

Polymery a plasty v praxi

DEGRADACE & STABILIZACE PLASTŮ

RNDr. Ladislav Pospíšil, CSc.

pospisil@gascontrolplast.cz

29716@mail.muni.cz

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

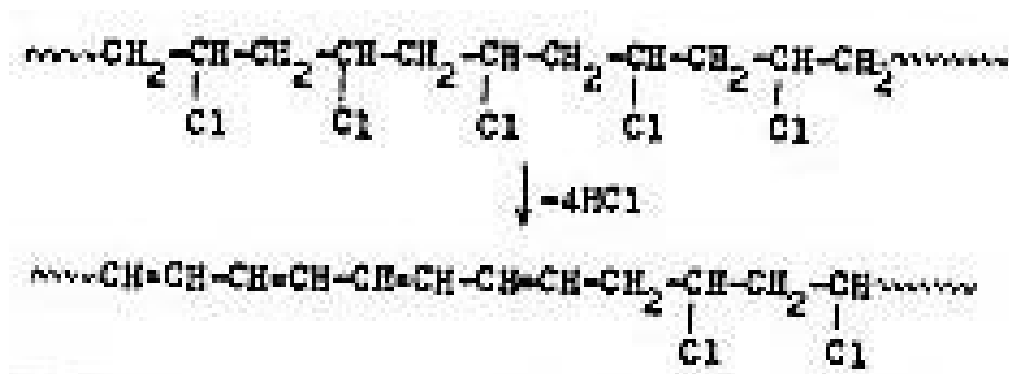
Nejdůležitější plasty podléhající TERMICKÉ DEGRADACI

- **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 Pb, Cd, Ba, Sn (nyní většinou zakázané)
 - **Sloučeniny Zn a Ca** – méně účinné, ale zatím bez námitek

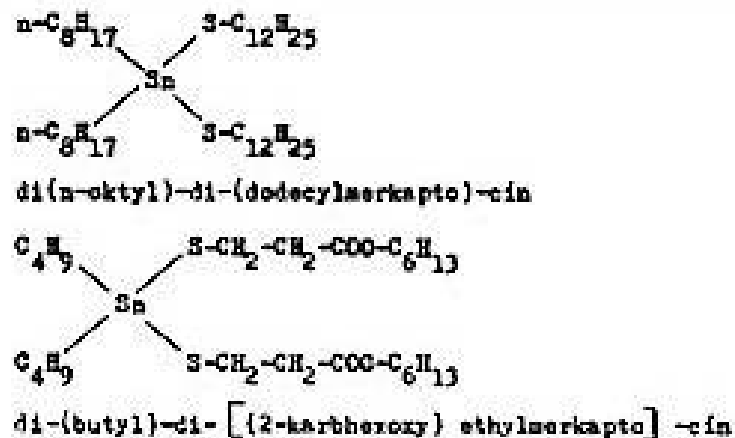
TERMICKÁ DEGRADACE PVC 2



- reakci urychluje Fe
- následuje oxidace > ÚPLNÁ DESTRUKCE plastu

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



19. 5. 2017

DEGRADACE
PLASTIC MS 2017

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)
PLNĚNÝ (CaCO₃)PP



**„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, PVC

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

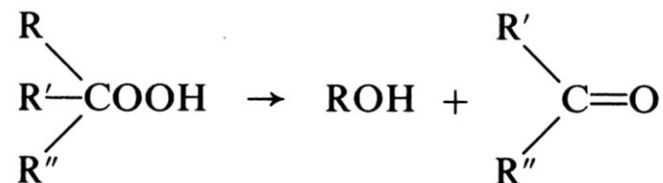
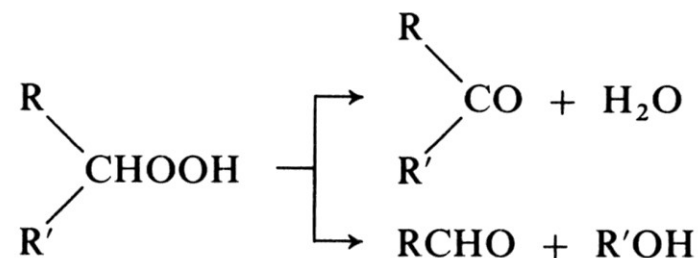
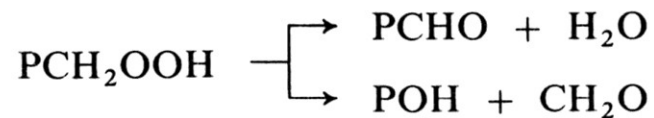
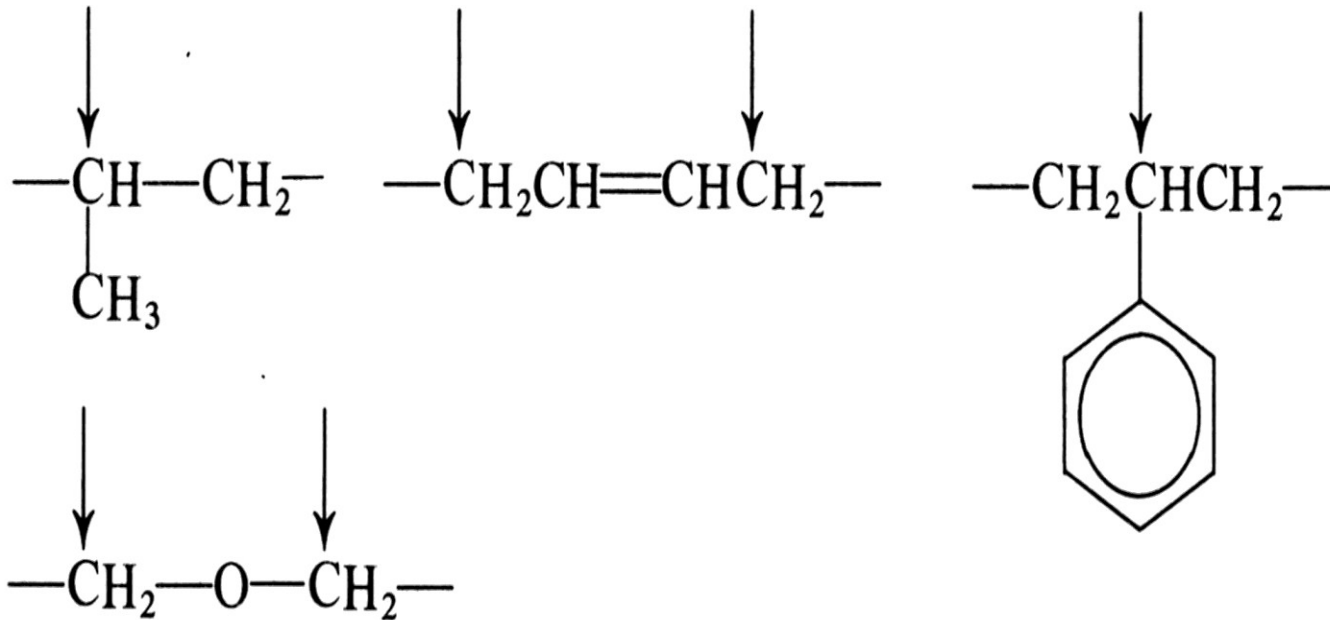


Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 5

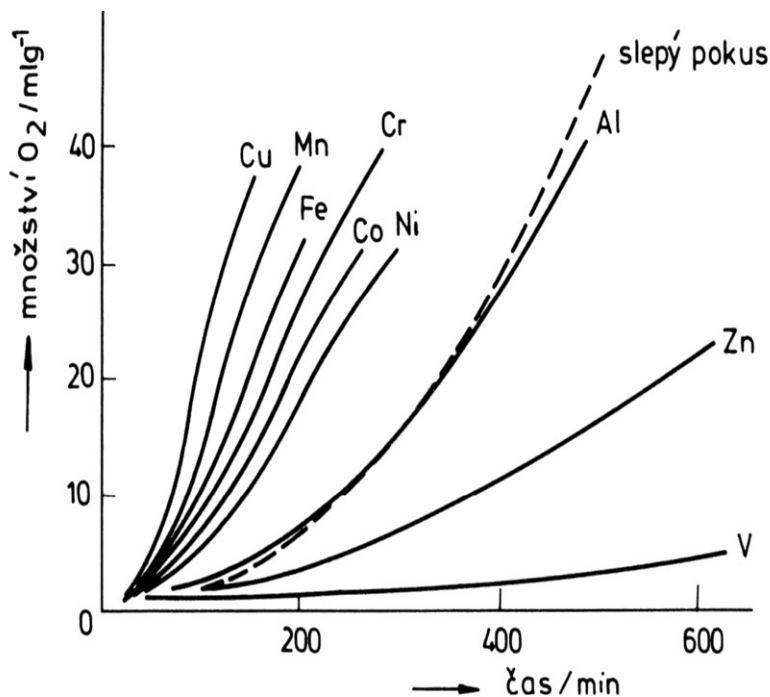
Skupiny citlivé na OXIDACI



VLIV KATIONTŮ KOVŮ PŘECHODNÉ VALENCE NA OXIDACI PP



Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 5a



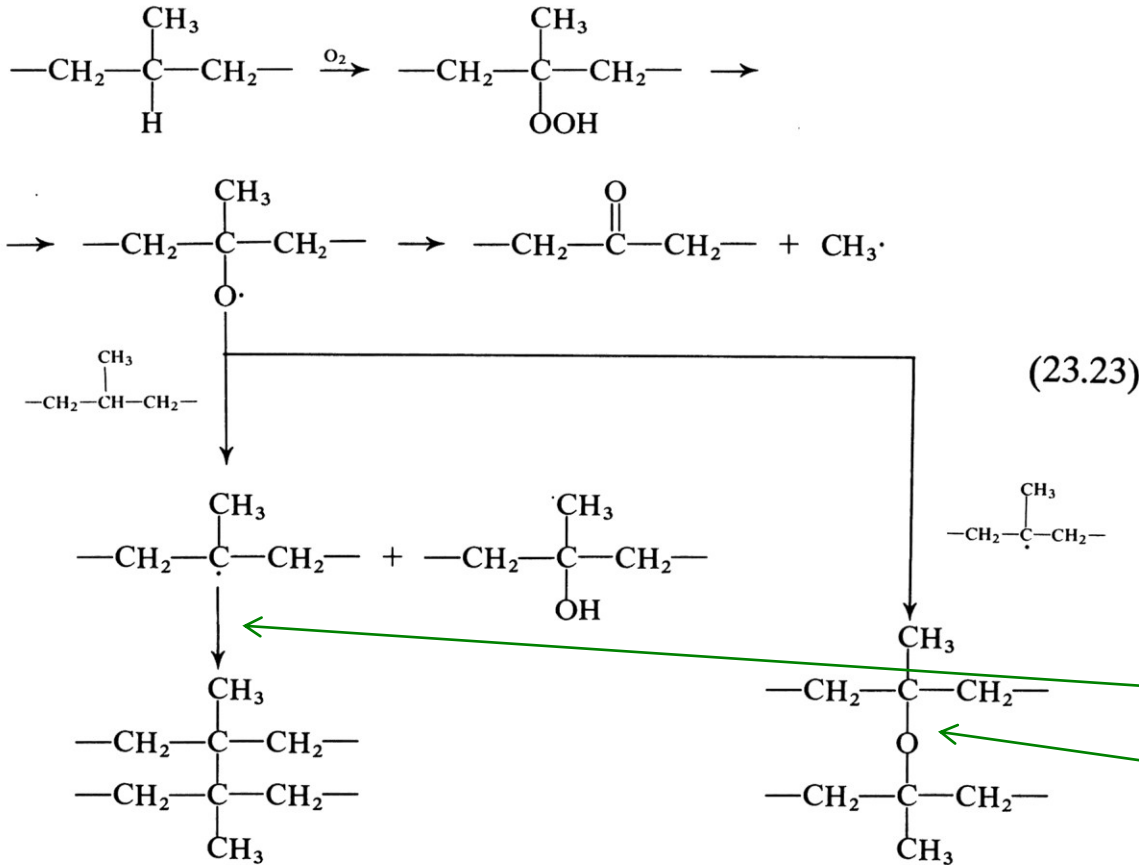
**Jak se tento PROBLÉM
řeší?**

**Stabilizátory zvané
DEZAKTIVÁTORY
KOVŮ**

Obr. 23.11. Vliv kovových iontů na oxidaci izotaktického polypropylenu 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!**

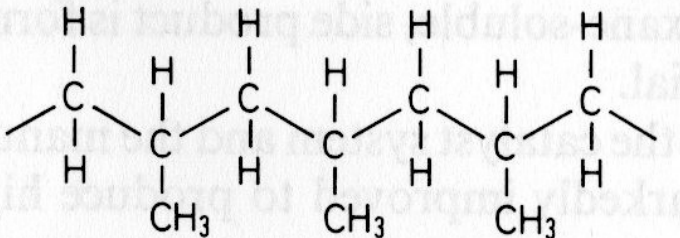
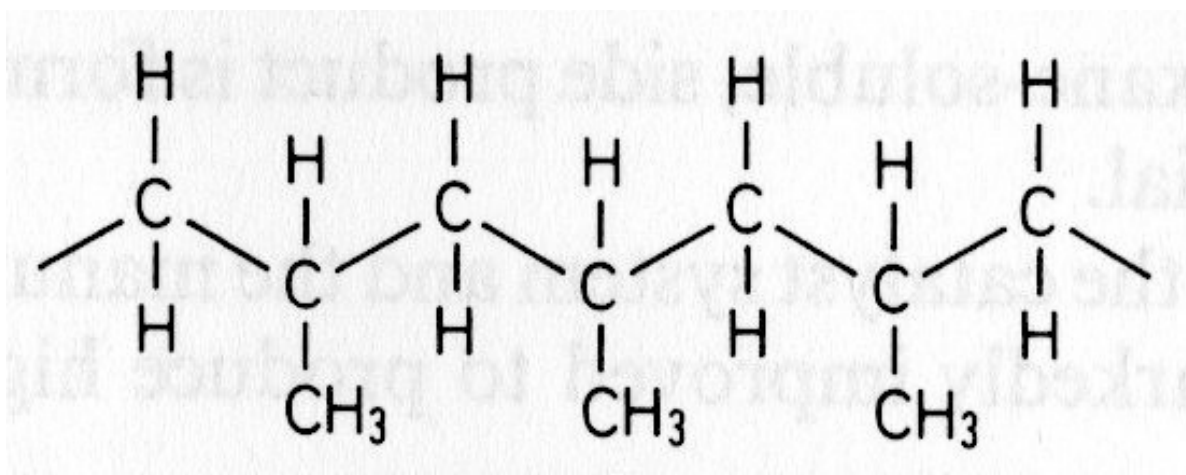
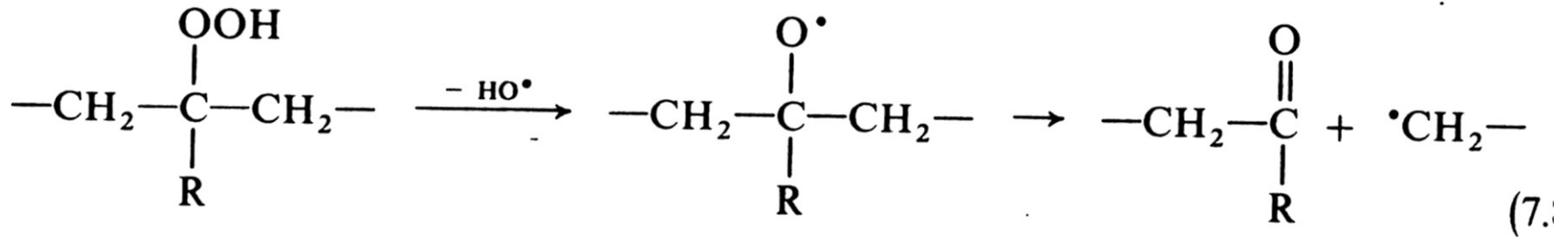


Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 7



**VELMI
PRAVDĚPODOBNÉ
> ROZPAD
MAKRORADIKÁLŮ
> SNÍŽENÍ MW**

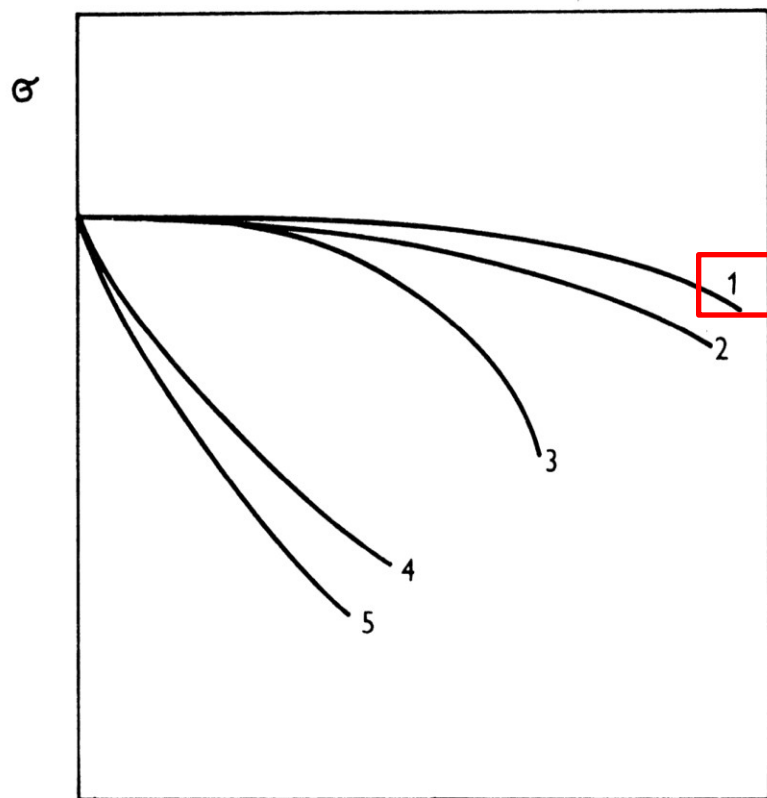
Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ 8

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 přídavku 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 stabilní, např. PVC, PMMA, PC a PETP**
- **Pokud se nejedná o transparentní použití, pak je velmi vhodný PVC (střešní fólie)**

Foto-chemická DEGRADACE PLASTŮ

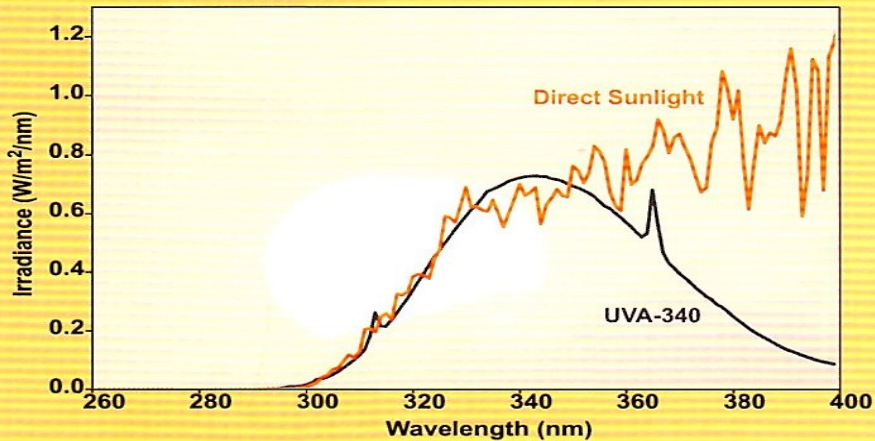
11

UV testy v přirozeném prostředí

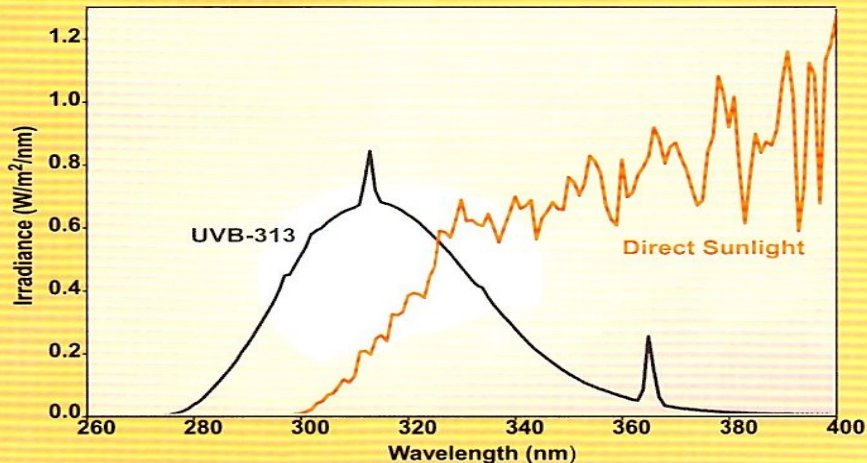
- **FLORIDA TEST** testování vzorků plastů a nátěrů na Floridě
- **ARIZONA TEST** testování vzorků plastů a nátěrů na Floridě
- **Proč se méně testuje v tuzemsku > nízký roční úhrn energie UV záření**
- **Světová mapa ročních úhrnů energie UV záření**

UV stabilita plastů – laboratorní testování I

Lamp Spectra



The UVA-340 spectrum is the best available simulation of sunlight in the UV region, where most of the damage to durable materials occurs.



UVB-313 exposures may be useful for testing very durable materials, such as automotive coatings or roofing materials.

QUV Lamps

UVA-340 Lamps

The UVA-340 lamps give an excellent simulation of sunlight in the critical short wavelength region from 365 nm down to the solar cut-off of 295 nm.

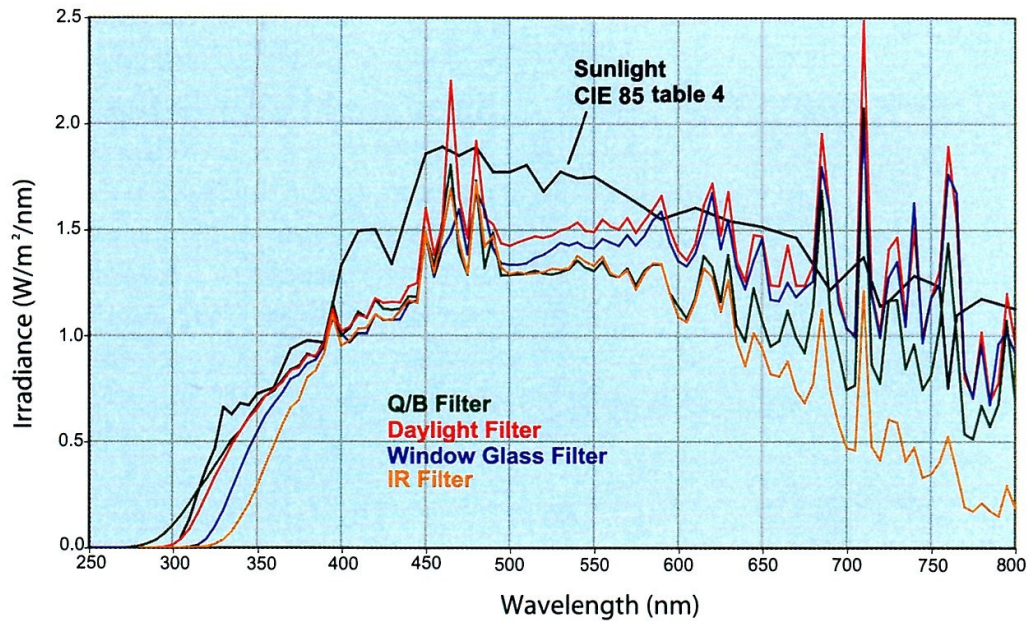
UVB-313 Lamps

The UVB-313 lamps maximize acceleration utilizing short-wave UV that is more severe than the UV normally found at the earth's surface. Consequently, these lamps may produce unrealistically severe results for some materials. UVB-313 lamps are most useful for QC and R&D applications, or for testing very durable materials.

Fluorescent Lamp Advantages

- * Fast results
- * Simplified irradiance control
- * Stable light spectrum
- * Minimal maintenance
- * Long lamp life
- * Low price and operating cost

UV stabilita plastů – laboratorní testování II

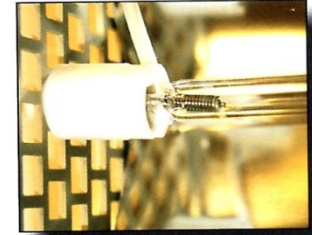


Different filters are used to achieve different spectra for various applications. For maximum acceleration, test materials can be exposed to the equivalent of noon, summer sunlight for 24 hours a day. See Q-Lab Technical Bulletin LX-5060 for a detailed discussion.

**Realističtější simulace UV
složky slunečního záření
Stárnutí probíhá pomaleji
Dražší provoz**

Full Spectrum Xenon Lamps

Xenon arc lamps give the ultimate correlation to the full spectrum of natural sunlight. Air-cooling makes them economical, efficient and low maintenance. Lamps last for 1500 hours.



Optical Filters

A choice of optical filters is available to simulate a variety of service environments including direct sunlight and sunlight through window glass. Filter performance does not decline with age; therefore, filters do not need to be replaced unless the glass is broken.



Water Spray

Outdoor moisture attack is simulated via a pure water spray. Two nozzles are located in the top of the chamber. Spray can be programmed to operate during either the dark or light cycle.

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 polyethylen 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?

Důležité jsou:

- **teplota,**
- **čas,**
- **mechanické napětí,**
- **kyslík**

Chemická odolnost plastů I

Tab. 23.29. Odolnost plastů proti chemikáliím

Zkratka plastu	horká voda	Kyseliny			Zásady		anorganické soli	halogeny	oxidační činidla	Uhlovodíky			alkoholy	ethery	estery	ketony	aldehydy	aminy	organické kyseliny	pohonné směsi	minerální oleje	tuky, rostlinné oleje	možnost vzniku koroze za napětí v rozpouštědlech
		slabé	silné	fluorvodíková	slabé	silné				alifatické	aromatické	halogenované											
HDPE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K	
LDPE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K
EVA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
CSM	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PP, PB	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K
PS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K
hPS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K
SAN	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K
ABS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K
ASA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PVC	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PVC měkčený	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PTFE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PCTFE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PVF	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
POM	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PPO/PS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Penton	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
PMMA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	K
PC	○	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

Chemická odolnost plastů II

Tab. 23.29. – pokračování

Zkratka plastu	horká voda	Kyseliny			Zásady		anorganické soli	halogeny	oxidační činidla	Uhlovodíky			alkoholy	ethery	estery	ketony	aldehydy	aminy	organické kyseliny	pohonné směsi	minerální oleje	tuky, rostlinné oleje	možnost vzniku koroze za napětí v rozpouštědlech
		slabé	silné	fluorovodíková	slabé	silné				alifatické	aromatické	halogenované											
PETP	=	+	×		×	+	+		+	+	+	=	×	+	+	+			+	+	+	+	κ
PBTP	=	○	=		+	+	+		+	+	×	=	+	+	○	=			×	+	+	+	κ
PA 6, 66	○	○	○	○	×	+	+	○	○	×	×	×	×	+	+	+	×	+	×	+	+	+	κ
PA 610	○	○	○	○	×	+	+	○	○	×	×	=	×	+	+	+	×	+	×	+	+	+	κ
PA 11, 12	○	○	○	○	×	×	+	○	○	+	×	×	×	+	+	+	○	+	×	+	+	+	κ
PUR	=	×	○	○	×	×	+	○	○	+	×	=	×	×	×	+	+	○	+	+	+	+	κ
PF	○	○	○	○	○	○	+	○	○	×	×	×	×	×	×	+	+	○	+	×	+	+	κ
MF	+	○	○	○	×	○	+	○	○	×	×	×	×	×	×	+	+	○	+	×	+	+	κ
UP univ.	○	×	○	○	×	○	+	○	○	+	○	○	×	○	○	○	○	×	○	+	+	+	κ
EP	+	+	+	+	+	+	+	○	○	+	+	○	+	○	○	○	○	○	○	+	+	+	κ
CA	○	+	○	○	○	○	+	○	○	+	×	○	+	○	○	○	○	○	○	+	+	+	κ
CP	○	○	○	○	○	○	+	○	○	+	○	○	+	○	○	○	○	○	○	+	+	+	κ
CAB	○	+	○	○	×	○	+	○	○	+	○	○	+	○	○	○	○	○	○	+	+	+	κ

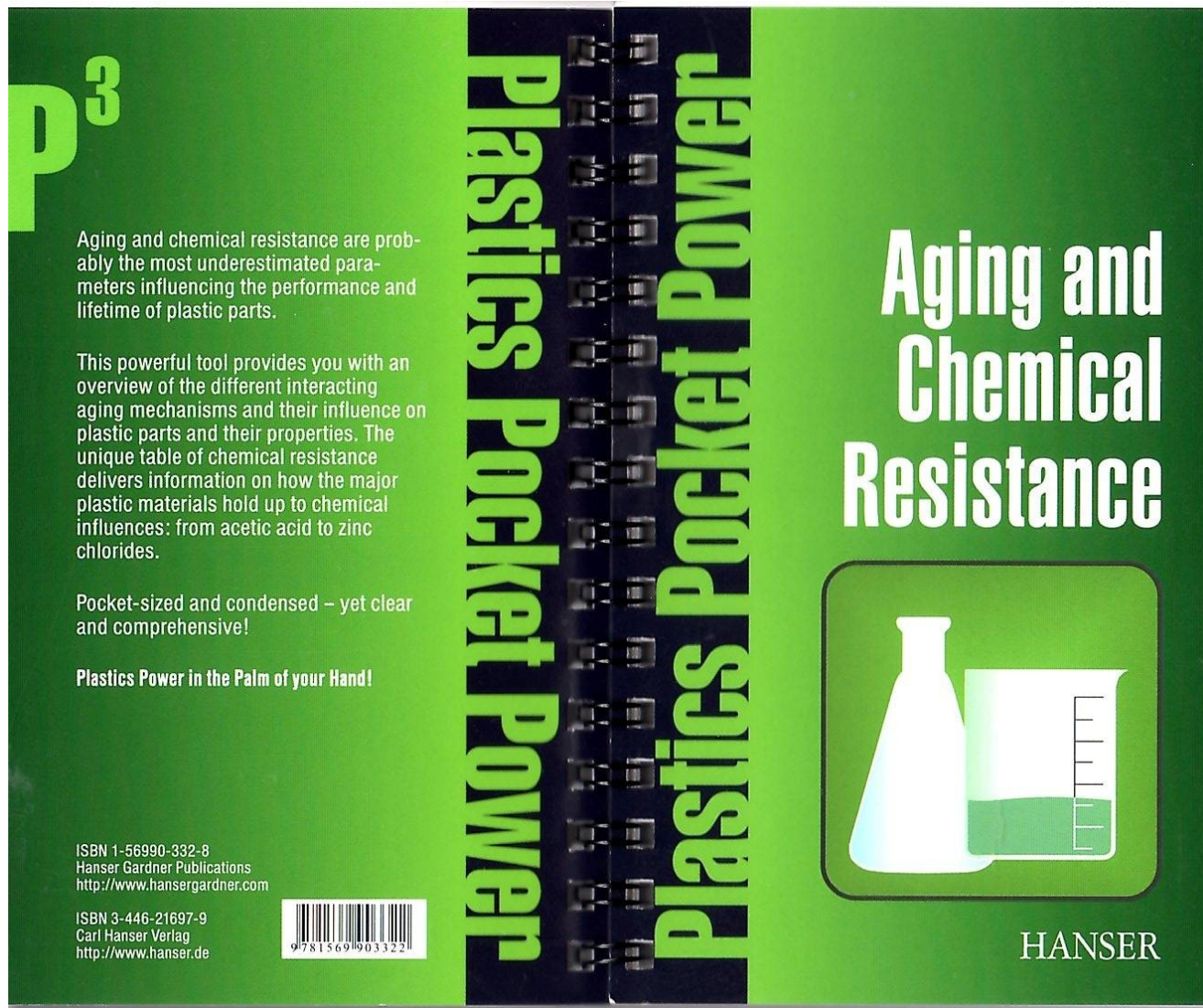
- + odolává dobře
- × odolává dobře až středně
- odolává středně
- = odolává špatně
- neodolává

prázdné místo značí, že zkouška nebyla provedena

NEODOLÁVÁ FENOLŮM

NEODOLÁVÁ ZA ZVÝŠENÝCH TEPLŮT

Chemická odolnost plastů III



Důležité jsou:

- **teplota,**
- **čas,**
- **mechanické napětí,**
- **kyslík**