefinowych (w tym polipropylenu)**

Wyroby z tworzyw sztucznych przez cały okres eksploatacji (często wieloletni) powinny zachować swoje właściwości chemiczne, fizyczne, mechaniczne i estetyczne. Podczas użytkowania są one jednak narażone na oddziaływanie światła, tlenu, ciepła i wody i dlatego poznanie procesów destrukcji i możliwości jej zapobiegania jest bardzo ważne dla przetwórców tworzyw sztucznych oraz użytkowników wyrobów.

W wyniku wymienionych powyżej czynników w tworzywach sztucznych zachodzą zmiany starzeniowe na skutek procesu foto- i termooksydacji. Procesy destrukcyjne polimerów mogą przebiegać szybciej w wyniku oddziaływania wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń (pozostałości katalizatorów, zanieczyszczenia niektórymi metalami znajdującymi się w napelniaczach mineralnych, agresywne środowisko w trakcie eksploatacji, itp.). Czynniki atmosferyczne powodują efekty destrukcyjne objawiające się zmianą wyglądu zewnętrznego i właściwości fizyko- mechanicznych wyrobów wykonanych z tworzyw sztucznych.

Degradacja polimerów może być spowodowana wieloma czynnikami i przebiegać według jednego lub wielu mechanizmów.

W większości przypadków są to procesy polegające na przyłączeniu tlenu rodnikowego (rodniki tworzą się na skutek działania promieniowania UV i/lub podwyższonej temperatury) do łańcucha polimeru i skracaniu łańcucha polimeru, co w końcowym efekcie prowadzi do stopniowego zmniejszania ciężaru cząsteczkowego polimeru.

W zależności od czynnika inicjującego procesy starzeniowe polimerów rozróżnia się dwa typy procesu utleniania polimerów:

1. Procesy termodestrukcyjne,
2. Procesy fotodestrukcyjne

### **Termodestrukcja**

W podwyższonej temperaturze w polimerach tworzą się wolne rodniki alkilowe, które następnie reagują z tlenem znajdującym się w atmosferze i stopniowo następuje

rozprzestrzenianie się wolnych rodników. W wyniku tworzenia się różnych związków zawierających grupy karbonylowe (aldehydy, ketony, estry) następuje stopniowe zmniejszanie ciężaru cząsteczkowego polimeru. Proces ten jest często nazywany procesem autooksydacji, a rozpoczyna się już podczas przetwórstwa (stopiony polimer łatwiej przyłącza cząsteczkę tlenu). Dlatego do wielu polimerów dodaje się antyutleniacze, gdyż mogłaby nastąpić częściowa degradacja już w procesie przetwórstwa. Typowym przykładem takiego tworzywa jest polipropylen – wszystkie handlowe typy polipropylenu zawierają antyutleniacze. Reakcja utleniania jest złożona, w normalnej temperaturze szybkość utleniania jest mała, natomiast w obecności światła już w umiarkowanych temperaturach obserwuje się wyraźne pochłanianie tlenu i zmianę szeregu właściwości fizycznych. Ze względu na rodnikowy charakter procesy degradacji termicznej są inhibitowane antyutleniaczami (na ogół pochodnymi fenoli, aminofenoli i amin). Związki te reagują z wolnymi rodnikami, tworząc względnie trwałe związki lub stabilne rodniki. Po wyczerpaniu się antyutleniaczy procesy destrukcyjne tworzyw sztucznych zachodzą ponownie.

### **Fotodestrukcja**

Procesy starzeniowe są spowodowane przede wszystkim promieniowaniem ultrafioletowym, ponieważ energia fotonów światła widzialnego i promieniowania o wysokich długościach fali jest zbyt niska do rozerwania molekuly polimeru. W zależności od budowy chemicznej polimer jest wrażliwy na promieniowanie o określonej długości fali, które powoduje jego destrukcję fotochemiczną. Na przykład polipropylen jest wrażliwy na promieniowanie o długości fali 370 nm

Procesy termo- i fotodestrukcji polimerów są złożone i wielokrotnie przebiega równocześnie degradacja łańcucha polimeru i reakcja utleniania, a nawet sieciowania.

Procesy fotochemiczne zachodzące w polimerach są złożone i mogą przebiegać w różnych kierunkach w zależności od rodzaju atmosfery. W próżni oraz w atmosferze azotu zachodzą reakcje redukcji łańcucha lub reakcje sieciowania. Natomiast w atmosferze zawierającej tlen

zachodzą reakcje utleniania (głównie w warstwie powierzchniowej wyrobu), objawiające się tworzeniem grup karbonylowych oraz w niewielkim stopniu procesy sieciowania.

Inicjatorami reakcji fotochemicznych mogą być:

- hydronadtlenki **POOH**
- grupy karbonylowe **C=O**
- wolne rodniki **P<sup>\*</sup>, PO<sup>\*</sup>, HO<sup>\*</sup>**
- pozostałości katalizatora

Podobnie przebiegają procesy termooksydacyjne. Podstawowa różnica pomiędzy destrukcją termooksydacyjną i fotodegradacją występuje w etapie początkowym, a mianowicie reakcję fotodegradacji inicjują fotony promieniowania, a termooksydacja jest wynikiem oddziaływania tlenu w podwyższonej temperaturze.

W zależności od rodzaju polimerów w wyniku procesów foto- i termodestrukcji powstają różne produkty rozkładu i różne są objawy zmian zachodzących w wyrobach w wyniku starzenia.

W wyrobach z polietylenu małej gęstości (PE-LD) obniża się wartość wydłużenia względnego przy rozciąganiu, a dla polietylenu dużej gęstości takim parametrem jest wytrzymałość na rozciąganie udarowe, w wyrobach z polipropylenu najszybciej zmienia się udarność (wyroby pękają w wyniku uderzenia). W wyrobach z poli(chlorku winylu) w wyniku starzenia następuje odszczepienie chlorowodoru i wyroby stają się bardziej kruche i stopniowo żółkną. W wyniku zmian starzeniowych zażółceniu ulegają również inne tworzywa (np. tworzywa styrenowe, poliacetale, PMMA).

### **Palność poliolefin**

Wszystkie Poliolefiny są materiałami łatwopalnymi. Spalanie poliolefin, a szczególnie poliolefin modyfikowanych zawierających przeciwutleniacze, środki antyblockingowe, środki smarne, pigmenty, itp. jest procesem złożonym, którego przebieg zależy od wielu czynników, min. składu, budowy chemicznej, podatności do polimeryzacji i destrukcji, rodzaju, stężenia produktów rozkładu, przewodności cieplnej, ciepła właściwego, energii kohezji, właściwości reologicznych, Zewnętrznym efektem spalania jest płomień. Ulegają w nim spalaniu lotne

produkty rozkładu polimeru, powstające w strefie pirolizy. Płomień powstający podczas spalania jest kopzący, co świadczy o niedoborze tlenu w strefie spalania. Tlen przenika do płomienia z zewnątrz w drodze dyfuzji, jednak w ilości niedostatecznej do pełnego utlenienia produktów pirolizy polimeru. Podczas spalania modyfikowanych poliolefin, oprócz wody i dwutlenku węgla, powstają związki małowcząsteczkowe o różnym stopniu utlenienia, jak również wydziela się sadza. W przypadku, gdy środki modyfikujące zawierają heteroatomy, podczas spalania mogą powstać również inne związki nieorganiczne lub organiczne, np. chlorowodór, chlorometan, siarkowodór, dwutlenek siarki, cyjanowodór, tlenki azotu, itd. Dymy tworzące się podczas spalania są na ogół toksyczne.

### **Testy odporności na podwyższone temperatury**

Oksydacja termiczna może być przyspieszana różnymi metodami. Niektóre z nich używane są w analizie termicznej, takimi jak różnicowa analiza termiczna (DTA), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), termograwimetria (TG), analiza termicznego zgazowania (TVA), analiza termiczno - mechaniczna (DMA). Są to szybkie metody oceny postępu procesu oksydacji i dlatego są często stosowane w przypadku oceny trwałości wyrobów z tworzyw sztucznych w określonych warunkach eksploatacji.

Popularną metodą jest również pomiar ilości tlenu przyłączonego przez tworzywo zarówno w stanie stopionym, jak też w stanie stałym.

Innymi często stosowanymi metodami, szczególnie w odniesieniu do poliolefin, są przyspieszone testy temperaturowe prowadzone w stosunkowo wysokich temperaturach w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza.

### **Testy przyspieszone**

- DTA/ DSC (w zależności od rodzaju tworzywa)
- Ilość wbudowanego tlenu

Kryterium, na podstawie którego ocenia się stopień destrukcji próbki, jest zawartość grup karbonylowych, które można oznaczać metodą spektrofotometrii IR lub pogorszenie

charakterystyk mechanicznych takich, jak: spadek wydłużenia względnego przy zerwaniu, wytrzymałości przy rozciąganiu, udarności lub kruchości.

W przypadku poliolefin najbardziej popularnym testem przyspieszonym jest oznaczanie czasu indukcji utleniania (OIT - oxidation induction time) metodą DSC (różnicowej kalorymetrii skaningowej). Im mniejsza wartość OIT, tym zmiany w budowie polimeru w wyniku procesów utleniania w wyniku działania temperatury i dostępu tlenu są większe. Objawia się to po dłuższym okresie eksploatacji wyraźnym obniżeniem parametrów fizyko-mechanicznych danego wyrobu.

Reasumując, w badanych elementach kominowych wykonanych z tworzyw poliolefinowych (rury polipropylenowe) stosunkowo szybko zachodziły procesy utleniania w podwyższonej temperaturze, o czym świadczą wartości OIT po testach w podwyższonej temperaturze (120 °C) w kondensatach skroplin gazów odlotowych.