

Degradace plastů



- Plasty, degradace a stárnutí plastů, metody ochrany, přehled polymerních materiálů

Polymery

Úvod

- Polymer (řec. *polys* = mnoho; *meros* = část).
- Vysokomolekulární sloučenina.
- V molekule se mnohonásobně (∞) opakuje jedna (*homopolymery*) nebo více (*heteropolymery*) základních stavebích jednotek - *monomerů*.



Dělení polymerů

- Podle jejich původu
 - Přírodní polymery – celuloza, škrob, DNA.
 - Syntetické polymery – PET, PVC, PE, PS.
- Podle chování při zahřívání
 - Termoplasty – při zahřívání měknou, taví se a po ochlazení získávají zpět své původní vlastnosti. Opakovaný ohřev nezpůsobuje změnu struktury. Do této skupiny patří převážně lineární polymery, např. PE, PS.
 - Termosety – při prvním ohřevu přejdou do plastického stavu, další ohřev způsobí vytvrzení plastu. Dochází k vytvoření 3D struktury. Dále již nelze měnit jejich tvar ohřevem. Jde např. o fenolformaldehydové polymery (Bakelit), aminoplasty, atd.

Vznik polymerů

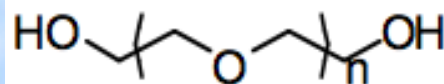
- Polymerace – dochází k otevírání nenasycených vazeb, příp. cyklů. Nedochozí k uvolňování vedlejších produktů.
- Polykondenzace – reagují nízkomolekulární látky s minimálně dvěma reakčními centry. Při polykondenzaci dochází k uvolňování nízkomolekulárního vedlejšího produktu (voda, amoniak, chlorovodík, ...).
- Polyadice – postupnou adicí vhodných monomerních jednotek dochází ke vzniku vysokomolekulárního produktu bez tvorby nízkomolekulární sloučeniny.

Struktura polymerů

- Velikost makromolekul se charakterizuje *molekulovou hmotností*. U makromolekul vzniklých polymerací nebo polyadící je molekulová hmotnost dána součinem molekulové hmotnosti monomeru a polymeračního stupně.
- Molekulová hmotnost polymeru podstatně ovlivňuje jeho vlastnosti. S rostoucím polymeračním stupněm roste pevnost v tahu a houževnatost. Také stoupá viskozita taveniny polymeru, což ztěžuje jeho zpracování.
- Dalším faktorem ovlivňujícím vlastnosti polymerů je jejich struktura. Makromolekuly mohou být lineární, rozvětvené a prostorové (3D síť).

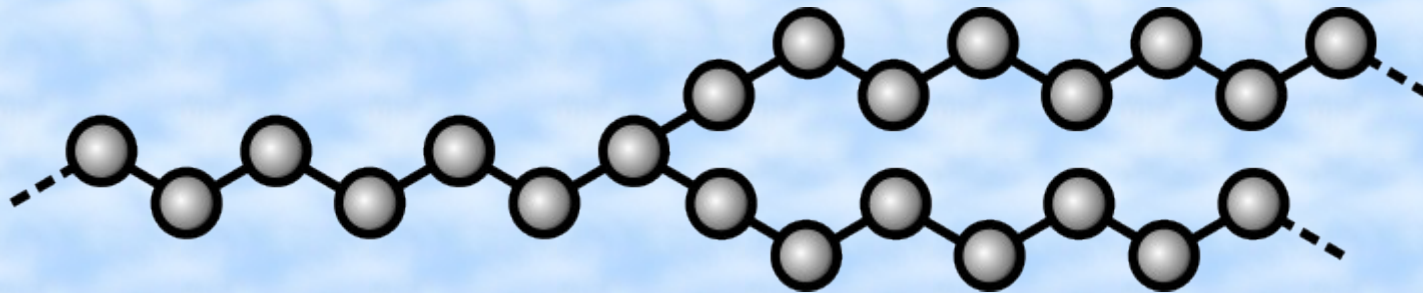
Lineární polymery

- Kostra polymeru je tvořena lineárním řetězcem.
- Molekuly jsou schopné nezávislého pohybu. To usnadňuje jejich krystalizaci.
- Při zahřívání polymer měkne a taví se. Jde o termoplasty.
- Většinou jsou dobře rozpustné.



Rozvětvené polymery

- Na kostře polymeru jsou navázány postranní řetězce.
- Nezávislý pohyb makromolekul je obtížný nebo nemožný.
- Schopnost krystalizace je nižší oproti lineárním polymerům.



Sít'ované polymery

- Řídce sít'ované
 - Makromolekuly jsou propojeny můstky, které jim umožňují alespoň částečnou pohyblivost.
 - Při působení síly dochází k deformaci materiálu, jakmile síla přestane působit, materiál se vrátí do původního stavu – jde o *elastický materiál*.
 - Do této skupiny patří např. *vulkanizovaný kaučuk*.
- Hustě sít'ované
 - Hustota můstků je podstatně vyšší.
 - Pohyblivost jednotlivých řetězců je zcela omezena.
 - Materiál je tvrdý, křehký, prakticky nerozpustný.

Důležité vlastnosti polymerů

- Struktura polymeru
 - krystalická (krystalinita)
 - molekulární
- Chemické složení
- Průměrná hmotnost molekuly (polymerační stupeň)
- Termické chování
 - termoset vs. termoplast
 - teplota skelného přechodu
 - termická degradace a její mechanismus
- Rozpustnost

Krystalická struktura polymerů

- Používají se metody RTG difrakce
 - SAXS – Small-Angle X-ray Scattering – měření rozptylu záření v rozmezí úhlů 2θ až 0° .
 - WAXS – Wide-Angle X-ray Scattering – měření rozptylu záření v rozmezí úhlů 2θ až 90° .



Chemické složení

- FTIR – Fourier Transform InfraRed spectroscopy – absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem.
- Ramanova spektroskopie – měření spektra elektromagnetického záření rozptýleného díky Ramanovu jevu.
- NMR – Nuclear Magnetic Resonance – interakce atomových jader s magnetickým polem.

Molekulární hmotnost

- Gelová permeační chromatografie
 - Gel, který ve své struktuře obsahuje malé póry, je umístěn ve svislé koloně.
 - Analyzovaná látka se nanese na povrch gelu.
 - Kolonou protéká tzv. *eluční činidlo*. Rychlost průtoku činidla je konstantní.
 - Rychlost průchodu analyzované látky kolonou závisí na velikosti jejích molekul.
 - Velké molekuly se nevejdou do pórů gelu a jsou unášeny elučním činidlem, z kolony vystupují dříve.
 - Malé molekuly mohou vniknout do pórů gelu, kde eluční činidlo neprotéká. Z gel se do elučního roztoku mohou dostat pouze difuzí, což jejich postup kolonou zpomaluje. Proto z kolony vystupují později.

Degradace polymerů

- Degradace – změna struktury a vlastností polymerů způsobená rozkladnými reakcemi
- Dochází k eliminaci nízkomolekulárních látek z makromolekul
- Degradace probíhá ve dvou krocích
 - první (krátký) krok nastává během zpracování roztaveného polymeru, mimo vysoké teploty působí i fyzikální síly
 - druhý krok je méně intenzivní, ale dlouhodobý. Probíhá již v pevném stavu.

Degradace polymerů

- Chemické reakce probíhající při degradaci
 - autooxidace – oxidace vzdušným kyslíkem
 - síťování – dochází k tvorbě 3D polymeru, vyskytuje se např. u PE
 - štěpení makromolekuly – častý u PP
 - dehydrochlorace – např. u PVC, dochází k uvolnění halogenovodíku působením vysokých teplot, autooxidací nebo mechanickými vlivy

Stárnutí polymerů

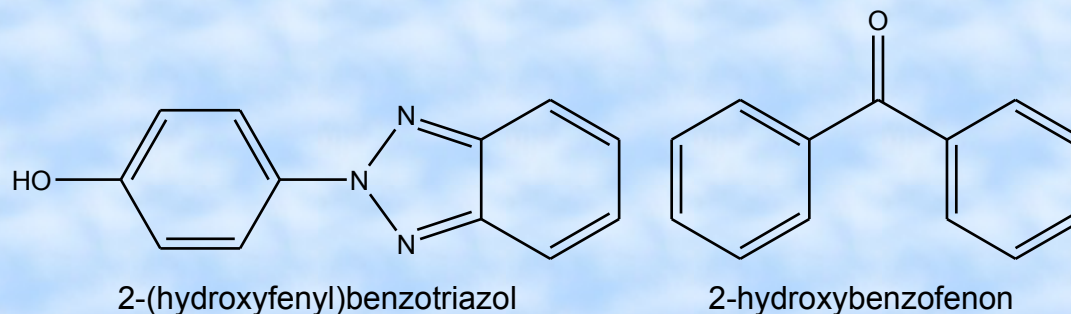
- Proces poškození polymerů způsobený vnějšími vlivy:
 - teplota
 - atmosférické plyny – kyslík, ozón, oxidy, atd.
 - voda
 - sluneční záření
- Při stárnutí dochází ke změně chemické struktury polymeru.
- Mění se mechanické a optické vlastnosti polymeru.

Stárnutí polymerů

- Sluneční záření
 - Pro polymery nejnebezpečnější UV záření (290-400 nm), které vyvolává vznik volných radikálů.
 - Vzniklé radikály jsou schopny vyvolat degradační proces – štěpení nebo síťování makromolekulárních řetězců.
 - V přítomnosti kyslíku vznikají v polymeru karbonylové, karboxylové a peroxidové skupiny.
 - Ochrana spočívá v přidavku tzv. UV absorberu, který pohlcuje UV záření a mění ho na tepelnou energii nebo na záření o větší vlnové délce.

Ochrana před UV zářením

- Pokud není vyžadována průhlednost používají se pigmenty.
 - Účinek pigmentu je ovlivněn jeho chemickým složením, velikostí částic, strukturou povrchu a barevným odstínem.
 - Saze – nejúčinnější ochrana, absorbují UV a viditelné záření a přeměňují ho na infračervené. Na svém povrchu jsou schopny zachytit i radikály.
- Pokud musí polymer zůstat průhledný, je nutno použít rozpustné UV absorbery.
 - Osvědčily se deriváty 2-(hydroxyfenyl)benzotriazolu a 2-hydroxyfenonu, mají schopnost absorbovat záření o vlnových délkách kratších než 400 nm. Účinnost absorberů je možno upravovat změnou substituentů na základním skeletu.



Stárnutí polymerů

- Mikrobiologicky mohou být degradovány polymery obsahující hydrolyzovatelné vazby (např. polyurethany).
- Přítomnost skupin -OH, -CHO a -COOH snižuje odolnost polymeru vůči mikrobiologickému napadení.
- Produkty biodegradace jsou často barevné.
- Jako ochrana před biodegradací se osvědčily fungicidy (např. soli rtuti nebo mědi).

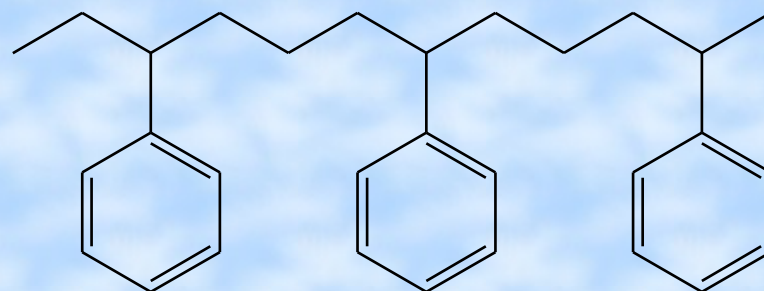
Přehled polymerů

Polyethylen (PE)

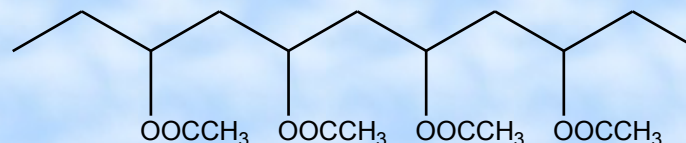
- Vzhledem a strukturou se podobá parafínu, ale má vyšší molekulovou hmotnost.
- Za normální teploty je nerozpustný ve většině organických rozpouštědel.
- Je velmi odolný vůči působení většiny kyselin a zásad.
- Vysoce odolný vůči vodě a má nízkou propustnost pro vodní páry.
- Je odolný až do teploty +80 °C a zůstává elastický i při nízkých teplotách.
- Poměrně rychle stárne, na slunci velmi rychle křehne.
- Trvanlivost se zvyšuje přidavkem sazí.
- Běžně se s ním setkáme ve formě fólií.
- Fólie jsou využívány pro separaci materiálu, jako ochrana proti vysychání čistících past, atd.
- Může být využit i při vakuové impregnaci dřeva.

Polystyren (PS)

- Průzračný, tvrdý, poměrně křehký.
- Má vysoký index lomu (1,59) a propouští 90 % světla.
- Málo odolný vůči stárnutí.
- Nejčastěji se používá pěnový polystyren.
- Vynikající tepelně-izolační vlastnosti.
- Odolný vůči vodě a zředěným kyselinám a zásadám.
- Stabilní do teploty 80 °C.
- Vysoce hořlavý.
- Využívá se jako izolační a obalový materiál nebo jako podložní panely.



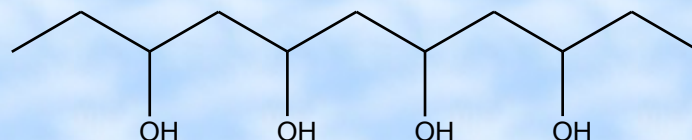
Polyvinylacetát (PVAC)



- Bezbarvá, průhledná hmota.
- Mechanické vlastnosti závisí velikosti polymeračního stupně, může být elastický až tvrdý.
- Použitelný v teplotním rozsahu -10 až +40 °C.
- Velmi dobrá světelná stabilita.
- Ve studené vodě pouze bobtná. V anorganických kyselinách a zásadách a ve vroucí vodě je nestálý.
- Rozpuští se v benzenu, toluenu, esterech, ketonech a chlorovaných uhlovodících.
- Nerozpouští se v alifatických uhlovodících, cyklohexanu, terpentinu, etheru, bezvodých alkoholech.
- Využívá se pro přípravu laků a barev.
- Díky polaritě acetátových skupin má PVAC vysokou afinitu k polárním povrchům celulosy, proteinů, silikátů atd. Proto se jeho roztoky a vodné disperze používají jako lepidla dřeva, kůže, papíru, tkanin a keramiky.

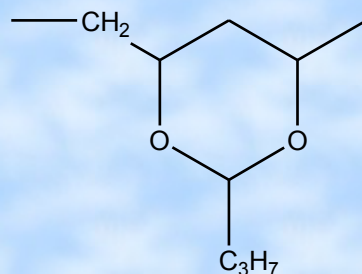
Polyvinylalkohol (PVA)

- Bílý nebo nažloutlý prášek, bez chuti a zápachu. Není toxický.
- Přípravuje se hydrolýzou PVAC. Jeho vlastnosti závisí na jeho molekulové hmotnosti a obsahu zbytkových acetátových skupin.
- Při zahřátí na 130 až 140 °C tmavne, při teplotě nad 200 °C se rozkládá.
- Je použitelný v teplotním intervalu -50 až +130 °C.
- Filmy PVA připravené z jeho vodných roztoků jsou bezbarvé, průzračné a jsou stabilní na světle. Pevnost filmu závisí na obsahu vody.
- Je rozpustný ve vodě, nerozpustný ve většině organických rozpouštědel.
- Využívá se pro přípravu fólií, vláken, hadic, těsnění, atd.
- Vodný roztok lze použít jako lepidlo papíru a tkanin.
- Roztoky PVA jsou účinné ochranné koloidy.



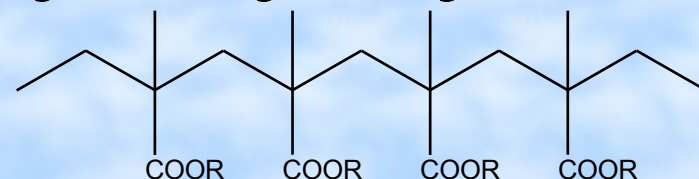
Polyvinylbutyral (PVB)

- Vzniká reakcí PVAL s butyraldehydem.
- Je to bezbarvý, průhledný polymer s vysokou stálostí vůči atmosférickým vlivům, působení slunečního záření, kyslíku a ozónu.
- Je rozpustný v alkoholech, dioxanu, esterech, ketonech a chlorovaných uhlovodících.
- Měkčených fólií PVB se průmyslové používá jako mezivrstvy při výrobě bezpečnostních skel.
- Surovina pro přípravu laků a lepidel, jeho pojivých vlastností se využívá při restaurování papíru.
- Má vysokou odolnost vůči stárnutí, proto byl používán jako obrazový lak.



Polymethakryláty a polyakryláty

- Vznikají polymerací esterů kyseliny methakrylové.
- Se stoupající délkou substituentu R klesá teplota zesklenní polymeru, klesá odolnost vůči světelnému stárnutí a stoupá rozpustnost v organických rozpouštědlech a odolnost vůči hydrolýze.
- V restaurátorské praxi mají význam polymethylmethakrylát, polybutylmethakrylát a kopolymery methylmethakrylátu.



Polymethakryláty a polyakryláty

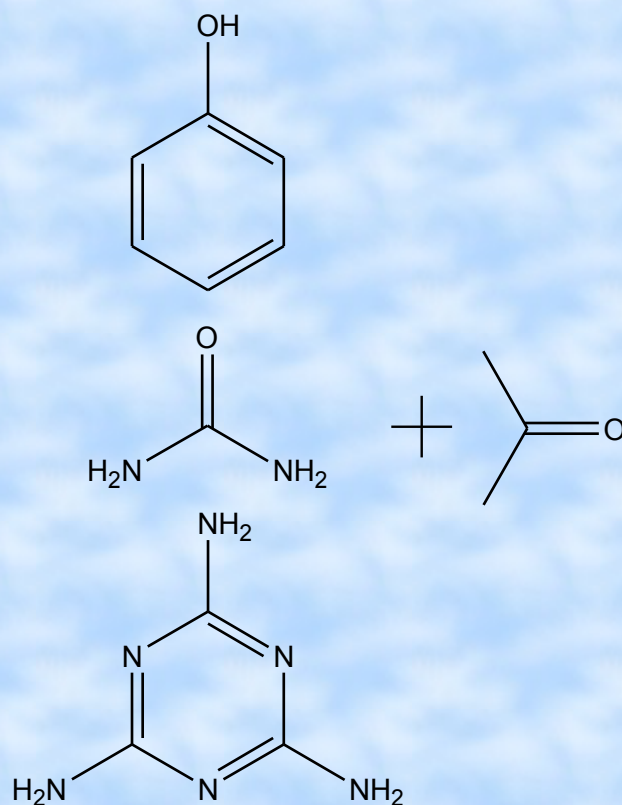
- *Polymethylmethakrylát (PMMA)*
 - Vynikající stabilita vůči povětrnostnímu stárnutí.
 - Stabilní i za vysokých teplot. K depolymeraci dochází až při 250 °C.
 - Nehydrolyzuje ani v alkalickém prostředí.
 - Rozpouští se v esterech, ketonech, aromatických a chlorovaných uhlovodících a v ledové kyselině octové.
 - Připravuje se převážně ve formě desek tzv. *organického skla*, které má velmi dobrou transparentci. Nevýhodou je jeho nízká povrchová tvrdost a zvýšená povrchová adsorpce prachu.
 - Roztoky PMMA se používají ke zpevňování dřeva, k povrchové ochraně předmětů a jako lepidla.
- *Polybutylmethakrylát*
 - Roztoky se používají jako lepidlo, pojivo ke zpevnění omítek, nástěnných maleb, atd.
 - Filmy zůstávají trvale lepivé a snadno se špiní.

Polymethakryláty a polyakryláty

- *Kyselina polyakrylová*
 - Je rozpustná ve vodě.
 - Používá se jako zahušťovadlo, příp. dispergační prostředek pro pigmenty.
 - Bývá součástí akrylátových kopolymerů ve vodných disperzích. Zvyšuje jejich snášenlivost s pigmenty a zlepšuje adhezi filmů k podkladu.

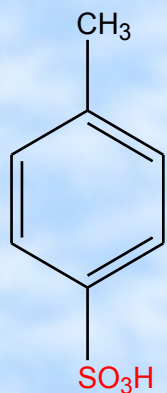
Formaldehydové pryskyřice

- Vznikají kondenzací fenolu, močoviny a melaminu s formaldehydem.
- Uplatňují se především jako dvousložková lepidla dřeva.



Fenolformaldehydová dvousložková lepidla

- Vytvrzují se za normální teploty roztokem kyseliny *p*-toluensulfonové.
- Po vytvrzení jsou spoje odolné vůči vodě, rozpouštědlům i vyšším teplotám.
- Mají tmavou barvu a jsou zdraví škodlivé.
- Lze je ředit rozpouštědly (ethanol, voda), zahušťovat plnivy, příp. je můžeme modifikovat jinými polymery.



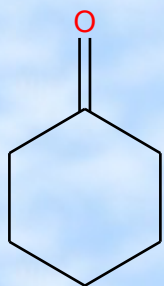
kyselina *p*-toluensulfonová

Močovinoformaldehydová lepidla

- Běžná lepidla dřeva.
- Po vytvrzení poskytují čirý, tvrdý film, odolný vůči rozpouštědlům.
- Vůči vodě jsou odolné pouze krátkodobě (lepší odolnost mají *melaminoformaldehydová lepidla*).
- Zdravotně jsou nezávadná.
- Vytvrzují se vodnými roztoky chloridu amonného (NH_4Cl).
- Protože neobsahují rozpouštědla, lze jimi lepit i polystyren.

Cyklohexanonové pryskyřice

- Známé pod označením AW2, MS2, MS2A.
- Vznikají reakcí cyklohexanonu a methylcyklohexanonu s formaldehydem.
- Používají se jako obrazové laky.
- Mají velmi podobné vlastnosti jako přírodní pryskyřice, ale jsou odolnější vůči žloutnutí a oxidaci.
- Jsou rozpustné v lakovém benzínu s nízkým obsahem aromatických látek.
- Teplota měknutí je 80-90 °C.



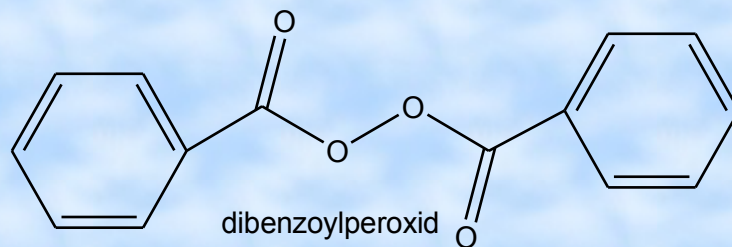
cyklohexanon

Polyethylenglykoltereftalát (PETP)

- Surovina pro přípravu textilních vláken.
- Ve formě fólií se používá jako separátor při nažehlování na horkém stole.
- Využívá se vysoké pevnosti fólií a vysoké teploty tání. Jsou použitelné až do 200 °C.

Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)

- Připravují se polykondenzací dvojfunkčních alkoholů s dikarboxylovými kyselinami (ftalová, isoftalová, adipová, ...).
- Do řetězce se přidávají i nenasycené kyseliny, díky kterým je pryskyřice schopná dodatečného vytvrzení použitím jiného vinylového monomeru (styren, methymethakrylát, ...).
- Pro vytvrzování za tepla (60-90 °C) se používá dibenzoylperoxid jako iniciátor. Pro vytvrzování za studena se používají redoxní systémy.
- Vzdušný kyslík inhibuje polymeraci na povrchu, který zůstává lepivý. Tomu lze zabránit zakrytím povrchu fólií.



Nenasycené polyesterové pryskyřice (UP)

- Roztoky těchto pryskyřic lze použít ke zpevnování narušeného kamene, dřeva a podobných materiálů.
- Používají se i jako lepidla, laky a tmely.
- Do transparentních pryskyřic lze zalévat různé předměty.
- Desky připravené prosycením skelného textilu polyesterovou pryskyřicí s následným vytvrzením jsou používány jako podložky pro transfer nástěnných maleb. Tyto panely jsou lehké a mají izolační schopnosti proti vodě.

Polyamidy (PA)

- Vznikají polykondenzací aminokyselin nebo polymerací laktamů (cyklické amidy).
- Jsou to krystalické, tvrdé a houževnaté polymery.
- Uplatňují se především při výrobě vláken.
- Protože jsou rozpustné pouze v silných kyselinách a fenolech, nelze je použít jako lepidla.
- Reakcí s formaldehydem získáme *N-methylol polyamidy*, které jsou rozpustné v ethanolu.
 - Uplatňují se při lepení kůže, papíru, atd.

Silikony



- Organopolysiloxany – polymery, jejichž základ tvoří řetězce složené z atomů křemíku propojených kyslíkovými můstky. Na atomech křemíku jsou navázané různé organické skupiny (R).
- Díky vazbě Si-O-Si (stejná vazba je přítomna i v křemenu) mají silikony mimořádné vlastnosti.
- Jsou stabilní při vysokých teplotách, odolné vůči stárnutí, UV světlu, oxidaci a chemikáliím.
- Vlastnosti siloxanů jsou ovlivněny poměrem organické a anorganické složky. Pokud převažuje organická část ($R/Si > 2$), je silikon kapalný a má podobné vlastnosti jako organické sloučeniny.
- Se klesajícím poměrem R/Si stoupá viskozita silikonové kapaliny.
- Vysokomolekulární silikony s poměrem $R/Si \approx 2$ jsou polymery s vlastnostmi podobnými kaučuku.
- Pokud je část organických skupin substituována OH skupinami, je poměr $R/Si < 2$. Silikony tohoto typu jsou tuhé. S klesajícím poměrem R/Si stoupá tvrdost a křehkost.

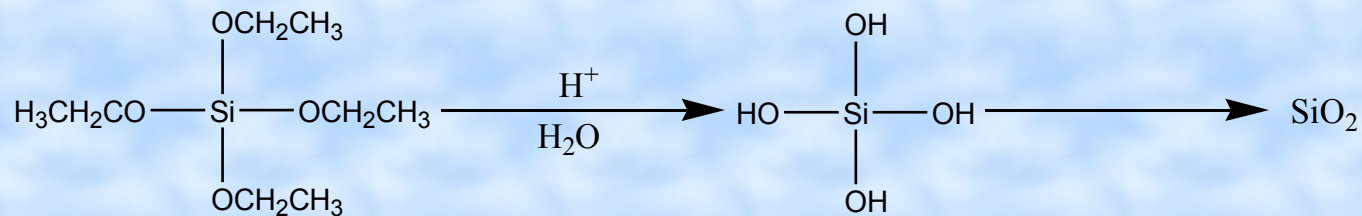
Silikony

- *Silikonové kapaliny*
 - Methylhydrosiloxanové kapaliny se používají k hydrofobizaci textilu, papíru a kůže.
 - Dimethylsiloxanové kapaliny jsou vhodné pro hydrofobizaci skla, keramiky a kovů, příp. i kamene, cihel a omítek.
- *Silikonové kaučuky*
 - Vodoodpudivé prostředky.
 - Používají se při výrobě pružných forem. Formy je možné odlévat za normální teploty – jsou elastické, tvarově stabilní, tepelně stálé s vysokou kopírovací schopností.
 - Umožňují odlévání i nízkotajících kovů.
 - Jsou používány jako spárové tmely a jako lepidla pro silikátové sklo.

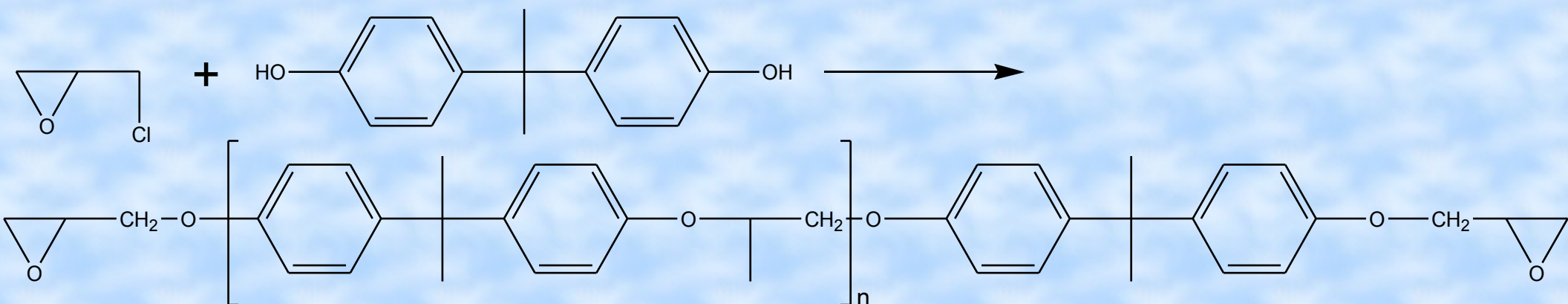
Silikony

- *Estery kyseliny křemičité*

- Nejpoužívanější je tetraethoxysilan (TEOS) a jeho tetramer (dekaethoxysilikát – Ethylsilikát 40).
- V kyselém prostředí hydrolyzují na koloidní roztok kyseliny křemičité, který přechází na oxid křemičitý. Toho lze využít při zpevňování porézních materiálů.



Epoxidové pryskyřice (EP)



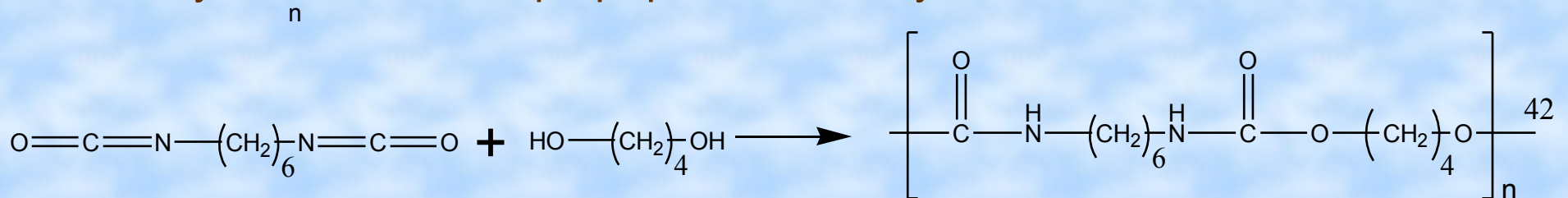
- Vznikají reakcí 2,2-bis(*p*-hydroxyfenyl)-propanu s epichlorhydrinem.
- Podle poměru reaktantů získáme sirupovité až tuhé, tavitelné pryskyřice, rozpustné v běžných rozpouštědlech.
- Koncové epoxidové skupiny jsou reaktivní a lze je využít pro vytvrzovací reakce. Jako čindlo se používají polytopické aminy (ethylendiamin, diethylentriamin, atd.).
- Vytvrzování můžeme provést i za vyšších teplot působením anhydridů dikarboxylových kyseliny. Produkty jsou tvrdší a tepelně odolnější.
- Změkčování EP je možné využitím di-2-ethylhexylftalátu nebo lněného oleje.
- Jejich vlastnosti se modifikují různými plnivy.
- Existují reaktivní rozpouštědla (např. butandioldiglycidylether), které se během vytvrzování zabudují do sítě a později se neodpařují.

Epoxidové pryskyřice (EP)

- Vytvrzené pryskyřice odolávají vodě, zředěné kyselině chlorovodíkové a sírové, alkoholům, aromatickým a alifatickým uhlovodíkům.
- Jsou odolné vůči zvýšené teplotě a povětrnostnímu stárnutí.
- Narušují je estery a ketony.
- Nevýhodou je vyšší cena, vysoká viskozita a delší vytvrzovací čas.
- Mají vysokou adhezi ke kovům, sklu, keramice, dřevu, ... Proto se používají jako lepidla těchto materiálů.
- Epoxidové pryskyřice, plněné práškovými plnivými, slouží k doplňování chybějících částí objektů (např. korozi zničené části kovových předmětů) nebo nahrazování poškozených částí dřevěných památek.
- Lze je využít i pro lepení prasklých soch, sloupů a zdí.
- Uplatňují se jako zpevňující prostředky porézních materiálů (dřevo, kámen). Kvůli nerozpustnosti vytvrzených pryskyřic je tento zásah nevratný.
- Používají se při přípravě kopií a odlitků.
- Tvoří základ litých podlahovin, plastbetonů, vodné disperze se používají jako fasádové nátěrové hmoty.

Polyurethany (PUR)

- Vznikají polyadící glykolů s polyisokyanáty.
- Jsou dobře odolné vůči povětrnostním vlivům, běžným rozpouštědlům, benzínu, olejům.
- Na světle žloutnou až hnědnou.
- Hydrolyzují působením kyselin, louhů a horké vody.
- V praxi se používají pěnové hmoty a lepidla na bázi polyuretanů.
- Měkké pěnové hmoty se používají jako čalounění a izolace.
- Tvrdé pěnové hmoty se používají jako izolace. Lze je vypěnit až na místě, které má být izolováno.
- Polyuretanová lepidla se používají k lepení polymerů, kasuček s kovem a sklem. Jsou to dvousložková lepidla, které jsou po zesíťování netavitelná a nerozpustná.
- Jsou výchozí surovinou při přípravě nátěrových hmot a laků.



Polyethylenglykol (PEG)

- Vzniká polyadicí ethylenoxidu na ethylenglykol.
- Do molekulové hmotnosti 500 jsou to viskózní kapaliny. Polyethylenglykoly s vyšší molekulovou hmotností mají konzistenci tuků až tuhých vosků.
- Nízkomolekulární PEG jsou dobře rozpustné ve vodě a v některých organických rozpouštědlech (alkoholy, estery, ketony, ...).
- Jsou nerozpustné v terpentinu, dekalinu a v alifatických uhlovodících.
- Používá se jako konzervační prostředek vodou nasyceného dřeva.
- Nízkomolekulární PEG se používají jako změkčovač.

