

Polymery a plasty v praxi

DEGRADACE & STABILIZACE PLASTŮ

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@polymer.cz

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

LEKCE	datum	téma
1	17.II.	Úvod do předmětu - Základy syntézy polymerů. Struktura a názvosloví polymerů
2	24.II.	Polyetylén a kopolymery etylénu
3	3.III.	Polypropylén a kopolymery propylénu
4	10.III.	Polyvinylchlorid, měkčené a neměkčené PVC
5	17.III.	Styrénové termoplasty
6	24.III.	Polyamidy
7	31.III.	Polyestery
8	14.IV.	Polyuretany
9	14.IV.	Fenolformaldehydové pryskyřice
10	28.IV.	Epoxidové pryskyřice
11	28.IV.	Silikony, Síťované elastomerní materiály
12	5.V.	Degradace & stabilizace polymerů – základní informace
13	13.V.	KOLOKVIUM

OBSAH

- 1. LITERATURA**
- 2. MOŽNOST PROHLoubENÍ ZNALOSTÍ**
- 3. CO JE TO DEGRADACE PLASTŮ?**
- 4. DRUHY DEGRADACE PLASTŮ**
- 5. PRINCIP STABILIZACE PLASTŮ**
- 6. ŽÁDOUCÍ versus NEŽÁDOUCÍ
DEGRADACE PLASTŮ**
- 7. PRAKTICKÉ PŘÍKLADY**
- 8.**

LITERATURA

1. Zelinger J., Heidingsfeld V., Kotlík P., Šimůnková E.: **Chemie v práci konzervátora a restaurátora**, Academia Praha 1987, kapitola 2.2.5, str. 26-29
2. Vollmert B.: **Základy makromolekulární chemie**, Academia Praha 1970, kapitola 2.6.1, str. 308-325
3. Lazár M., Mikulášová D.: **Syntéza a vlastnosti makromolekulových látek**, ALFA Bratislava, 1976, kap. IX, str. 261-264
4. Mleziva J., Kálal J.: **Základy makromolekulární chemie**, SNTL Praha 1986, kapitola 7, str. 334-351
5. Mleziva J., Šňupárek J.: **Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití**, Sobotáles Praha, 2000, kapitola 23, str. 399-433
6. Doležel B.: **Odolnost plastů a pryží**. SNTL, Praha 1981.

MOŽNOST PROHLoubENÍ ZNALOSTÍ

- **VUT Brno, Fakulta chemická**, Ústav chemie materiálů,
doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
- **VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie**,
Ústav polymerů, **Ing. Radka Kalousková, CSc.**
- **VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie**
Ústav chemické technologie restaurování památek, **Ing. Irena Kučerová, Ph.D.**

CO JE TO DEGRADACE PLASTŮ?

- **Koroze** je samovolné, postupné rozrušení [kovů](#) či nekovových organických i anorganických materiálů (např. [hornin](#) či [plastů](#)) vlivem [chemické](#) nebo [elektrochemické](#) reakce s okolním prostředím. Může probíhat v [plynech](#), v [kapalinách](#), ale i v zeminách či různých chemických látkách, které jsou s materiálem ve styku. Toto rozrušování se může projevovat rozdílně; od změny vzhledu až po úplný rozpad celistvosti.

- **DEGRADACE PLASTŮ**

je tedy nazvatelná

i jako jejich

KOROZE



DRUHY DEGRADACE PLASTŮ 1

- TERMICKÁ
- OXIDAČNÍ
- FOTOCHEMICKÁ
- CHEMICKÁ
- MECHANICKÁ
- BIOLOGICKÁ
- RADIAČNÍ
- **KOMBINOVANÁ**
 - **Termo-oxidační**
 - **Foto-chemická**

DRUHY DEGRADACE PLASTŮ 2

- **PŘIROZENÉ** – v prostředí aplikace, přírodním prostředí
 - Podmínky střední Evropy jsou foto-chemicky & termo-oxidačně moc mírné
 - **Florida test a Arizona test > foto-chemicky & termo-oxidačně intenzivní**
- **UMĚLÉ** - v prostředí **LABORATORNĚ VYTVOŘENÉHO PROSTŘEDÍ** (teplota, obsah kyslíku, záření UV, skrápění vodou, ...) > urychlení procesu, ale nepřímá souvislost s reálnou životností (zvláště foto-chemickou)

DEGRADACE TERMICKÁ PLASTŮ 1

Častá otázka je: **Jakou teplotu to (plast) vydrží?**

V tomto případě se obvykle ptáme, na teplotu, při které se plast ještě netaví. Příkladem jsou fólie z PETP na pečení, teploty okolo 200 °C.

Bod tání PETP je 245 – 250 °C.

Zde se nepředpokládá ani dlouhodobé použití, ani opakované použití. Fólie ani není mechanicky namáhána.



DEGRADACE TERMICKÁ PLASTŮ 2

- EXTRÉMNÍM PŘÍPADEM TERMICKÉ DEGRADACE PLASTŮ JE **HOŘENÍ**
- **HOŘENÍ** je radikálová reakce
- **HOŘENÍ** je obvykle reakce nežádoucí, ale je výjimka
> **ENERGETICKÁ RECYKLACE PLASTŮ**
- **HOŘENÍ** lze potlačit přidavkem tzv. **RETARDÉRŮ**
HOŘENÍ (*ang. FLAME RETARDANT, zkratka FR*)
- Hovoříme pak o tzv. **FR plastech**
 - Halogenované FR (hlavně sloučeniny brómu)
 - **Bezhalogenové FR**
- Zkratka **FR** se používá i v češtině, český termín (ekvivalent) zatím neexistuje

DEGRADACE TERMICKÁ PLASTŮ 3

Dva typy TERMICKÉ DEGRADACE plastů

- Délka makromolekuly se nemění (alespoň ne zpočátku)> POLYMERANALOGICKÁ reakce
- Délka makromolekuly se mění > reakce ODBOURÁVÁNÍ

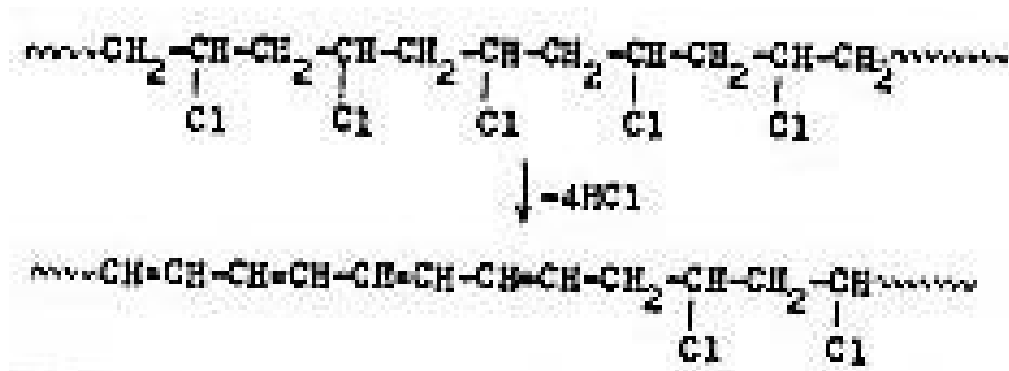
Nejdůležitější plasty podléhající TERMICKÉ DEGRADACI

- **PVC**
- **PS** (možno využít i k chemické recyklaci)
- **POM** (možno využít i k chemické recyklaci)
- **PMMA** (možno využít i k chemické recyklaci)

TERMICKÁ DEGRADACE PVC 1

- Délka makromolekuly se nemění (alespoň ne zpočátku)
- **Je odštěpován HCl, který působí AUTOKATALYTICKY!**
- Vznikají dvojně vazby podél řetězce, pak konjugované > **změna barvy** od **nažloutlé** přes **hnědou** do **černé**
- Nakonec zbude černá koksovitá hmota
- **PRINCIP STABILIZACE: ZACHYTÁVÁNÍ HCl**
 - Sloučeniny Pd, Cd, Ba, Sn (nyní většinou zakázané)
 - **Sloučeniny Zn a Ca** – méně účinné, ale zatím bez námitek

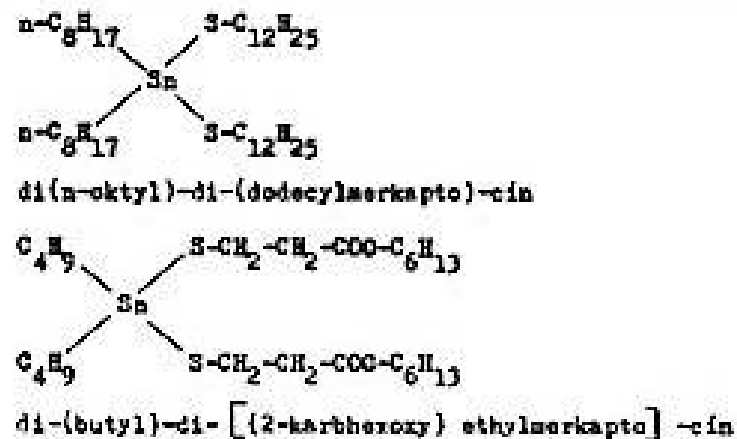
TERMICKÁ DEGRADACE PVC 2



- reakci urychluje Fe
- následuje oxidace > ÚPLNÁ DESTRUKCE plástu

MECHANISMUS PŮSOBENÍ

- Cl se naváže na Sn
- -S-R se naváže na hlavní řetězec a tak nedojde ke vzniku dvojné vazby a HCl



TERMICKÁ & UV & Fe DEGRADACE PVC 3



5. 5. 2014

DEGRADACE
PLASTICHOV 12_2011

TERMICKÁ DEGRADACE PVC 4

Z TOHO PLYNE POUČENÍ

- **Nepoužívejme PVC při vysokých teplotách, stejně má T_g 80 °C**
- **Nepoužívejme PVC pro přímý styk s neupraveným Fe**
- **Při zpracování může degradovat**
- **Opatrně svařovat, raději VF než tepelně**
- **Pokud možno lepit, nemáme-li VF nebo regulovatelné svařování teplem**
- **„Degradací“ ve smyslu ztráty vlastností může být i vytěkání změkčovadel > ztvrdnutí fólií > lámavost**
- **Fólie z tvrdého (neměkčeného) PVC jsou obvykle bez problémů s těkáním aditiv**

Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 1



**Zahradní nábytek –
ostrov Kos (Řecko)**

**„Křídování“ >
degradace ve
hmotě >
DESTRUKCE**



Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 2

- **Z hlediska konzervátora a restaurátora asi NEJDŮLEŽITĚJŠÍ!**
- Plasty se OBVYKLE dělí podle této stability na několik skupin:
 - **MÁLO STÁLÉ** – PP, PE, PS, ABS (vliv dienu u ABS a houževnatého PS)
 - **DOBŘE STÁLÉ** - PC, PETP, PBTP,
 - **VÝBORNĚ STÁLÉ** - **PMMA a akryláty, PTFE a fluoroplasty obecně**

Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 3

- Část slunečního záření o vlnové délce 290 – 400 nm
- Cca. jen 5 % energie slunečního záření
- Vlivy:
 - Znečištění ovzduší
 - Nadmořská výška
 - Roční období
 - Zeměpisná poloha

Chromoforní skupiny > EXCITOVANÝ STAV

- **=C=O (270 – 360 nm)**
- **=C=C= (200 – 250 nm)**
- **Aromatická jádra (do 350 nm)**

Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 4



polymer

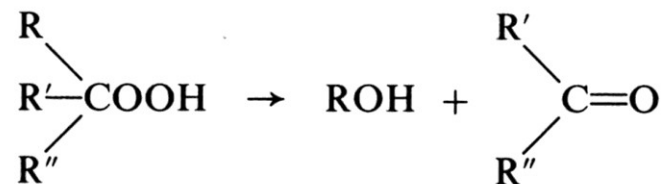
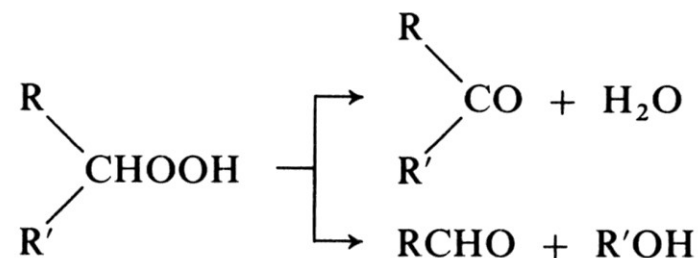
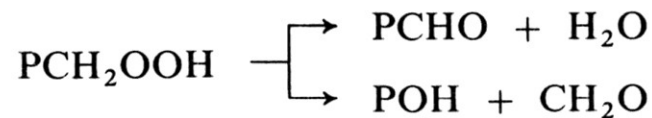
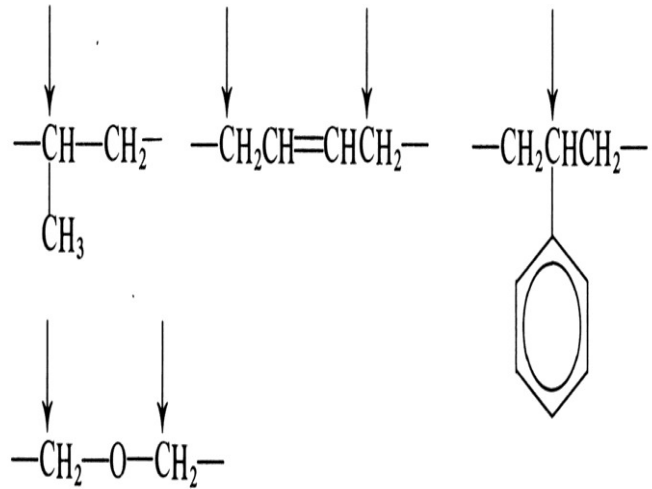
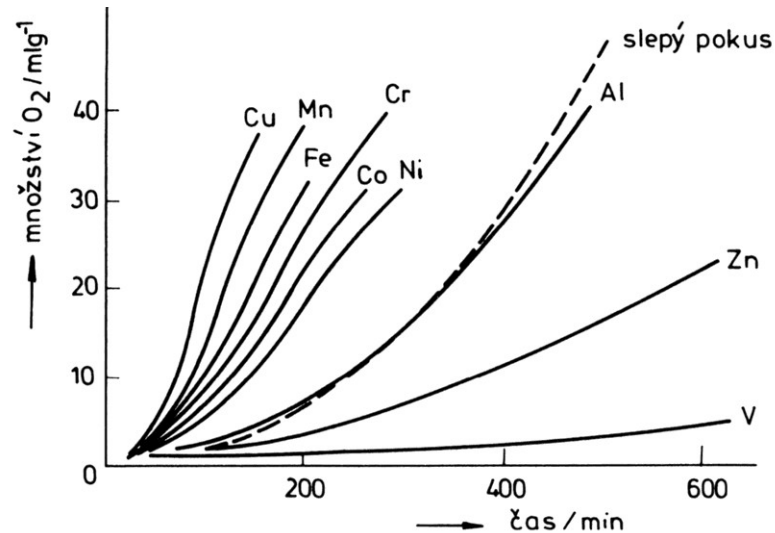


Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 5



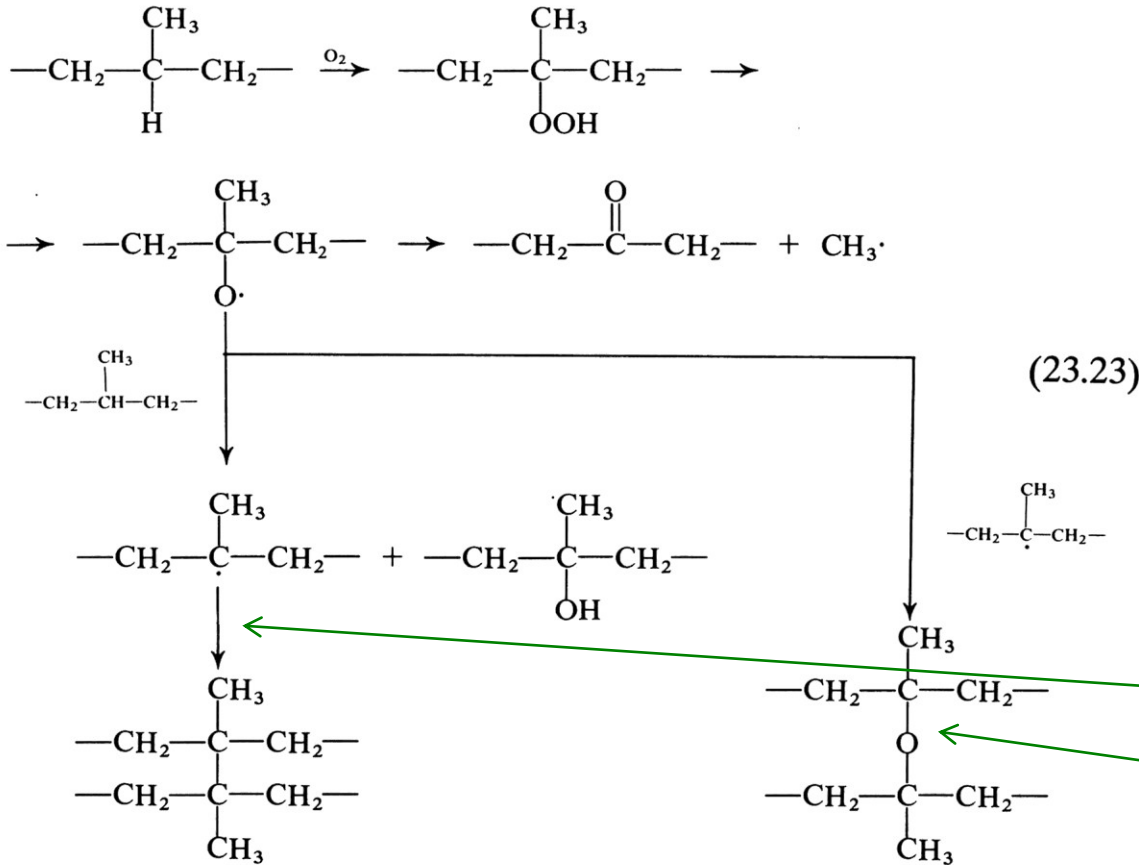
Skupiny citlivé na OXIDACI

VLIV KATIONTŮ KOVŮ PŘECHODNÉ VALENCE NA OXIDACI PP



Obr. 23.11. Vliv kovových iontů na oxidaci izotaktického polypropylenů v roztoku 1,2,4-trichlorbenzenu při 125 °C (koncentrace 2,38 mol l⁻¹, množství katalyzátoru 7,9 · 10⁻⁴ mol l⁻¹)

Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 6



**MÁLO
PRAVDĚPODOBNÉ
> KOMBINACE
MAKRORADIKÁLŮ
> SÍŤOVÁNÍ PP JE
VELMI OBTÍŽNÝM!**

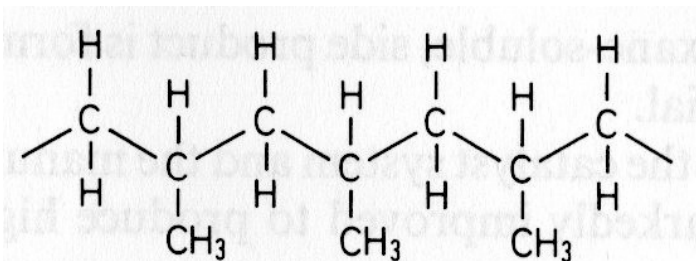
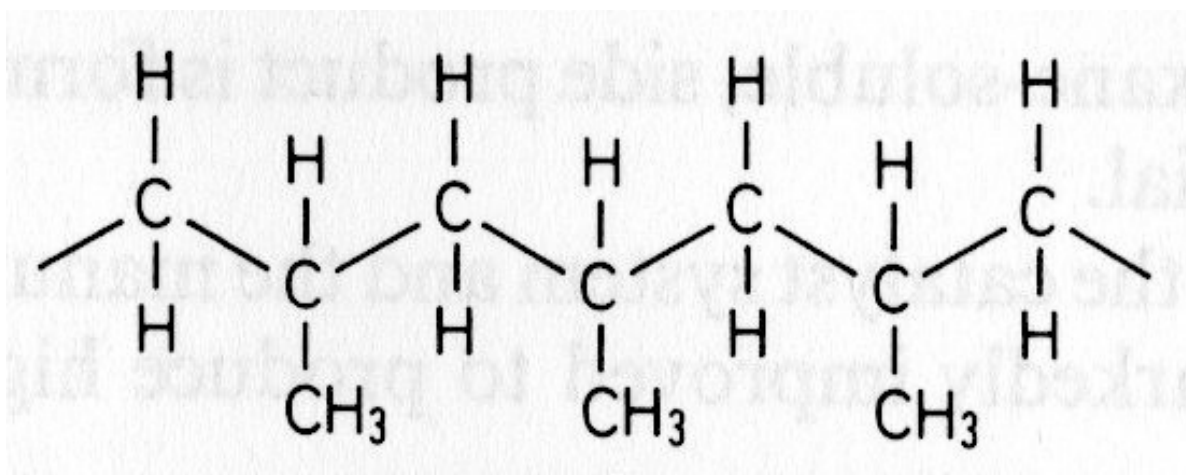
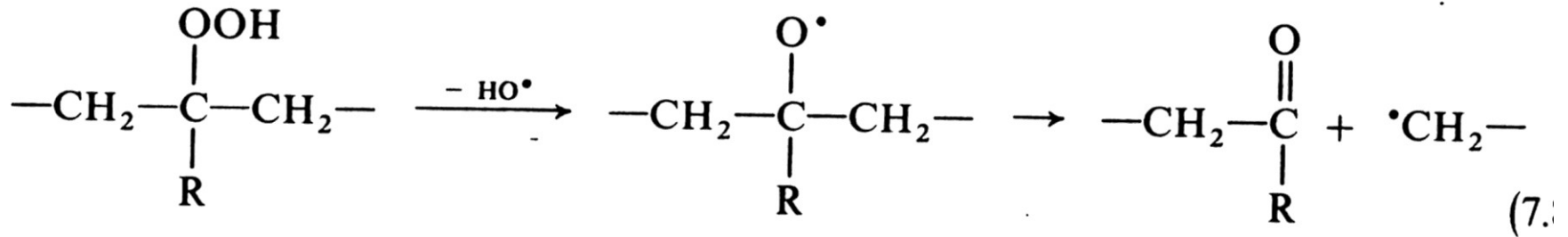


Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 7



**VELMI
PRAVDĚPODOBNÉ
> ROZPAD
MAKROKADIKÁLŮ
> SNÍŽENÍ MW**

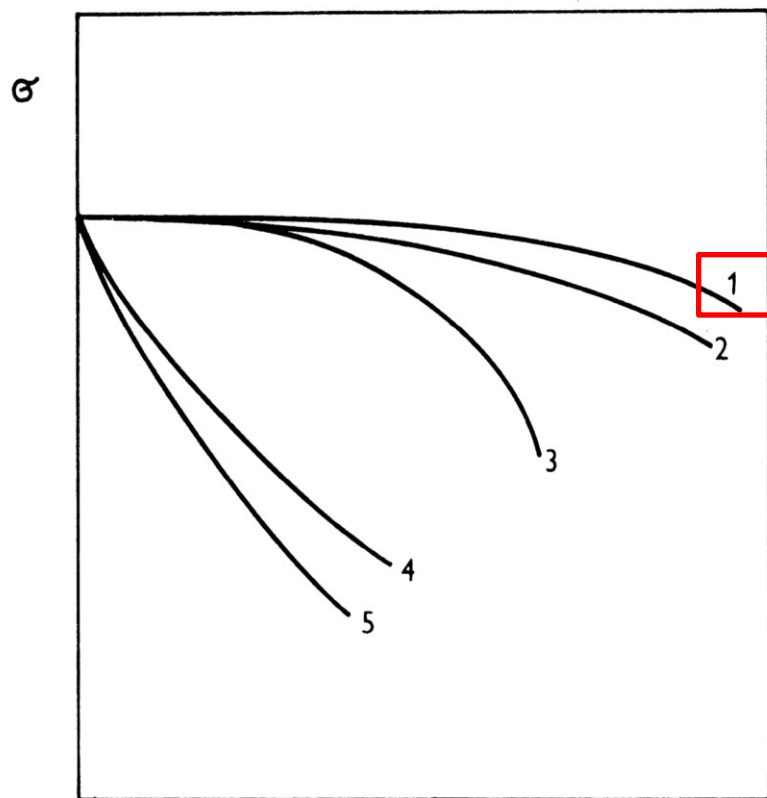
Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 8

Jak problému čelit?

UV stabilizace

- **Reflexe záření (pigmenty a plniva)**
- **Absorpce záření (pigmenty, benzofenony))**
- **Zhášení excitovaných stavů (sloučeniny Ni)**
- **Rozklad hydroperoxidů (fosfity, fenoly, HALS)**

Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 9 (literatura 1)



**Obvykle se udává
pokles relativního
prodloužení při
přetržení a ne
pevnost v tahu**

Obr. 6 Schematické znázornění vlivu pigmentů na odolnost polyethylenu vůči stárnutí. ²⁰ σ – pevnost v tahu, t – doba expozice. 1–1 % sazí, 2–1 % oxidu železitého, 3–0,1 % ftalocyaninové zeleně, 4–0,1 % oxidu titaničitého, 5 – bez přísady plniva.

Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ

10

Jaké z toho plynou závěry pro konzervátora a restaurátora?

- **Vyhnout se foto-chemicky nestabilním plastům ve vnější aplikaci, tedy raději ne PP**
- **Použít plasty, které jsou už svojí chemickou podstatou foto-chemicky nestabilní, např. PC a PETP**
- **Pokud se nejedná o transparentní použití, pak je vhodný PVC (střešní fólie)**

Povětrnostní stabilita plastů podle literatury (5) - I

velmi dobře odolné polymery:

polyvinylfluorid
polyvinylidenfluorid
polychlortrifluorethylen
polytetrafluorethylen

polymethylmethakrylát

pryže z fluoroelastomerů
pryže z chlorsulfonovaného polyethylenu
pryže z akrylátových kaučuků

dobře odolné polymery:

stabilizovaný polyetylen rozvětvený i lineární

stabilizovaný neměkčený polyvinylchlorid

polyesterové skelné lamináty

fenolformaldehydové pryskyřice
melaminformaldehydové pryskyřice
pryže ze silikonového kaučuku
pryže z ethylen-propylenového kaučuku

středně odolné polymery:

stabilizovaný polypropylen

stabilizovaný polybutylen

stabilizovaný polyethylen-butylen

stabilizovaný polystyren

stabilizovaný ABS

stabilizovaný SAN

měkčený polyvinylchlorid

stabilizovaný kopolymer vinylchlorid / vinylacetát

polyakrylonitril

polyethylentereftalát

polykarbonát

epoxidové pryskyřice

pryže z chloroprenového kaučuku

pryže z butadien-akrylonitrilového kaučuku

pryže z polysulfidového kaučuku

pryže z butylkaučuku

Povětrnostní stabilita plastů podle literatury (5) - II

středně až málo odolné polymery:

polyvinylidenchlorid

nitrát celulosy

acetát celulosy

acetobutyrate celulosy

pryže na bázi přírodního kaučuku

pryže na bázi butadien-styrenového kaučuku

málo odolné polymery:

polyethylen rozvětvený i lineární

polypropylen

polybutylen

poly-4-methyl-1-penten

polystyren

ABS

SAN

polyamidy

polyurethany

polyimidy

polyoxymethylen

polyfenylenoxid

polysulfony

močovinoformaldehydové pryskyřice

Povětrnostní stabilita plastů několik mýtů

- **PVC je řazeno do skupiny s PP a PE. To může mít několik důvodů:**
 - Je míněno měkčené PVC
 - Vliv degradace při zpracování PVC na měřený vzorek
 - Opisování starých údajů, z doby kdy se vinylchlorid dělal z acetylénu > PROČ?