

# KOROZE A STÁRNUTÍ PLASTŮ



**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## Znehodnocování plastů:

1) proces (koroze, stárnutí)

2) ztráta jakosti, ztráta pevnosti aj. vlastností

## Znehodnocování (tři úrovně):



**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

# SYSTÉM ZNEHODNOCOVÁNÍ

**Materiálový  
podsystem**

**Podsystem  
prostředí**

časový činitel

Plasty, kompozity  
Práškové plasty  
Organické povlaky

voda, půda  
chemické látky a směsi  
rozpouštědla, paliva,  
potraviny, nápoje, .....

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

**Časový  
činitel**

**krátkodobý  
účinek**

**dlouhodobý  
účinek**

**krátký interval procesu**



**postupné znehodnocování**

**výsledek: dílčí znehodnocení**

**dlouhý interval procesu**



**postupné znehodnocování**

**výsledek: celkové znehodnocení**

**Povrchové úpravy materiálů**  
**Koroze a stárnutí plastů**

## Znehodnocení plastu

**souhrn znehodnocených vlastností plastu,  
které neumožní plnit během požadované doby stanovené funkce  
a to pro plastový výrobek nebo jeho část**

### hlavní vlastnosti:

odolnost prostředí  
mechanická pevnost  
estetická úroveň

Užitná hodnota

### jiné vlastnosti:

tvárová stálost  
vhodnost kombinace  
historický pohled  
povrchová úprava

Souhrnné zhodnocení znehodnocení

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## ROZDÍL OD KOROZE KOVŮ

- OBSAH VYLUHOVATELNÝCH SLOŽEK  
(změkčovadel, plniv, barviv, antioxidačních aj. přísad)
- VRATNÉ A NEVRATNÉ ZMĚNY



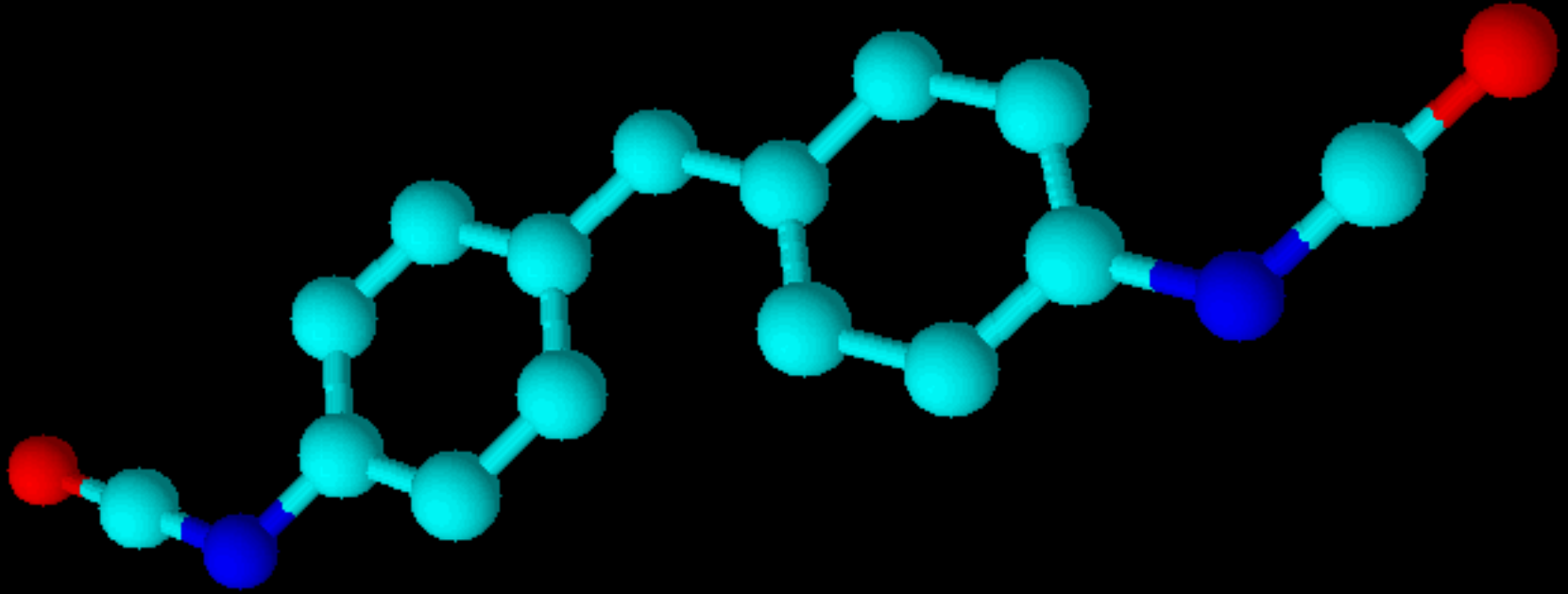
SORPCE - DESORPCE  
BOBTNÁNÍ - SMRŠTĚNÍ

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

<b>Činitelé materiálu</b>	<b>Činitelé konstrukce</b>	<b>Činitelé prostředí</b>	<b>Časový činitel</b>
chemické složení	materiálová skladba	chemické složení	čas interakce
struktura nehomogenity	konstrukční uspořádání	přítomnost stimulatorů	četnost interakce
nečistoty příměsi	druh spojování	oxidační vlastnosti	četnost změn
jakost povrchu		teplotní změny	
čistota povrchu		mechanické vlivy	
		hydro vlivy	

# Povrchové úpravy materiálů

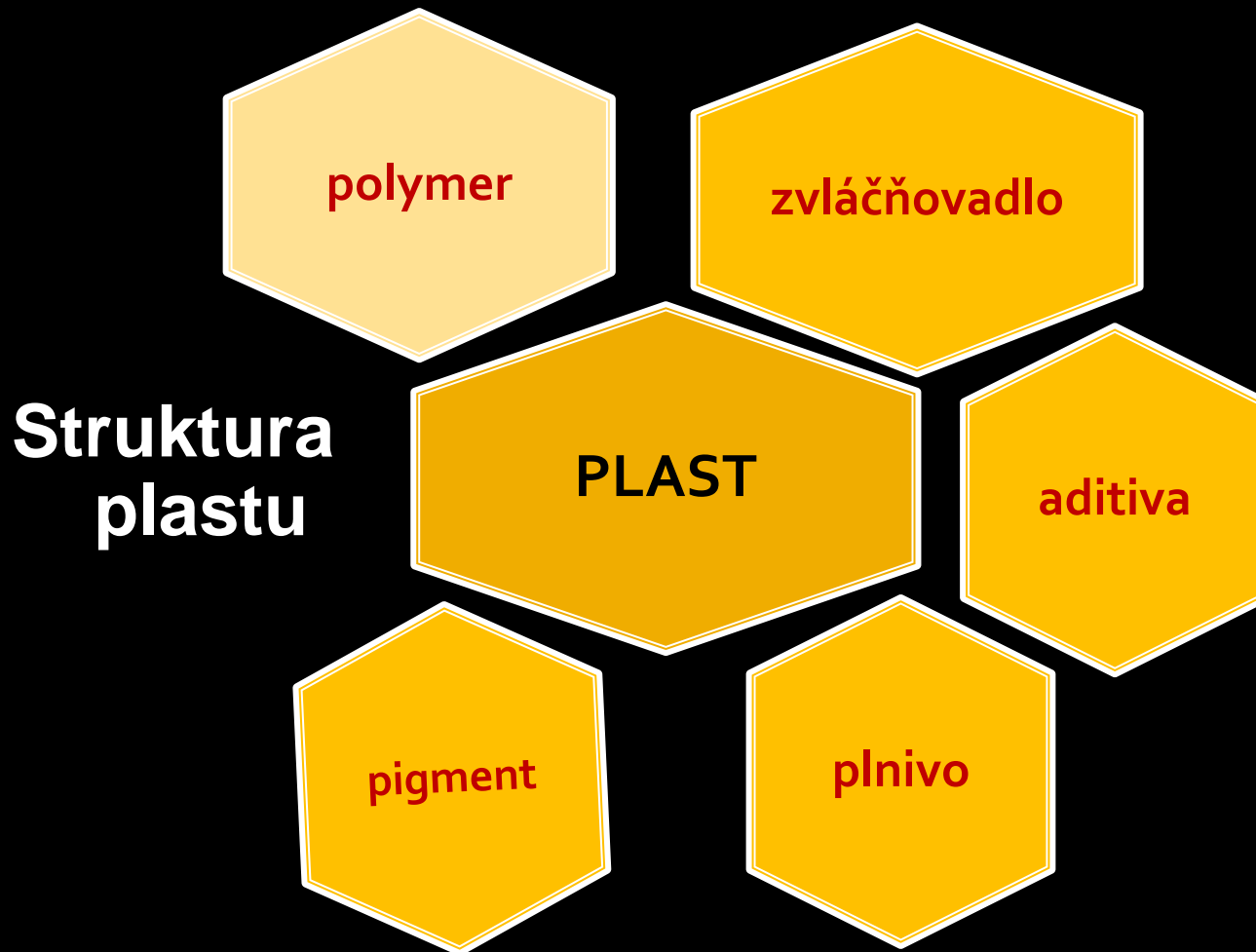
## Koroze a stárnutí plastů



# Povrchové úpravy materiálů

## Koroze a stárnutí plastů





**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## Druhy prostředí:

- fyzikálně aktivní prostředí

bobtnání - děje vratné

bobtnání – smrštění (přechodový stav)

bobtnání může přecházet v rozpouštění  
(stav nevratný)

- chemicky aktivní prostředí

chemická interakce - nevratný stav

**Povrchové úpravy materiálů**  
**Koroze a stárnutí plastů**

## CHEMICKY AKTIVNÍ PROSTŘEDÍ:

Toto prostředí reaguje s polymerem a na rozdíl od fyzikálně aktivního prostředí způsobuje chemické reakce s polymerním materiálem a změny v polymeru, které jsou **nevratné**.

Při interakci dochází k závažným nežádoucím změnám polymerních materiálů, především ke změnám rozhodujících funkčních vlastností.

### Dílčí děje procesu:

- adsorpce složek chemického prostředí na povrch polymeru,
- difúze složek chemického prostředí polymerem,
- vzájemná interakce složek chemického prostředí s polymerem,
- difúze zplodin interakce z vnitřku polymeru na povrch.

**Povrchové úpravy materiálů**  
**Koroze a stárnutí plastů**

# System koroze plastů

soustava plastový materiál - prostředí,

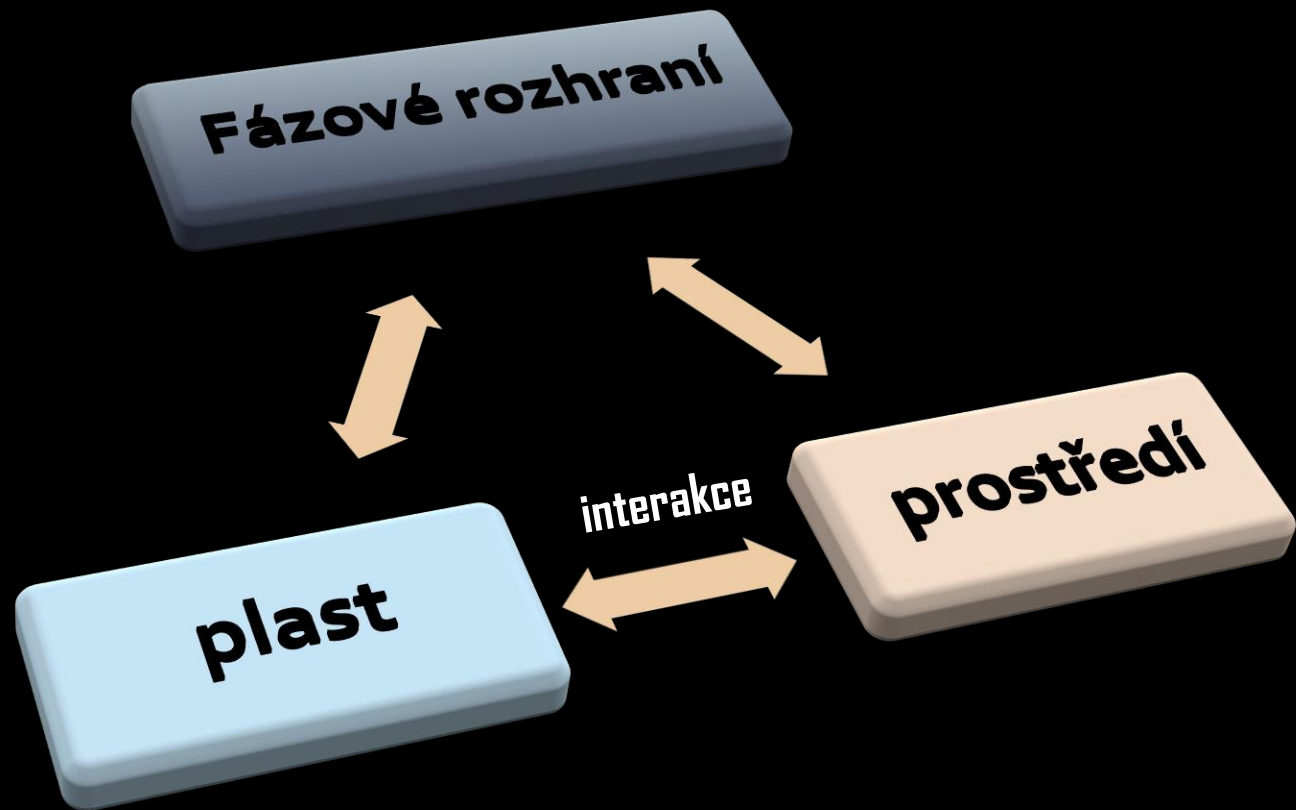
ve které za daných podmínek dochází

k procesu postupného znehodnocování plastu (pryže)

v určitém časovém intervalu a

na určité úrovni pravděpodobnosti.

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů



**Interakce na povrchu polymeru**

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## Dílčí děje procesu:

- difúze do materiálu
- desorpce z materiálu (možnost vyluhování)
- bobtnání nebo smrštění (stav vratný)
- chemická interakce → nevratný stav

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## ROZDÍL OD KOROZE KOVŮ

– význam difúze do plastu

- Obsah vyluhovatelných složek  
(změkčovadel, plniv, barviv, antioxidačních aj. přísad)

Vratné změny:

Nevratné změny:

**SORPCE - DESORPCE**  
**BOBTNÁNÍ - SMRŠTĚNÍ**

**INTERAKCE CHEMICKÁ**

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## I. Fáze (fyzikální) - ADSORPCE

- Adice plynné (rozpuštěné) látky na povrch
- Absorpce složek prostředí do plastu

## II. Fáze (chemická) CHEMISORPCE

- Chemická interakce adsorbované látky s podkladem (substrátem)
- Chemická interakce složek prostředí se složkami plastu

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů





fáze fyzikální

fáze fyzikální + fáze chemická

# Povrchové úpravy materiálů

## Koroze a stárnutí plastů

## Povrchové napětí

efekt, při kterém se povrch tekutin chová jako elastická fólie a snaží se dosáhnout co možná nejhladšího stavu s minimálním rozpětím.

povrch tekutiny se snaží dosáhnout stavu s nejmenší energií.

Povrchové napětí je výsledkem vzájemné interakce přitažlivých sil molekul nebo atomů, z nichž se skládá povrchová vrstva.

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

Rozpouštědlo	Povrchové napětí $\sigma$ (N/m)
aceton	23,30
etanol	22,55
propanol	23,70
toluen	28,40
N-hexan	18,40
dietyléter	16,40
voda	72,75

Železo 60 N/m; PE 25 N/m; teflon < 20 N/m

## Povrchové úpravy materiálů

### Koroze a stárnutí plastů

## **Kohézní hustota energie**

je pro dané rozpouštědlo konstantou  
pro určování rozpouštěcí schopnosti rozpouštědla

Odmocnina ze soudržné energie je označována

## **Parametr rozpustnosti $\delta$**

podle Hansena lze definovat podle rovnice

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## PARAMETRY ROZPUSTNOSTI:

- NEPOLÁRNÍ POLYMERY – ODOLNOST V NEPOLÁRNÍCH MÉDIÍCH  
rozdílnost polarity polymeru a prostředí lze usuzovat podle  
**parametrů rozpustnosti  $\delta$ :**

čím menší rozdíl  $\delta$  (polymer) a  $\delta$  (prostředí) tím větší bobtnání nebo rozpouštění

příklad:  $\delta$  polyvinyalkohol  $\approx$   $\delta$  voda

dobrá rozpustnost polyvinylakoholu ve vodě

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## Příklady parametrů rozpustnosti rozpouštědel:

Voda	$\delta = 48,0$
Ethanol	$\delta = 26,2$
Toluen	$\delta = 18,3$

## Příklady parametrů rozpustnosti polymerů:

PE	$\delta = 15,8$ až $17,0$
PVAC	$\delta = 18,1$ až $22,7$
PVC	$\delta = 21,4$

### **Příklady:**

Voda – PE	$48 - 17 > 6$	PE	nerozpustný ve vodě
Toluen – polyvinylacetát	$18 - 22 < 6$	PVaC	rozpustný v toluenu

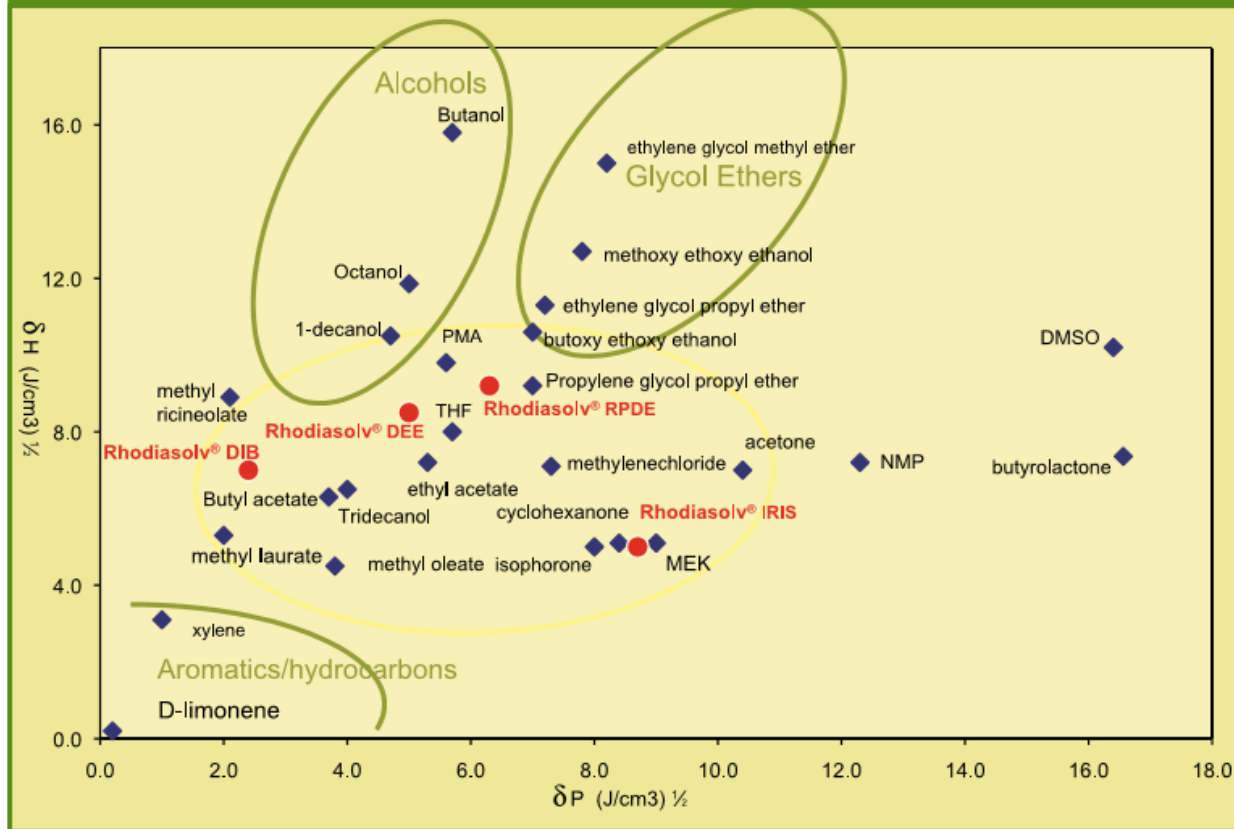
**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

## PARAMETRY ROZPUSTNOSTI:

Polymer	Parametr rozpustnosti $\delta$	Chemické prostředí	Parametr rozpustnosti $\delta$
polytetrafluorethylen	6,20	Hexan	7,25
polyethylen	7,90	Diethylether	7,40
přírodní kaučuk	8,10	Tetrachlormethan	8,60
polypropylen	8,20	Xylen	8,80
butadien-styren kaučuk	8,60	Toluen	8,94
polystyren	8,70	Benzen	9,15 až 9,20
polyvinylacetát	9,40	Dimethylketon	9,89
polyvinylchlorid	9,50 až 9,70	Kyselina octová	10,10
epoxidové praskyřice	10,90	Amoniak	12,20 až 16,30
polyurethan	11,90	Ethanol	12,80
polyamid	13,60 až 14,50	Methanol	14,50
polyvinylalkohol	23,40	voda	23,40 až 24,20

**Povrchové úpravy materiálů**  
**Koroze a stárnutí plastů**

# Hansen Solvent Map



Povrchové úpravy materiáľů  
Koroze a stárnutí plastů



## Obecné principy znehodnocování plastů:

- Vysokomolekulární materiály, jejichž makromolekula je tvořena pouze uhlíkovým řetězcem (např. polyetylen), jsou velmi odolné proti účinkům kyselin, zásad, roztokům solí i některým oxidačním činidlům.
- **Zavedení substituentu** do uhlíkového řetězce vede obvykle ke snižování korozní odolnosti. Tak např. zavedení hydroxylové skupiny –OH nebo jiných funkčních substituentů snižuje odolnost proti účinkům nejen vody, ale i kyselin nebo zásad.

**Povrchové úpravy materiálů**  
Koroze a stárnutí plastů

Známý fluoroderivát – **polytetrafluorethylen** (obchodně označovaný teflon) patří mezi nejodolnější polymery.

Jeho odolnost je dokonce vyšší než odolnost legovaných ocelí, či jiných speciálních ocelí.

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  **odolný** polymerní řetězec vůči vodě a kyselinám

vliv skupiny OH:

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$  **neodolný** polymerní řetězec vůči vodě

vliv náhrady vodíku fluorem:

$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$  **vysoce odolný** polymerní řetězec vůči vodě a kyselinám

## Povrchové úpravy materiálů

### Koroze a stárnutí plastů

## Přítomnost dvojných (násobných) vazeb

v makromolekule polymeru snižuje její odolnost a to zejména proti působení chemického prostředí oxidačního typu:

**-CH=CH-CH<sub>2</sub>-** neodolný polymerní řetězec vůči oxidačnímu prostředí

Také polymery, u kterých jsou strukturní jednotky spojeny jiným článkem, než uhlíkovým, např. prostřednictvím dusíku, síry, kyslíku aj., podléhají velmi snadno destrukci působením chemického prostředí. Přitom iniciace procesu znehodnocování probíhá v místech spojení neuhlíkatým článkem:

**-CH<sub>2</sub>-CO-NH-CH<sub>2</sub>-** neodolný polymerní řetězec kyselinám

**Povrchové úpravy materiálů**  
**Koroze a stárnutí plastů**

## Odolnost polymerního materiálu proti chemickému prostředí

Polymerní materiál	voda	Roztoky solí	kyseliny	zásady	oxidační prostředí	organická rozpouštědla
polyethylen	1	1	1	1	2 až 3	1 až 2 KN
polypropylen	1	1	1	1	3	1 až 2 KN
polystyren	1	1	1	1	2 až 3	3 KN
<b>polytetrafluorethylen</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
polytrifluorchlorethylen	1	1	1	1	1	2
Polyvinylchlorid neměkč.	1	1	1	1	2	1 až 3
polyvinylchlorid měkčený	1	1	2	2	2 až 3	3
polymethylmethakrylát	2	1	2	2	2 až 3	3 KN
epoxidové pryskyřice	2	2	2 až 3	2	3	1 až 3
polyamidy	2	2	3 KN	2	3	1 až 3 KN
polyurethany	2	2	3	2	3	1 až 3

Legenda: 1 ... velmi dobře odolný; 2 ... středně odolný; 3 ... málo odolný  
 KN ... koroze materiálu za napětí

# Povrchové úpravy materiálů

## Koroze a stárnutí plastů - I