

Vesna ŠKUNCA
DIOKI d.d., Zagreb

Utjecaj ultraljubičastih stabilizatora na smanjenje prirodnog starenja polistirena visoke žilavosti

UDK 678.746.2:678.01
Stručni rad / Professional paper
Primljeno / Received: 31. 1. 2011.
Prihvaćeno / Accepted: 5. 2. 2013.

Sažetak

Prirodno starenje plastike obuhvaća sve atmosferske čimbenike u vremenu, a najvažniji su ultraljubičasto (UV) zračenje, temperatura i vlaga. Polistiren se ubraja u široko primjenjive plastomere koji izlaganjem UV zračenju, posebice izravnom izlaganju u vanjskom okolišu, ubrzano stari. Najvažniji kriteriji za procjenu starenja polistirena visoke žilavosti jesu promjena boje i promjena mehaničkih svojstava. Polistiren različito stari u unutarnjim i vanjskim uvjetima izlaganja. Dodatkom antioksidansa i svjetlosnih stabilizatora poboljšava se njegova postojanost, tj. usporava ili zaustavlja toplinska i fotooksidacijska razgradnja. U ovom radu istraživano je prirodno starenje nestabiliziranoga i stabiliziranog polistirena visoke žilavosti (PS-HI 485) te polistirena smanjene gorivosti (PSVM 40902 AF-N), u koji su dodane dvije različite matične smjese svjetlosnih stabilizatora. Nestabilizirani PS-HI 485 u unutarnjim i vanjskim uvjetima starenja znatno požuće. UV stabilizirani PS-HI 485 u unutarnjim uvjetima starenja tijekom 13 mjeseci nije požutio, dok je izložen vanjskim utjecajima u istom razdoblju slabo požutio i promijenio mehanička svojstva. Polistiren smanjene gorivosti PSVM 40902 AF-N dobiven je umješavanjem s halogenim dodatkom koji ne sadržava dekabrom-difenil-eter. Matična smjesa halogenog dodatka je na polistirenskoj osnovi. Nestabilizirani PSVM 40902 AF-N požuće u unutarnjim i vanjskim uvjetima testiranja. UV stabilizirani PSVM 40902 AF-N u unutarnjim uvjetima vrlo slabo požuće, ali u vanjskim uvjetima, izravno izložen atmosferilijama, izrazito požuće i mijenja mehanička svojstva.

KLJUČNE RIJEČI:

indeks žutila
polistiren visoke žilavosti
polistiren visoke žilavosti i smanjene gorivosti
starenje
ultraljubičasta stabilizacija

KEY WORDS:

ageing
high impact polystyrene
high impact polystyrene of low flammability
ultraviolet stabilisation
yellowness index

The influence of ultraviolet stabilizers on high-impact polystyrene natural ageing

Summary

Natural ageing of plastics is caused by all weathering factors in the course of time, the most significant ones being UV-radiation, temperature and

humidity. Polystyrene is a widely used thermoplastics material that ages rapidly when exposed to ultraviolet radiation, particularly in direct, outdoor exposure. The main criteria for estimating ageing of high-impact polystyrene are changes in colour and mechanical properties. Polystyrene ageing is different under indoor and outdoor exposure conditions. By the addition of antioxidants and light stabilizers, polystyrene stability is increased, i.e. thermal and photooxidative degradation are slowed down or stopped. In this paper, natural ageing of unstabilised and stabilised PS-HI 485 and flame retardant polystyrene PSVM 40902 AF-N, to which two different masterbatches of light stabilizers were added, is investigated. Unstabilised PS-HI 485 yellowed significantly under indoor and outdoor conditions. UV-stabilized PS-HI 485 did not yellow under indoor conditions in the period of 13 months, but it yellowed slightly and changed its mechanical properties under outdoor conditions in the same period of exposure. Flame retardant polystyrene PSVM 40902 AF-N is prepared by adding 26.6% halogen additive free of decabromo-diphenyl-ether in polystyrene based masterbatch. Non-stabilized PSVM 40902 AF-N yellowed under indoor and outdoor test conditions. Under indoor conditions, UV-stabilized PSVM 40902 AF-N yellowed very lightly but under outdoor conditions in direct exposure to weathering factors, it yellowed significantly and changed its mechanical properties.

Uvod / Introduction

Najvažniji čimbenici pri oksidacijskoj razgradnji su: UV zračenje, promjena temperature i vlaga te unutarnji i vanjski uvjeti okoline. Najštetnije djelovanje Sunčeve svjetlosti na istraživanu plastiku sastoji se od dugovalnog UV-A (315–400 nm), srednjevalnog UV-B (280–315 nm) i kratkovalnog UV-C zračenja (100–280 nm). U zimskome razdoblju mijenja se intenzitet i spektar Sunčeva zračenja, tako da je utjecaj najštetnijeg UV-C zračenja na plastomere vrlo malen. Ukupno UV zračenje Sunčeva spektra koje isijava na površinu Zemlje manje je od 6% i razlikuje se prema intenzitetu u različitim klimatskim zonama te je najodgovornije za promjenu svojstava plastomera u prirodi.¹ U unutarnjim uvjetima neobojeno prozorsko staklo debljine 2–3 mm služi kao filtar za Sunčevu svjetlost, tako da potpuno filtrira najštetnije zračenje valnih duljina ispod 310 nm, dok UV-A svjetlost valne duljine veće od 370 nm potpuno propušta. U vanjskim uvjetima izlaganja najštetniji utjecaji su: UV-C zračenje ispod 280 nm i UV-B zračenje od 280 do 315 nm, zatim temperatura, vlaga, kisik, sumporov dioksid, industrijska prašina, onečišćeni zrak i tzv. *kisela kiša*, kao najvažniji inicijatori oksidacijskih procesa ili razgradnje plastomera.² Svjetlosni stabilizatori i antioksidansi usporavaju ili zaustavljaju oksidacijsku razgradnju. Najvažniji UV stabilizatori su ultraljubičasti apsorbansi (e. *UV-absorber*) i sterički smetani amini kao svjetlosni stabilizatori, HALS (e. *Hindered Amine Light Stabilizer*). UV apsorbansi povećavaju intenzitet apsorbirane svjetlosti, odnosno filtriraju štetan utjecaj ultraljubičastog dijela svjetlosti i pri tome energiju apsorbirane svjetlosti pretvaraju u toplinu. Intenzitet apsorbirane svjetlosti ovisi o koncentraciji UV apsorbansa i debljini ispitka. HALS-stabilizatori sprječavaju oksidacijsku razgradnju plastomera hvatajući radikale prema istome mehanizmu kao i antioksidansi. Utjecaj HALS-stabilizatora ne ovisi o debljini ispitka, nego o njihovoj koncentraciji u gotovom proizvodu. Zajednički učinak UV apsorbansa i HALS-stabilizatora je dobra toplinska stabilizacija. Sinergijsko djelovanje UV apsorbansa i

HALS-stabilizatora,³ kao i UV apsorbanisa i antioksidansa, bitno utječe na životni ciklus polistirenskih proizvoda. Polistiren visoke žilavosti i smanjene zapaljivosti i gorivosti (e. *high-impact polystyrene, ignition resistant polystyrene and flame retardant polystyrene*) zbog svojih dobrih fizikalno-kemijskih svojstava primjenjuje se u elektroničkoj industriji. Smanjenje ili potpuno zaustavljanje gorivosti i zapaljivosti postiže se dodatkom kemijskih spojeva, usporavala gorenja.⁴ Najučinkovitiji i najekonomičniji dodatci za smanjenje gorivosti polistirena su halogeni organski spojevi, koji slabo iscvjetavaju na površinu proizvoda zbog sinergijskog djelovanja sa Sb₂O₃. Manje su učinkoviti organski spojevi fosfora, kao što su resorcinol-bis(difenil-fosfat), RDP (e. *resorcinol bis(diphenyl phosphate)*), bisfenol A-bis(difenil-fosfat), BDP (e. *bisphenol A bis(diphenyl phosphate)*), i polimerni difenil-fosfat, PolyDP (e. *polymeric(diphenyl phosphate)*).⁵ Najvažniji zahtjevi pri primjeni polistirena smanjene gorivosti u elektroničkoj industriji postavljaju se na određivanje stupnja gorivosti,⁶ ispitivanje opasnosti od požara koje uključuje metodu ispitivanja indeksa zapaljivosti materijala užarenom žicom, GWFI (e. *glow-wire flammability index*)⁷ i ispitivanje na postojanost prema djelovanju ultraljubičastog dijela Sunčeva spektra.^{8,9} Antioksidansi, UV stabilizatori, pigmenti itd. dodaju se u malim količinama, dok se, nasuprot tomu, usporavala gorenja dodaju u znatno većoj količini, osobito ako se želi postići visok kriterij za smanjenje gorivosti i nezapaljivosti proizvoda. U praksi se usporavala gorenja dodaju polimerizatu u obliku matičnih smjesa ili smjesa (e. *compounds*).¹

Eksperimentalni dio / Experimental part

Korišteni su sljedeći materijali i dodatci:

- polistiren visoke žilavosti, oznaka PS-HI 485 (DOKI®), proizvođač Dioki d.d., Zagreb
- UV stabilizator 1, koncentrat-smjesa UV apsorbanisa s dodatkom HALS, proizvođač Nemitz Kunststoff-Additive GmbH, Njemačka (komercijalni naziv Cordulen)
- UV stabilizator 2, kombinacija UV apsorbanisa i antioksidansa, proizvođač Gabriel-Chemie, Austrija (komercijalni naziv Maxithen)
- usporavala gorenja, koncentrat s halogenim dodatkom bez dekabrom-difenil-etera (DBDE), proizvođač Clariant, Švicarska (komercijalni naziv CESA-flam SLA0025614 BA) te
- polistiren visoke žilavosti smanjene gorivosti, smjesa PS-HI 485 i 26,6 % koncentrata smjesa usporavala gorenja, oznaka PSVM 40902 AF-N.

Polistiren PS-HI 485, kao i polistiren PSVM 40902 AF-N miješani su u taljevini s odgovarajućim koncentratom UV stabilizatora ili kombinacijom UV stabilizatora i usporavala gorenja u dvopužnom ekstruderu

Bersdorf 225X 25A uz odgovarajuće uvjete ovisno o sastavu smjesa za ekstrudiranje.

U polistiren visoke žilavosti PS-HI 485 umiješano je 2, 4 ili 6 mas. % matične smjesa UV stabilizatora 1 (uzorci materijala označeni kao 2, 3 i 4) te 3, 5 ili 6 mas. % matične smjesa sastavljene od UV stabilizatora 2 (uzorci materijala 5, 6 i 7) (tablica 1).

Polistiren smanjene gorivosti dobiven je od polistirena visoke žilavosti umiješavanjem 26,6 % matične smjesa usporavala gorenja s halogenim, a zatim je dodano 2, 4 ili 5 mas. % matične smjesa UV stabilizatora 1. Materijali smanjene gorivosti označeni su kao 2N, 3N i 4N (tablica 1). Polistiren smanjene gorivosti također je umiješan s 3, 4 ili 5 mas. % matične smjesa UV stabilizatora 2, i dobiveni uzorci polistirena smanjene gorivosti otpornog na gorenje označeni su kao 5N, 6N i 7N (tablica 1).

TABLICA 1 – Oznake ispitivanih materijala

TABLE 1 – Tested materials designation

| Materijal / Material | Oznaka / Designation |
|---|----------------------|
| PS-HI 485 | 1 |
| PS-HI 485 + 2 % UV stabilizator 1 | 2 |
| PS-HI 485 + 4 % UV stabilizator 1 | 3 |
| PS-HI 485 + 6 % UV stabilizator 1 | 4 |
| PS-HI 485 + 3 % UV stabilizator 2 | 5 |
| PS-HI 485 + 5 % UV stabilizator 2 | 6 |
| PS-HI 485 + 6 % UV stabilizator 2 | 7 |
| PSVM 40902 AF-N | 1N |
| PSVM 40902 AF-N + 2 % UV stabilizator 1 | 2N |
| PSVM 40902 AF-N + 4 % UV stabilizator 1 | 3N |
| PSVM 40902 AF-N + 5 % UV stabilizator 1 | 4N |
| PSVM 40902 AF-N + 3 % UV stabilizator 2 | 5N |
| PSVM 40902 AF-N + 4 % UV stabilizator 2 | 6N |
| PSVM 40902 AF-N + 5 % UV stabilizator 2 | 7N |

Rezultati i rasprava / Results and discussion

Umiješavanjem matičnih smjesa mijenjaju se reološka i mehanička svojstva PS-HI 485 koji nije izložen utjecaju UV-A zračenja ili atmosferilija. Rezultati ispitivanja navedeni su u tablici 2.

Iz rezultata prikazanih u tablici 1 proizlazi da se uvođenjem dodataka povisuju vrijednosti masenog protoka taljevine (MFR), žilavosti po Izodu, rastezne čvrstoće, granice razvlačenja i prekidnog istezanja. Odstupanje

TABLICA 2 – Utjecaj dodataka matičnih smjesa UV stabilizatora 1 i UV stabilizatora 2 na svojstva neosvijetljenih PS-HI 485 materijala

TABLE 2 – The effect of ultraviolet stabilizers 1 and 2 to modification of PS-HI 485 properties of non-illuminated materials

| Svojstva i norme / Properties and standards | | | | | | |
|---|--|---|--|---|---|---|
| Oznaka / Designation | Maseni protok taljevine / Melt flow rate, MFR 200 °C, g/10 min | Omekšavalište po Vicatu / Softening point, °C | Žilavost po Izodu / Toughness, kJ/m ² | Granica razvlačenja / Yield stress, MPa | Rastezna čvrstoća / Tensile strength, MPa | Prekidno istezanje / Strain at break, % |
| | ISO 1133 | ISO 306B | ISO 180/4 | ASTM D638 | ASTM D638 | ASTM D638 |
| (1) | 12,4 | 82,1 | 7,9 | 13,5 | 12,1 | 44,1 |
| (2) | 15,6 | 81,8 | 9,9 | 18,6 | 18,9 | 55,2 |
| (3) | 16,5 | 81,4 | 9,7 | 17,8 | 18,3 | 50,6 |
| (4) | 15,8 | 81,1 | 9,8 | 17,8 | 17,3 | 46,9 |
| (5) | 15,8 | 81,6 | 10,0 | 18,7 | 18,1 | 48,1 |
| (6) | 17,0 | 81,1 | 9,8 | 17,0 | 18,3 | 49,3 |
| (7) | 17,2 | 80,3 | 10,1 | 17,2 | 17,5 | 38,6 |

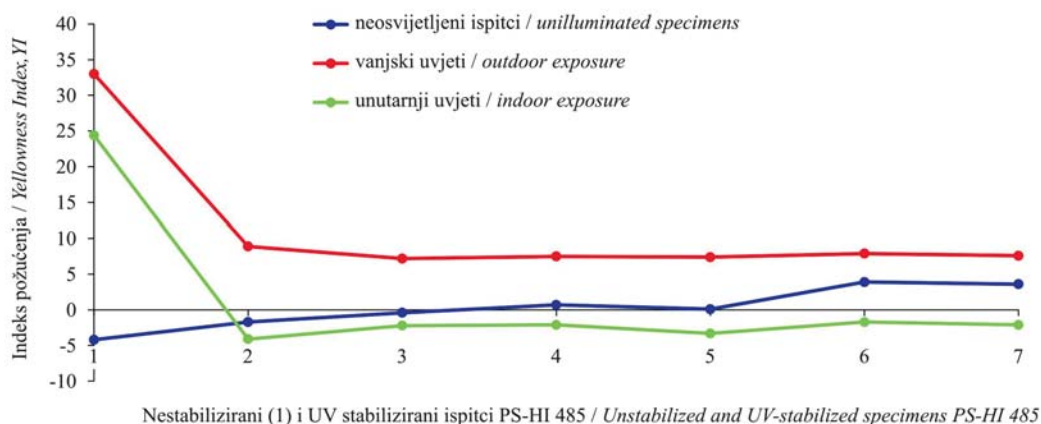
pokazuje ispitak 7 za točku mekšanja i prekidno istežanje, koji imaju niže vrijednosti od onih za nestabilizirani PS-HI 485.

Polistiren visoke žilavosti je dvofazni sustav polistirena i fino dispergiranih čestica polibutadiena. Djelovanjem ultraljubičaste svjetlosti dolazi do cijepanja polibutadienskog lanca i do oslobađanja radikala, odnosno fotokemijske razgradnje molekula polibutadiena uz nastajanje kromofora koji apsorbira u vidljivom dijelu spektra, što se vizualno primjećuje kao požućenje površine otpresaka. Starenje u unutarnjim uvjetima praćeno je samo promjenom boje otpresaka nestabiliziranoga i UV stabiliziranog PS-HI 485 tijekom 13 mjeseci tako da su ispitne pločice postavljene iza stakla prozora bile izložene samo UV-A zračenju. Na svim ispitivanim otprescima debljine $2,5 \pm 0,125\%$ mm određen je indeks požućenja, YI (e. *Yellowness Index*)⁸ i promjena boje u CIELAB-sustavu⁹ (slike 1 i 2).

Pločice neosvijetljenih ispitaka nisu izložene utjecaju UV svjetlosti i atmosferilijama. YI za neosvijetljeni ispitak PS-HI 485 bez dodatka matičnih smjesa stabilizatora iznosi -4,2, tj. ima slabo plavkastobijelu nijansu ili ton (slika 1). Svi neosvijetljeni stabilizirani ispitci polistirena imaju slabo plavkastobijelu ili slabo žućkastobijelu nijansu, ovisno o udjelu i tipu matične smjese. Ispitak nestabiliziranog polistirena izrazito požućuje pod utjecajem UV-A zračenja u unutarnjim uvjetima, a YI

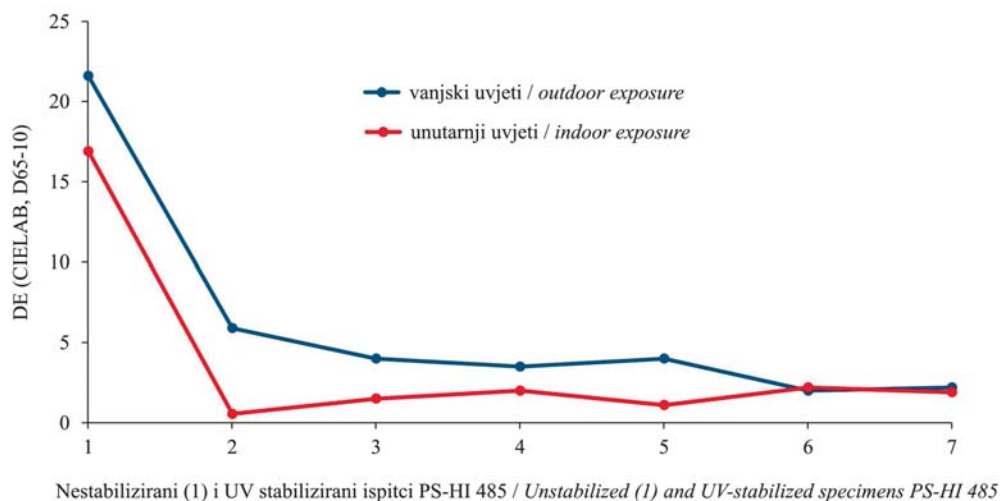
iznosi 24,4 nakon 13 mjeseci izlaganja. Ispitci pločica stabiliziranog polistirena u istom razdoblju u unutarnjim uvjetima ne požućuju, već imaju slabo plavkastobijelu nijansu kao i nestabilizirani i neosvijetljeni ispitak. Svi ispitci stabiliziranog PS-HI 485 postavljeni u vanjski okoliš nakon 13 mjeseci izlaganja imaju slabo žućkasti ton ili nijansu (YI od 7,2 do 8,9) te vizualno promjena boje stabiliziranog polistirena izgleda kao žućkastobijela nijansa. Ispitana pločica nestabiliziranog PS-HI 485 bila je izložena vanjskim uvjetima samo 7 mjeseci, jer se u tom periodu boja izrazito promijenila (YI iznosi 33). Promjena boje u CIELAB-sustavu (slika 2) pokazuje jednaki učinak stabilizatora kao YI, ali razlika između vanjskih i unutarnjih uvjeta starenja nestaje kod uzoraka 6 i 7.

Na slici 3 prikazani su rezultati mehaničkih istežnih ispitivanja injekcijski prešanih ispitaka (eproveta) mješavina PS-HI 485 s matičnim smjesama UV stabilizatora 1 i UV stabilizatora 2. Vrijednosti prekidnog istežanja znatno su se promijenile tokom izlaganja izravnom utjecaju atmosferilija u razdoblju od 6 mjeseci.¹⁰ Vrijednosti savojne žilavosti po Izodu su smanjene (tablica 2), ali ipak ostaju unutar specificiranih vrijednosti za PS-HI 485.



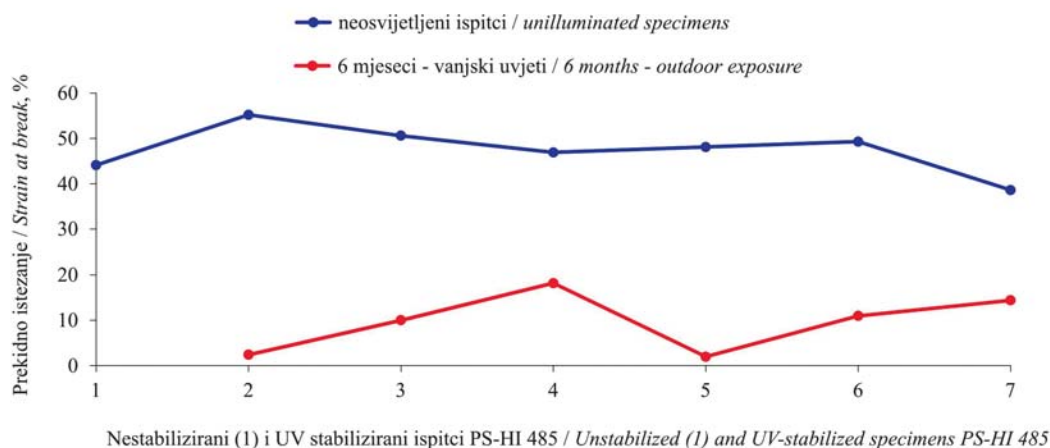
SLIKA 1 – Indeks požućenja YI nestabiliziranog PS-HI 485 (1) i UV stabiliziranih ispitaka (2, 3, 4, 5, 6 i 7) u unutarnjim i vanjskim uvjetima starenja

FIGURE 1 – Yellowness Index of unstabilized specimens PS-HI 485 (1) and UV-stabilized specimens (2, 3, 4, 5, 6 and 7) exposed to indoor and outdoor ageing conditions



SLIKA 2 – Promjena boje u CIELAB-sustavu nestabiliziranih ispitaka PS-HI 485 (1) i UV stabiliziranih ispitaka (2, 3, 4, 5, 6 i 7) u unutarnjim i vanjskim uvjetima starenja

FIGURE 2 – Variation of colour in the CIELAB system of unstabilized specimens PS-HI 485 (1) and UV-stabilized specimens (2, 3, 4, 5, 6 and 7) exposed to indoor and outdoor ageing conditions

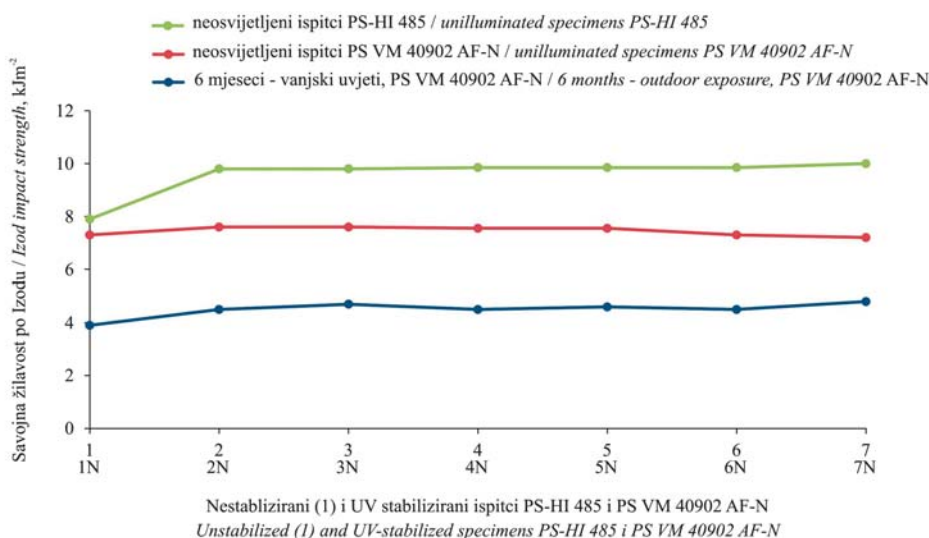


SLIKA 3 – Prekidno istežanje (%) neosvijetljenih ispitaka PS-HI 485 (1) bez UV stabilizatora i ispitaka s UV stabilizatorom u vanjskim uvjetima starenja u razdoblju od 6 mjeseci

FIGURE 3 – Strain at break (%) of unilluminated specimens of PS-HI 485 (1) without UV-stabilizer and test specimens with UV-stabilizer under outdoor weathering in the period of 6 months

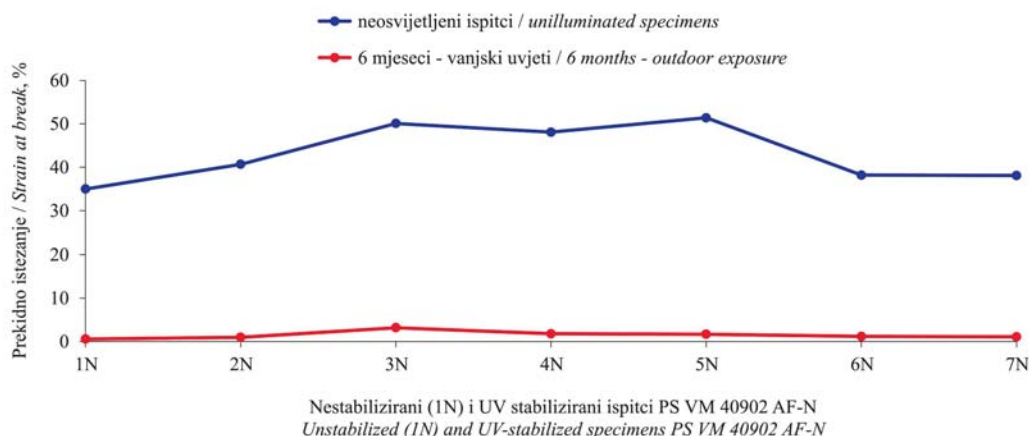
Na slici 4 prikazana je promjena žilavosti, a na slici 5 promjena istežanja za istraživane uzorke polistirena smanjene gorivosti PSVM 40902 AF-N. U odnosu na polazni materijal PS-HI 485 mijenjaju se mehanička svojstva neosvijetljenih epruveta, tj. povisuju se vrijednosti granice razvlačenja

i rastezne čvrstoće. Injekcijski prešane epruvete polistirena smanjene gorivosti izložene su izravnom utjecaju svih atmosferilija u razdoblju od 6 mjeseci. Nakon izlaganja zapažena je znatna promjena vrijednosti savojne žilavosti po Izodu (slika 4) i vrijednosti prekidnog istežanja (slika 5).



SLIKA 4 – Savojna žilavost po Izodu polistirena smanjene gorivosti nakon 6 mjeseci izlaganja vanjskim uvjetima starenja

FIGURE 4 – Izod impact strength of natural flame retardant polystyrene after 6 months of ageing under outdoor conditions

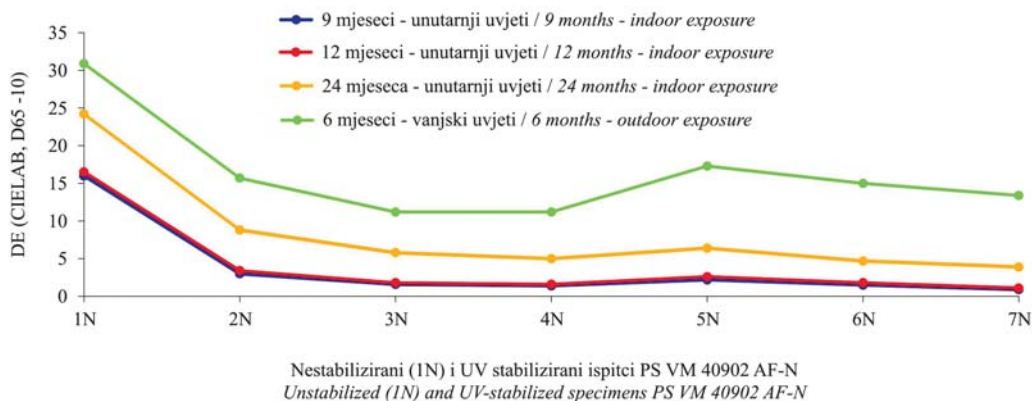


SLIKA 5 – Prekidno istežanje polistirena smanjene gorivosti nakon 6 mjeseci izlaganja vanjskim uvjetima starenja

FIGURE 5 – Strain at break of natural flame retardant polystyrene after 6 months of ageing under outdoor conditions

Promjena boje polistirena smanjene gorivosti ispitana je u unutarnjim uvjetima izloženosti svjetlosti u razdoblju od 9, 12 i 24 mjeseca. Zapaženo je da su otpresci pločica UV stabiliziranog PSVM 40902 AF-N nakon 24 mjeseca izlaganja neznatno promijenili boju. Mjera promjene boje

u odnosu na standardnu u CIELAB-sustavu je oko 5 DE (Delta E). Otpresci pločica koji su bili izloženi atmosferilijama 6 mjeseci u vanjskim uvjetima bitno su promijenili boju, odnosno požutjeli, i pokazuju DE u CIELAB-sustavu oko 15 (slika 6).



SLIKA 6 – Promjena boje polistirena smanjene gorivosti u CIELAB-sustavu u unutarnjim i vanjskim uvjetima testiranja
FIGURE 6 – Discoloration of flame retardant polystyrene in the CIELAB system under indoor and outdoor conditions

Zaključak / Conclusion

UV stabilizatori i antioksidansi usporavaju prirodno starenje PS-HI 485 samo u unutarnjim uvjetima izloženosti dnevnoj svjetlosti. U vanjskim uvjetima, pod utjecajem svih atmosferilija, polistiren ubrzano prirodno stari, tako da dolazi do bitne promjene boje otpresaka i pogoršanja mehaničkih svojstava. Stoga PS-HI 485 nije prikladan za vanjsku primjenu niti uz dodatak istraživanih UV stabilizatora i antioksidansa.

Polistiren smanjene gorivosti, bez polibromiranih difenil-etera, dodatkom UV stabilizatora i antioksidansa starenjem u razdoblju od 24 mjeseca u unutarnjim uvjetima vrlo malo mijenja boju, dok u vanjskim uvjetima bitno mijenja boju i mehanička svojstva, tako da nije za vanjsku primjenu.

LITERATURA / LITERATURE

1. *Colour and Additive Masterbatches in Practice*, Second edition, Masterbatch Verband im Verband der Mineralfarbenindustrie e. V., VM Verlag GmbH, Köln, 2006., Frankfurt am Main, 2006.

2. Stepanek, V.: *Polystyrol*, Kunststoff Handbuch 4, Hanser, München, 1996.
3. Schrijver, P.: *Lichtschutzmittel*, Kunststoffe, 89(1999)7, 87-90.
4. Janović, Z.: *Polimerni materijali smanjene gorivosti*, Polimeri 20(1999)4, 226-234.
5. Troitzsch, J.: *Commercially available halogen free alternatives to halogen containing flame retardant systems in polymers*, www.flameretardants-online.com/images/userdata/pdf/297_EN.pdf, 20. 7. 2005.
6. *CEI IEC 60695-11-10: Fire hazard testing, test method B, Vertical burning test*, 2003.
7. *CEI IEC 60695-2-12: Fire hazard testing- Glow-wire flammability test method for materials*, 2010.
8. *DIN 6167: Description of yellowness of near white or near colourless materials*, 1980.
9. *DIN 6174: Colorimetric evaluation of colour differences of surface colours according to the CIELAB formula*, 2007.
10. *ASTM D 638: Standard test method for tensile properties of plastics*, 2010.

DOPISIVANJE / CONTACT

Vesna Škunca
Društvo za plastiku i gumu
Ivana Lučića 5
HR-10000 ZAGREB, Croatia
E-adresa / E-mail: vesnaskunca5@gmail.com