

WPLYW STARZENIA NATURALNEGO NA WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI RUR Z POLIETYLENU

Tomasz Jachowicz, Aneta Krzyżak

Katedra Procesów Polimerowych, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 36,
20-618 Lublin, e-mail: t.jachowicz@pollub.pl; a.krzyzak@pollub.pl

Streszczenie. W artykule przedstawiono podstawowe informacje o starzeniu tworzyw polimerowych. Scharakteryzowano rodzaje starzenia oraz omówiono zagadnienia związane z odpornością tworzyw na starzenie oraz zjawiskami zachodzącymi w polimerach na skutek tego procesu. Przedstawiono metodykę badań procesu starzenia tworzyw oraz omówiono zagadnienia związane z prognozowaniem zmian właściwości tworzyw. Przedstawiono wpływ starzenia naturalnego na zmianę wybranych właściwości tworzyw polimerowych, na przykładzie rur z różnych rodzajów polietylenu.

Słowa kluczowe: tworzywa polimerowe, starzenie tworzyw, polietylen, prognozowanie.

WSTĘP

Starzenie materiałów jest zjawiskiem powszechnym, występującym we wszystkich dziedzinach życia współczesnego człowieka, w szczególności odnosząc się do zagadnień technicznych, związanych między innymi z budową maszyn. Postępujący wzrost znaczenia tworzyw polimerowych w konstrukcji maszyn, urządzeń i przedmiotów codziennego użytku sprawia, że od lat są prowadzone działania naukowo-badawcze ukierunkowane na wyjaśnienie złożonych mechanizmów procesu starzenia tworzyw polimerowych [6, 7], określenia wpływu starzenia na ich właściwości [4, 17], jak również na określenie wpływu warunków przetwórstwa na przebieg procesu starzenia [8, 22].

Pod pojęciem starzenia tworzyw polimerowych rozumie się całokształt przemian fizycznych i chemicznych zachodzących w ich strukturze, wpływających na zmianę właściwości tworzyw, zarówno podczas przetwórstwa, jak również przechowywania oraz użytkowania. Starzenie tworzyw ze względu na pochodzenie przyczyn tego procesu można podzielić na starzenie naturalne oraz starzenie sztuczne. Ponadto starzenie klasyfikuje się w zależności od źródła zjawisk powodujących ten proces oraz według rodzaju środowiska, w którym przebiega proces starzenia [19, 24].

ZJAWISKA ZWIĄZANE Z PROCESEM STARZENIA TWORZYW

Zjawiska związane z procesem starzenia tworzyw polimerowych prowadzą w konsekwencji do najczęściej nieodwracalnych lub rzadziej odwracalnych zmian jego właściwości i struktury

oraz pogorszenia się właściwości przetwórczych, mając także zasadniczy wpływ na tak podstawowe właściwości użytkowe wytworów z tworzyw, jak ich funkcjonalność, trwałość i niezawodność [12, 25]. Na tworzywo w wymienionych procesach oddziałuje wiele czynników fizycznych, chemicznych, biologicznych i innych, wśród których można wymienić ciepło, promieniowanie świetlne w całym zakresie widma, promieniowanie radiacyjne, tlen, wilgoć, aktywne związki chemiczne i substancje organiczne oraz oddziaływania mechaniczne, powodujące inicjowanie i rozwój niekorzystnych procesów, do których zalicza się między innymi destrukcję, degradację, depolimeryzację, sieciowanie, krystalizację i rekrytalizację oraz migrację [20, 26]. Do zmian nieodwracalnych należą przede wszystkim przemiany chemiczne zachodzące na skutek degradacji, polimeryzacji, depolimeryzacji, sieciowania i utleniania. Zmianami odwracalnymi są głównie przemiany o naturze fizycznej, takie jak krystalizacja, absorpcja i desorpcja cieczy, głównie wody z tworzywa oraz relaksacja naprężeń. W przeważającej mierze w procesie starzenia zachodzą jednocześnie zarówno procesy chemiczne, jak i fizyczne, często połączone z występowaniem procesów biologicznych [3, 13, 15].

METODYKA BADAŃ STARZENIA TWORZYW

Specyfika zjawisk związanych z procesem starzenia tworzyw polimerowych, dotycząca zmian właściwości w długim okresie czasu, wymaga zastosowania specjalnych metod badawczych [1, 2]. Najwłaściwsze z logicznego punktu widzenia długotrwale metody badań zmian właściwości fizycznych i chemicznych wytworów z tworzyw, przynosząc rezultaty interesujące ze względów czysto poznawczych, zwykle nie są komplementarne ze stawianymi warunkami, w których wymaga się możliwie szybkiego określenia wpływu tego procesu na wybrane właściwości i strukturę.

Metodyka badań odporności na starzenie tworzyw sprowadza się do dwóch podstawowych zagadnień: ustalenia warunków pomiarów, to jest zespołu czynników i intensywności ich działania na próbki badane oraz określenia grupy badanych właściwości, które mają stanowić kryteria oceny odporności na starzenie. Przyjmuje się [16], że wiodącą rolę w analizie procesu starzenia mają dwie metody: wyznaczanie krzywej trwałości tworzywa bądź wyznaczanie krzywej degradacji. Za wygodniejszą uważa się pierwszą z metod, polegającą na wstępnym założeniu, w zależności od celu eksperymentu, dopuszczalnej zmiany badanej właściwości i określeniu przedziału czasu, po którym ta zmiana nastąpi.

Odporność tworzyw na działanie zjawisk powodujących starzenie jest zróżnicowana i zależy od wielu czynników, między innymi temperatury i czasu ich występowania. Analizując zagadnienie określania kryteriów charakteryzujących zmianę właściwości tworzywa wyróżnia się dwa algorytmy poznawcze [16]. Pierwszym z nich jest doświadczalne określenie stopnia intensywności zmian badanej właściwości oraz kinetyki starzenia i wyznaczenie na przykład równania szybkości starzenia. Pozwala to na obliczenie, w przybliżeniu określonym dokładnością aproksymacji, w dowolnym okresie czasu bieżącej wartości badanej wielkości, interesującej w danych okolicznościach. Drugi z algorytmów opiera się na wyznaczeniu krytycznego czasu starzenia, po którego upływie nastąpi zmiana wartości właściwości badanej o pewną ustaloną wartość. Za miarę odporności na starzenie można przyjąć utratę określonych właściwości fizyko-chemicznych (np. 50-procentową utratę danej właściwości) na skutek działania określonego czynnika, stanowiącego źródło starzenia, w ustalonych warunkach. Osiągnięcie krytycznego czasu starzenia najczęściej oznacza wyłączenie wytworu z użytkowania.

Stosowane metody badawcze procesu starzenia opierają się głównie na analizie zmian właściwości tworzyw, które prowadzi się w warunkach naturalnych, w warunkach sztucznych (na

przykład w atmosferze o określonych właściwościach) oraz początkowo w warunkach naturalnych, potem zaś, w celu skrócenia czasu badań, wytwory poddaje się starzeniu w warunkach specjalnie stworzonych. Metody starzenia sztucznego, zwanego niekiedy przyspieszonym, nie są metodami samowystarczalnymi, bowiem nie dają rzeczywistego obrazu przebiegu zjawiska i w związku z tym mogą być obciążone błędami [23]. Z tego powodu jest wskazane równoległe prowadzenie badań w warunkach starzenia naturalnego. Niezależnie od warunków starzenia metodyka badań polega na porównaniu wybranych właściwości próbek badanego tworzywa nie poddanych starzeniu i poddanych starzeniu po upływie określonego czasu [10]. Badania procesu starzenia w warunkach naturalnych wykonuje się na ogół w okresie kilku lub rzadziej kilkunastu lat, natomiast w warunkach sztucznych - zazwyczaj w czasie kilkutygodniowym lub rzadziej kilkumiesięcznym [11, 18, 21]. Zazwyczaj przyjmuje się, że minimalny okres starzenia tworzywa w warunkach naturalnych wynosi 5 lat.

PROGNOZOWANIE ZMIAN WŁAŚCIWOŚCI TWORZYW

Zagadnienia związane z bezpieczeństwem użytkowania oraz niezawodnością konstrukcji wymagają niekiedy długoterminowego określenia zmian właściwości materiału lub wytworu w okresie czasu, który zazwyczaj jest zdecydowanie dłuższy od przyjętego czasu prowadzenia badań starzeniowych, niezależnie od przyjętej metody prowadzenia tych badań. Otrzymane wyniki badań starzeniowych stanowią podstawę do dalszej analizy opartej na wybranych metodach matematycznych, głównie z obszaru statystyki, pozwalających na adekwatny opis zjawisk związanych z procesem starzenia. Wśród metod prognozowania w literaturze najczęściej wymieniana jest analiza rozkładu zmiennej losowej, analiza regresji i analiza szeregów czasowych, wspomina się także o metodzie Arrheniusa [9, 22]. Poprawność wyboru odpowiedniego modelu matematycznego opisującego przebieg badanych zmian wybranych właściwości, na którego podstawie przyjęto algorytm obliczeniowy i przeprowadzono symulację jest weryfikowana doświadczalnie, w oparciu o wyniki badań uzyskanych z pomiarów rzeczywistych. Symulacja dalszych zmian badanych właściwości wytworu, prowadzona przy wykorzystaniu wybranych metod prognozowania, ma na celu określenie stopnia zmian tych właściwości w okresie dłuższym niż założony czas badań [9, 14].

Prognozowaniu są poddawane najczęściej zmiany podstawowych właściwości fizycznych (np. mechanicznych) oraz zmiany strukturalne zachodzące w tworzywie spowodowane procesem starzenia [4, 7, 11]. Niekiedy określa się także zmiany, które są interesujące dla danej dziedziny przetwórstwa tworzyw lub obszaru zastosowania wytworów z tworzyw [6, 12], czego przykładem jest zależność wpływu czasu starzenia na wartość naprężenia zredukowanego występującego w ścianie rury z tworzywa służącej do przesyłania wody o różnej temperaturze [5], którą podają w swych opracowaniach wytwórcy rur z tworzyw.

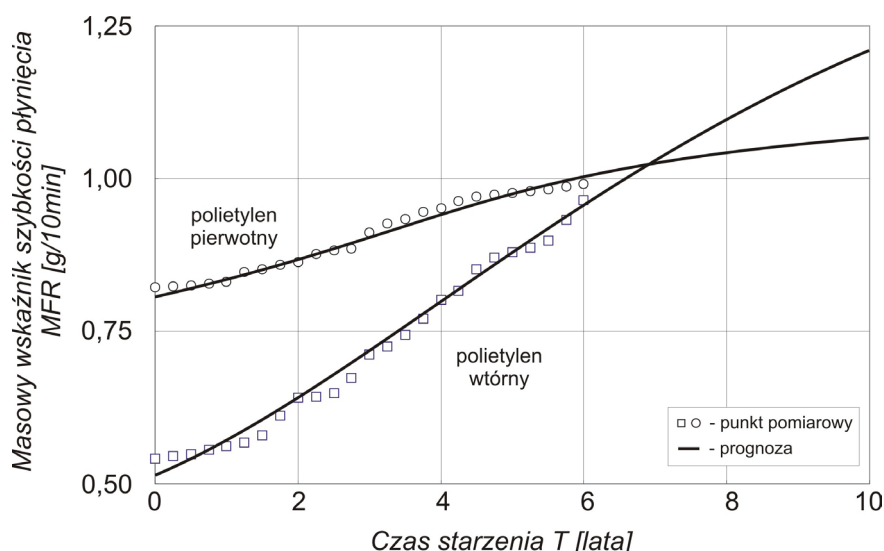
CHARAKTERYSTYKA BADAŃ

Przedmiotem badań wpływu starzenia naturalnego na zmianę wybranych właściwości mechanicznych i przetwórczych były optotelekomunikacyjne rury osłonowe wykonane z polietylenu średniej gęstości pierwotnego i wtórnego (regranulowanego). Badania te przeprowadzono w Laboratorium Katedry Procesów Polimerowych Politechniki Lubelskiej. Próbki rur osłonowych znajdujące się na głębokości od 0,5 do 1,0 m w glebie o znanej charakterystyce podlegały procesowi starzenia naturalnego w warunkach klimatu środkowoeuropejskiego i były poddane działaniu

losowo zmiennej temperatury, wilgotności oraz innych czynników, określonych jako niemierzalne. Środowisko, w którym następował proces starzenia zostało sklasyfikowane w dziale gleby napływowej, jako rząd gleby aluwialnej, typ mady rzecznej. Przedział zmian średniej temperatury gleby mieścił się w zakresie od minus 10°C do plus 25°C i był uwarunkowany zmianami średniej temperatury powietrza, zmieniającej się w granicach od minus 20°C do plus 35°C.

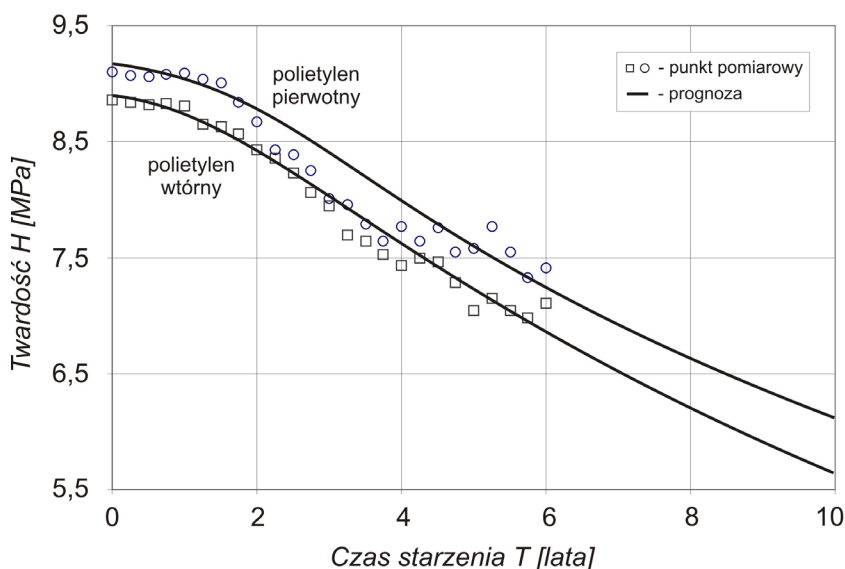
Zebrane z trwających około 7 lat pomiarów wyniki stanowiły podstawę do przeprowadzenia prognozy dalszych zmian badanych właściwości, w oparciu o wybrane metody statystyczne. Do przeprowadzenia prognozy wykorzystano metodę analizy szeregów czasowych, z zastosowaniem wyrównywania wykładniczego. Otrzymane wyniki badań wykazały spadek właściwości mechanicznych oraz pogorszenie się właściwości użytkowych obu rodzajów badanego polietylenu. Intensywność tych zmian była większa dla polietylenu wtórnego.

Na zamieszczonych poniżej rysunkach przedstawiono przykładowe wyniki badań, ilustrujące wpływ czasu starzenia w warunkach naturalnych na zmianę wybranych właściwości dwóch rodzajów polietylenu średniej gęstości. Na rys. 1 zamieszczono wykres zmiany masowego wskaźnika szybkości płynięcia w zależności od czasu starzenia i rodzaju polietylenu wraz z naniesioną krzywą prognozy. Na rys. 2 został przedstawiony wykres zmiany twardości w zależności od czasu starzenia i rodzaju polietylenu oraz prognozę dalszej zmiany twardości spowodowanej starzeniem. Na skutek procesu starzenia nastąpił wzrost wskaźnika szybkości płynięcia oraz wystąpiło zmniejszenie się twardości, zarówno w przypadku rur z polietylenu pierwotnego jak i polietylenu wtórnego. Można przypuszczać, że ma to związek z osłabianiem wiązań międzycząsteczkowych w strukturze tworzywa, a także ich rozrywaniem i skracaniem się długości łańcuchów makrocząsteczek. Przyczyną większej podatności polietylenu wtórnego na proces starzenia jest jego degradacja spowodowana wtórnym przetwórstwem.



Rys. 1. Wpływ czasu starzenia T na zmianę masowego wskaźnika szybkości płynięcia MFR polietylenu pierwotnego i polietylenu wtórnego oraz prognoza dalszych zmian tej właściwości

Fig. 1. Influence of ageing time T on change of Melt Flow Rate of raw polyethylene and recycled polyethylene and forecasting of further changes of this property



Rys. 2. Wpływ czasu starzenia T na zmianę twardości H polietylenu pierwotnego i polietylenu wtórnego oraz prognoza dalszych zmian tej właściwości

Fig. 2. Influence of ageing time T on change of hardness H of raw polyethylene and recycled polyethylene and forecasting of further changes of this property

Zaobserwowany wzrost wartości wskaźnika szybkości płynięcia oznacza polepszenie się wskaźników przetwarzalności polietylenu, a wśród nich wytłaczalności i wtryskiwalności. Należy jednak zaznaczyć, że wzrost wskaźnika szybkości płynięcia powodowany procesem starzenia oraz przewidywana prognoza zmian tej właściwości stanowi nie tylko miarę przydatności tworzywa do wtórnego przetwórstwa, ale oznacza zachodzącą degradację polimeru, co może stanowić ważne kryterium oceny, na ile tworzywo wtórne po 8÷10 latach użytkowania rur będzie materiałem o zadowalających właściwościach konstrukcyjnych.

WNIOSKI

Z uwagi na specyfikę długotrwałości badań procesu starzenia w przeważającej mierze stosuje się metody starzenia przyspieszonego w warunkach laboratoryjnych (przy wykorzystaniu urządzeń specjalistycznych, w temperaturze podwyższonej i w środowisku agresywnym). Często analiza badań w warunkach starzenia przyspieszonego jest opierana na modelach matematycznych wywodzących się z badań nad zjawiskiem zmęczenia materiałów, często w odniesieniu do metali i ich stopów. W związku z tym metody starzenia przyspieszonego nie są metodami samowystarczającymi i nie dają w pełni obrazu przebiegu procesu starzenia.

Badania procesu starzenia wytworów są bardzo znaczące dla recykulacji tworzyw, a przede wszystkim dla bezpiecznego użytkowania wytworów. Z jednej strony jest wymagane możliwie jak najdłuższe zachowywanie przez konstrukcyjne tworzywa określonych właściwości w przyjętym przedziale wartości niezależnie od warunków i środowiska, w jakim są użytkowane, z drugiej - zgodnie z tendencjami ekologicznymi wytwory z tworzyw powinny być przyjazne dla środowiska i w zależności od swego przeznaczenia wykazywać dobrą podatność na utylizację.

Znajomość istoty i mechanizmów procesu starzenia oraz poznanie czynników wpływających na ten proces jest konieczne w celu otrzymania wytworów, od których jest wymagane prawidłowe i bezpieczne użytkowanie w określonych warunkach przez cały, przyjęty okres ich użytkowania. Zjawiska związane z procesem starzenia oraz warunkami użytkowania wytworu wpływają na jego właściwości, determinując przede wszystkim wybór odpowiedniego tworzywa, jak również zaprojektowanie właściwego kształtu czy zastosowanie odpowiedniej metody przetwórstwa.

LITERATURA

1. Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2000.
2. Brown R.: Handbook of Polymer Testing. Physical Methods. Marcel Dekker Inc., New York – Basel 1999.
3. Chiellini E., Cinelli P., D'Antone S., Ilieva V. I.: Environmental degradable polymeric materials (EDPM) in agricultural applications – an overview. *Polimery* 2000, 47, 7-8, 538.
4. Davis W. J., Pethrick R. A.: Physical Ageing in Polymethylmethacrylate. A Dielectric Investigation. *International Journal of Polymeric Materials* 2001, 49, 2, 237.
5. Dörner G., Lang R. W.: Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE –MD. Hot-water ageing of compression molded plaques. *Polymer Degradation and Stability* 1998, 62, 3, 421.
6. Gellert E. P., Turley D. M.: Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 1999, 30, 11, 1259-1265.
7. Ghosh S., Khastgir D., Bhowmick A.: Thermal degradation and ageing of segmented polyamides. *Polymer Degradation and Stability* 2000, 67, 3, 427.
8. Heneczowski M.: Wpływ wielokrotnego wtryskiwania poliamidu 6 na jego właściwości wytrzymałościowe i odporność przeciwstarzeniową. Postęp w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
9. Jachowicz T.: Starzenie naturalne rur z polietylenu. Prognozowanie wybranych właściwości. *Przetwórstwo Tworzyw* 2004, 2(11), 36.
10. Jachowicz T., Sikora R.: Metody prognozowania zmian właściwości wytworów z tworzyw polimerowych. *Polimery* 2006, 51, 3, 11-18.
11. Kaczmarek H.: Efekty przyspieszania fotochemicznego rozkładu polimerów przez substancje mało- i wielkocząsteczkowe. Wydawnictwo UMK, Toruń 1998.
12. Kotnarowska D., Kotnarowski A.: Influence of ageing on kinetics of epoxy coatings erosive wear. *International Journal of Applied Mechanics and Engineering* 2004, 9, 53-58.
13. Kunioka M., Ninomiya F., Funabashia M.: Novel evaluation method of biodegradabilities for oil-based polycaprolactone by naturally occurring radiocarbon-14 concentration using accelerator mass spectrometry based on ISO 14855-2 in controlled compost. *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 7, 1279-1288.
14. Lemaire J.: Predicting Polymer Durability. *Chemtech* 1996, 26, 10, 42-7.
15. Miertus S., Ren X.: Environmentally degradable plastics and waste management. *Polimery* 2002, 47, 7-8, 545.
16. Nowak M.: Wytrzymałość tworzyw sztucznych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1987.
17. Oświęcimski W.: Nowak M.: Analiza wpływu starzenia atmosferycznego na wytrzymałość wybranych tworzyw sztucznych. Politechnika Krakowska, Kraków 2000.

18. Pluta M., Murariu M., Alexandre M., Gałęski A., Dubois P.: Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites. *Polymer Degradation and Stability* 2008, 93, 5, 925-931.
19. PN-88/C-89103/14. Terminologia tworzyw sztucznych. Starzenie.
20. Schwarzl F. R.: Polymer-Mechanik. Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren. Springer-Verlag, Berlin - New York 1990.
21. Sikora J.W., Jachowicz T.: Ageing of Polymer Roofing. *Polymers in Concrete* 2000, Rand Afrikaans University, Johannesburg 2000, 157.
22. Skonecki S.: Wpływ parametrów wytłaczania z rozdmuchiowaniem folii PE-LD na zmiany właściwości eksploatacyjnych wywołanych starzeniem. Rozprawa doktorska. Politechnika Lubelska, Lublin 1989.
23. Szlezyngier W.: Metody badań tworzyw polimerowych. Wydawnictwo Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1992.
24. Szlezyngier W.: Tworzywa sztuczne. Tom 1, 2 i 3. Wydawnictwo Oświatowe „Fosze”, Rzeszów 1999.
25. Zaikov G. E., Buchanenko A. I., Ivanov V. B.: Aging of Polymers, Polymer Blends & Polymer Composites. Nova Science Publishers 2002.
26. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 1995.

EFFECT OF NATURAL AGEING PROCESS ON SELECTED PROPERTIES OF POLYETHYLENE PIPES

Summary. The article provides basic information on the ageing processes of polymers. Cases of ageing have been characterized. The problems involving polymers' immunity to ageing and phenomena occurring in polymers have been discussed. Technique of examination of polymer ageing processes and schemes of forecasting changes of polymers' properties have been presented. Effects of natural ageing on the changes of polymers' selected properties have been presented on an example of the pipes with different kinds of polythene.

Key words: polymers, ageing of polymers, polyethylene, forecasting of properties.