

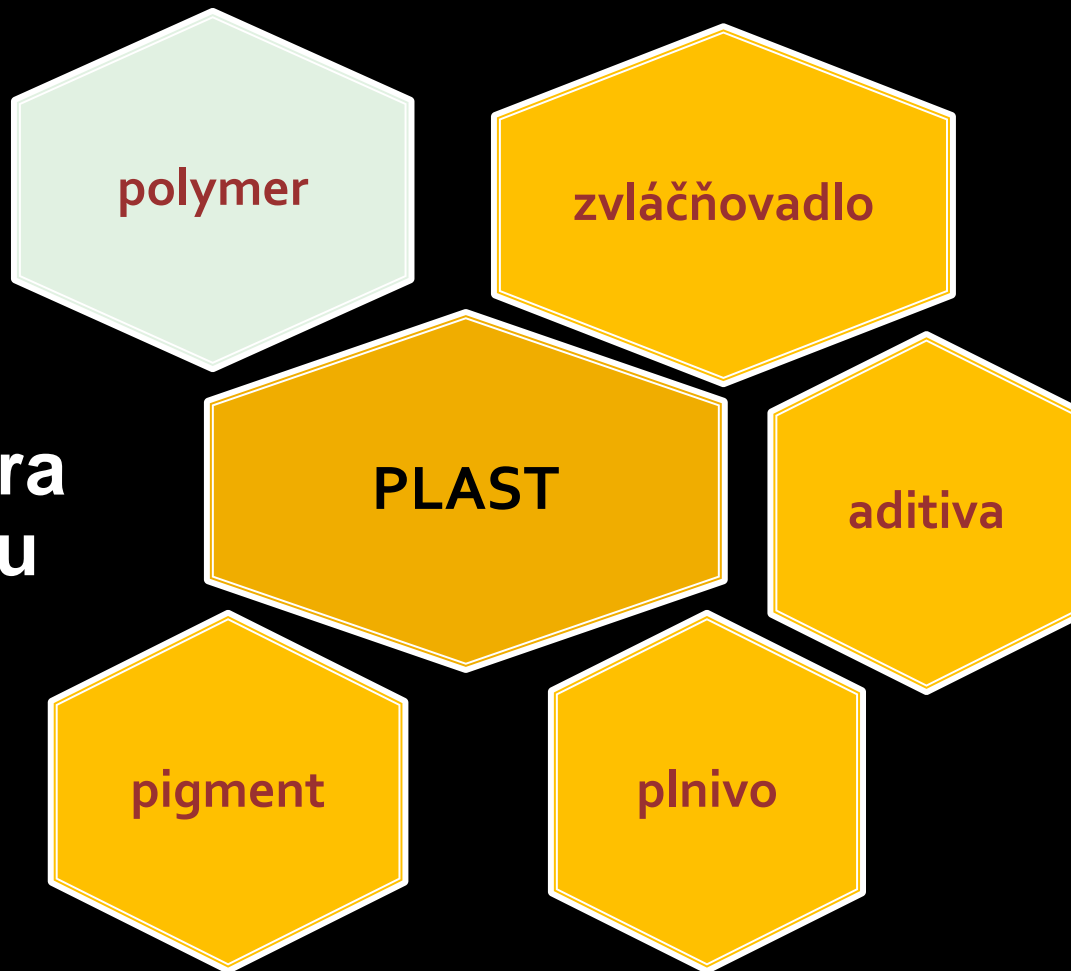
ZNEHODNOCOVÁNÍ PLASTŮ

VLIVEM ATMOSFÉRICKÉHO PROSTŘEDÍ

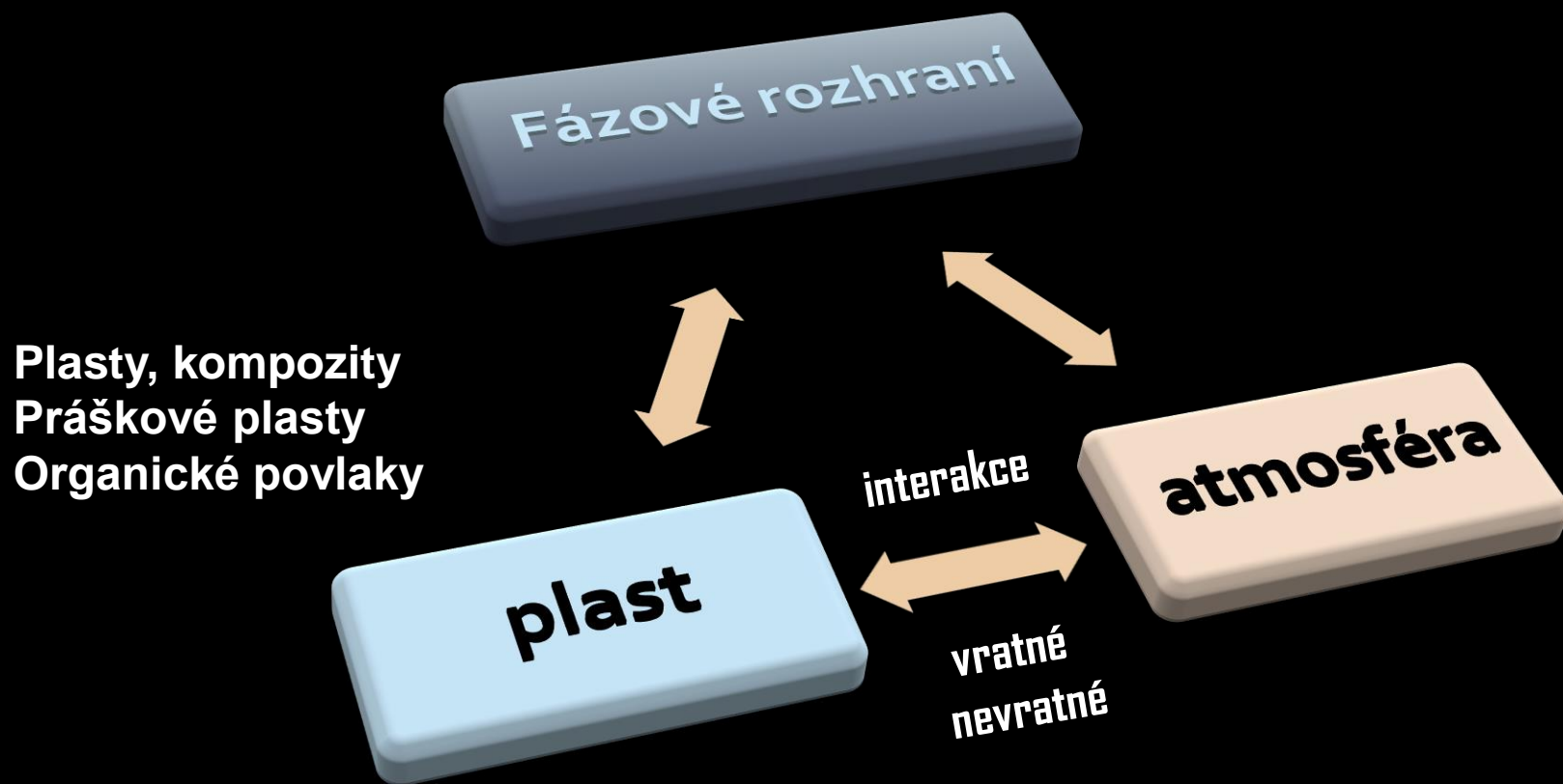


Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Struktura plastu



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférické znehodnocování plastů

ADSORPCE

Adice plynné, kapalné, (rozpuštěné) látky na povrch

ABSORPCE

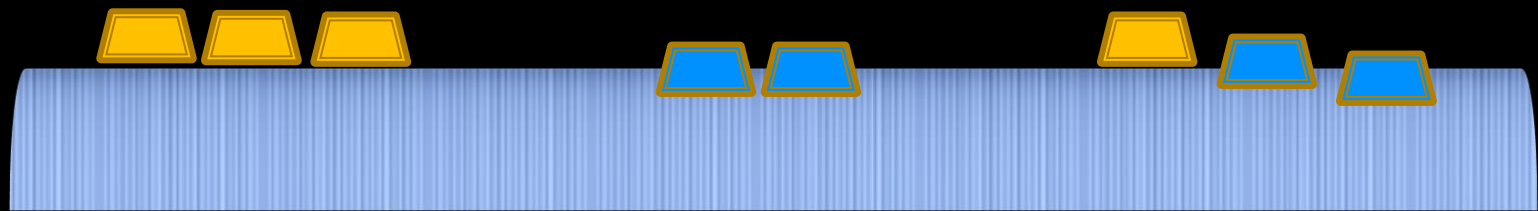
Adsorpce s následným průnikem do nitra

KAPILÁRNÍ KONDENZACE

Kondenzace plynu nebo páry v kapilárách



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů



**A. fyzikální
děje**

adsorpce

**B. chemické
děje**

interakce

**C. Kombinované
děje**

adsorpce + difúze
+ interakce



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Druhy atmosférického prostředí:

- fyzikálně aktivní prostředí

- děje vratné
- bobtnání - smrštění (přechodový stav)
- možný přechod v rozpouštění (stav nevratný)

- chemicky aktivní prostředí

- chemická interakce - nevratný stav (stárnutí)



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Principy atmosférického stárnutí plastů

Fotochemická degradace a atmosférické stárnutí

Základní činitelé znehodnocování stárnutím:

- ❖ světlo (sluneční záření)
- ❖ kyslík, ozón
- ❖ teplo (tepelné změny)
- ❖ voda (vlhkost vzduchu, vodní srážky)
- ❖ chemické znečištění atmosféry (SO_x , NO_x , PM)
- ❖ prašné depozity



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférické znehodnocování plastů

Důsledky znehodnocování plastů stárnutím:

- ❖ ztráta lesku, ztmavnutí povrchu
- ❖ znečištění depozity
- ❖ vznik trhlinek - postupné spojování - destrukce
- ❖ změny mechanických vlastností (tažnost, křehkost)
- ❖ ztráta estetických hodnot
- ❖ jiné



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Vliv světla při stárnutí plastů – fotochemická degradace:

- ❖ zdroj světelného záření - sluneční záření
- ❖ obor vlnových délek Sluncem vysílaného záření 0,7 nm až 1.000 nm
- ❖ pod 175 nm (nad 100 km) pohlceno kyslíkem
- ❖ záření od 175 nm až 290 nm nepropouští ozón
- ❖ na zemský povrch dopadá sluneční záření s délkou asi 290 nm



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Maximální absorpce:

- ❖ polyethylen 300 nm
- ❖ polypropylen 370 nm
- ❖ polyvinylchlorid 310 a 370 nm
- ❖ polyamid 250 až 310
- ❖ polystyren 318 a 340 nm

=C=O 187 nm a od 280 do 320 nm

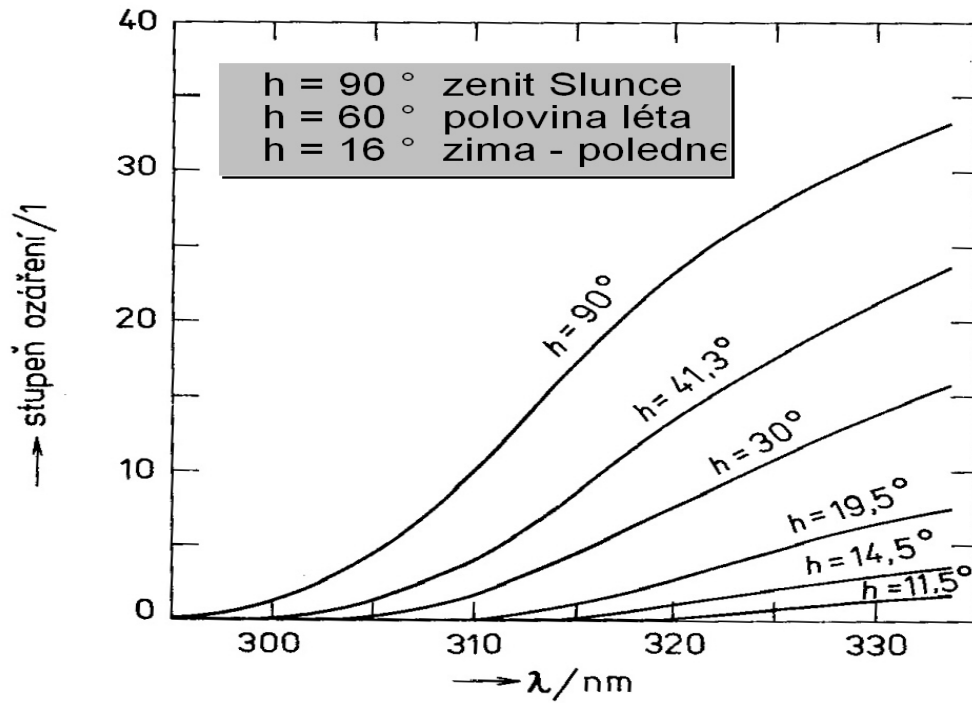
-C-C 195 nm a od 230 do 250 nm

-O-H 230 nm

zvýšení obsahu energie - možnost fotochemické reakce



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů



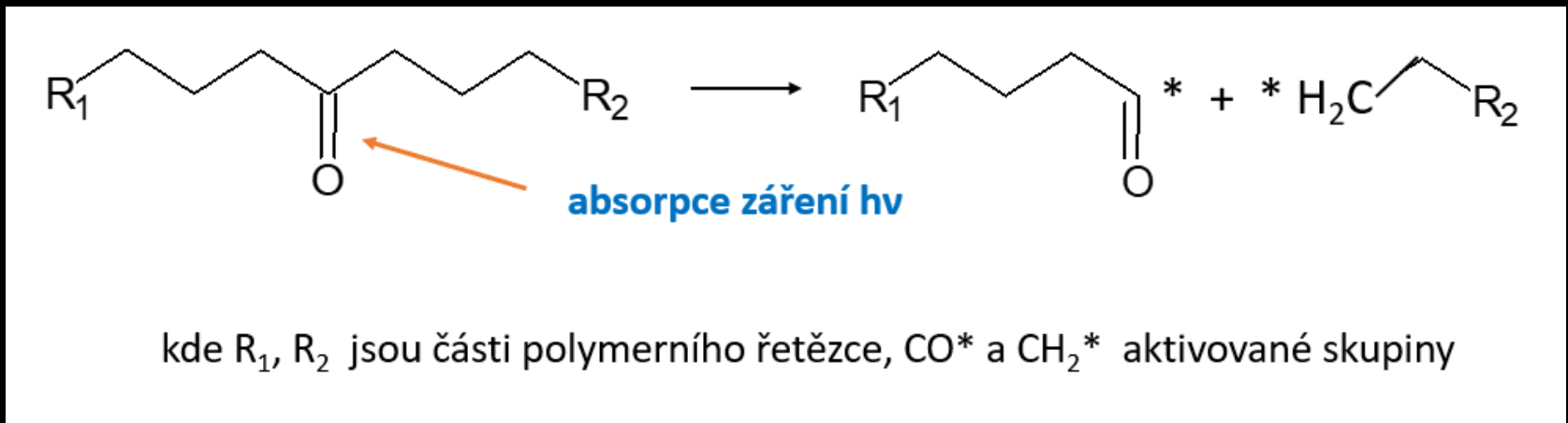
Stupeň ozáření polymeru v závislosti na vlnové délce záření



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Vliv světla – fotochemická degradace:

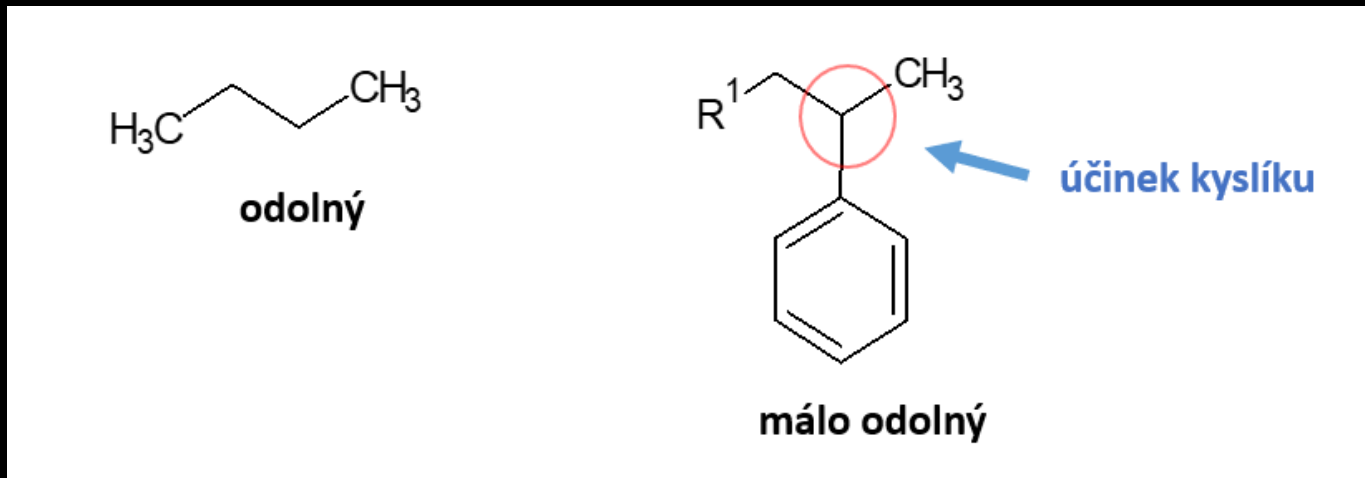
Počátek možných procesů vedoucích ke znehodnocování je **aktivace stárnutí** polymeru v přítomnosti karbonylové skupiny C=O, tzv. **Norrishovou reakcí I. typu**



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Vliv kyslíku – oxidace polymeru:

- Polymery (nasycený nerozvětvený řetězec) – odolné, reakce pomalá
- Citlivost ke kyslíku podstatně vzrůstá u terciárních vazeb C-H:

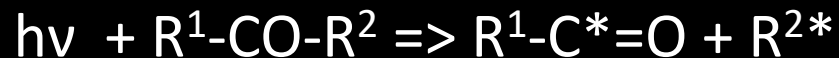


Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Atmosférické stárnutí polyethylenu (PE)

- ❖ základní proces: fotooxidace (absorpce záření 310 nm)
- ❖ stimulace procesu: nepravidelnosti v polymerním řetězci

aktivace: **NORISHOVA REAKCE I. Typu**



aktivované radikály reagují (rekombinují) ->

-> vznik degradačních produktů »

-> stimulace stárnutí

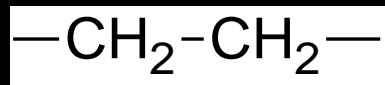


Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

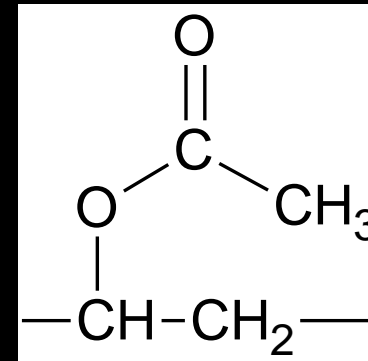
Vliv kyslíku – oxidace polymeru:

Polymery (nasycený nerozvětvený řetězec) - odolné, reakce pomalá

Polymery (terciární vazby C-H) - citlivost ke kyslíku podstatně vzrůstá



PE odolný

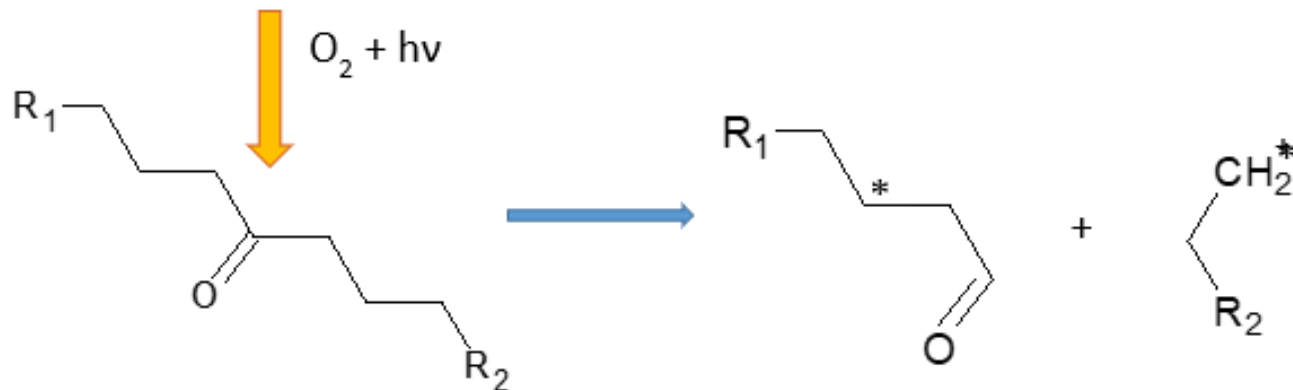


PVAc méně odolný



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférické znehodnocování plastů



kde R_1 , R_2 jsou části polymerního řetězce,
 CO^* a CH_2^* aktivované skupiny

Vliv světla – fotochemická degradace + oxidace:

POČÁTEK procesů vedoucích ke znehodnocování je:
aktivace stárnutí
 polymeru v přítomnosti karbonylové skupiny $\text{C}=\text{O}$



Povrchové úpravy materiálů
 Atmosférické znehodnocování plastů

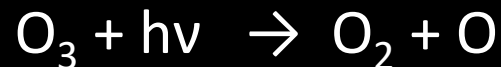
Ozón má v procesu stárnutí plastů významnou úlohu.

- Nasycené uhlovodíkové polymery jsou proti účinkům ozónu poměrně odolné.
- U nenasycených polymerů vyvolává ozón podobnou degradaci jako kyslík s tím rozdílem, že procesy probíhají rychleji.

Ozón zde může působit jako iniciátor oxidace:



Vlivem slunečního záření dochází k fotochemickému rozkladu ozonu (**OZÓNOVÉ STÁRNUTÍ**) podle rovnice



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

POLYSTYREN

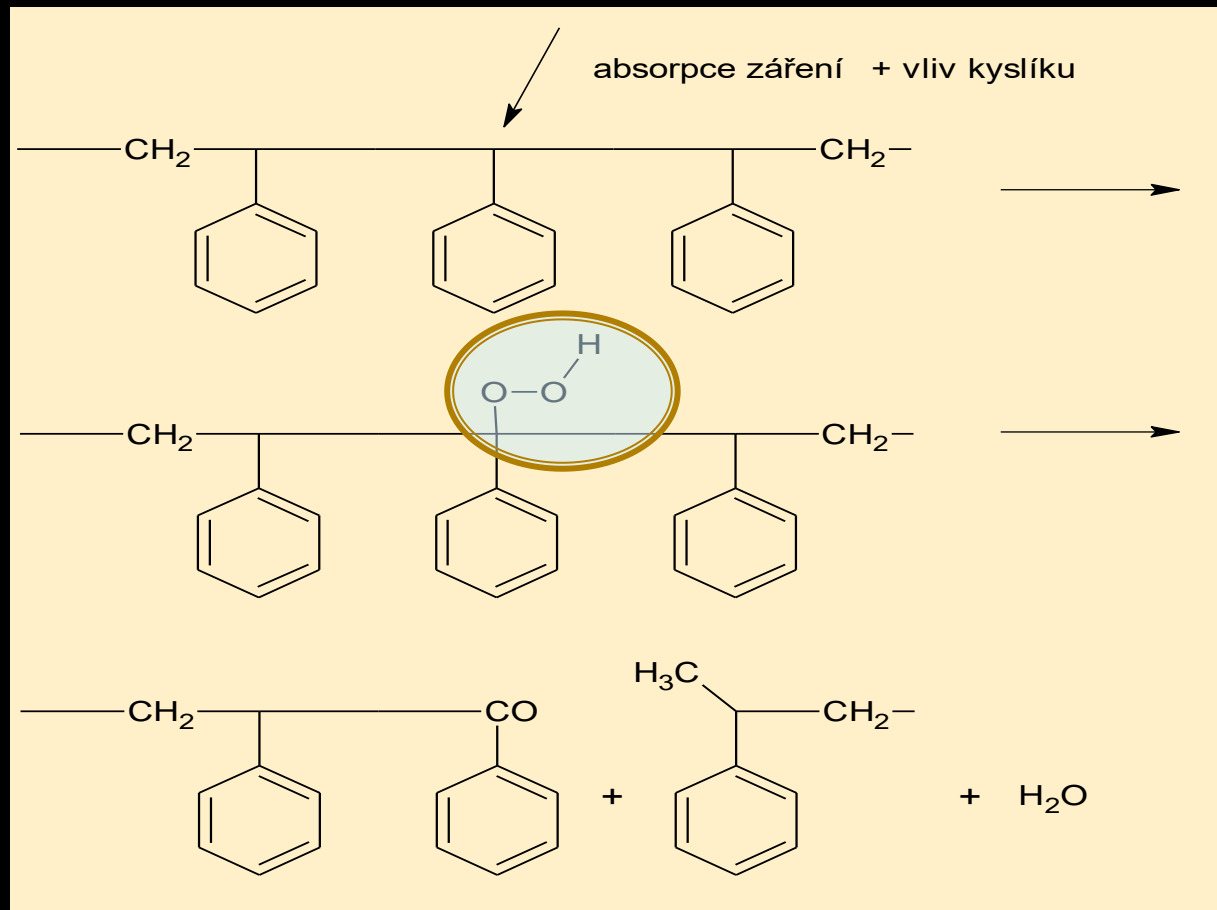
Příčinou změn vlastností polystyrenu je často štěpení polymerního řetězce působením slunečního záření a kyslíku za vzniku

acetofenonové struktury

která je doprovázeno známým žloutnutím polymeru.



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférické znehodnocování plastů

Atmosférické stárnutí pryží

- ❖ **základní proces:**
fotooxidace (absorpce UV záření)
- ❖ **stimulace procesu:**
heterogenita plastu, ozón, kyslík, teplo, vlhkost
- ❖ **důsledky:**
křehnutí, vznik trhlinek, změna vlastností
- ❖ **význam složení:**
kaučuk, pigment, plnivo, antioxidant, antiozonant, jiné



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

Odolnost vybraných pryží proti stárnutí:

❖ přírodní kaučuk

malá odolnost rozrušení povrchu, uvolnění složek

❖ BS kaučuk

malá odolnost rozrušení povrchu, klesá tažnost

❖ chloropren kaučuk

dobrá odolnost

❖ polysulfidový kaučuk

dobrá odolnost (i proti účinkům ozónu)

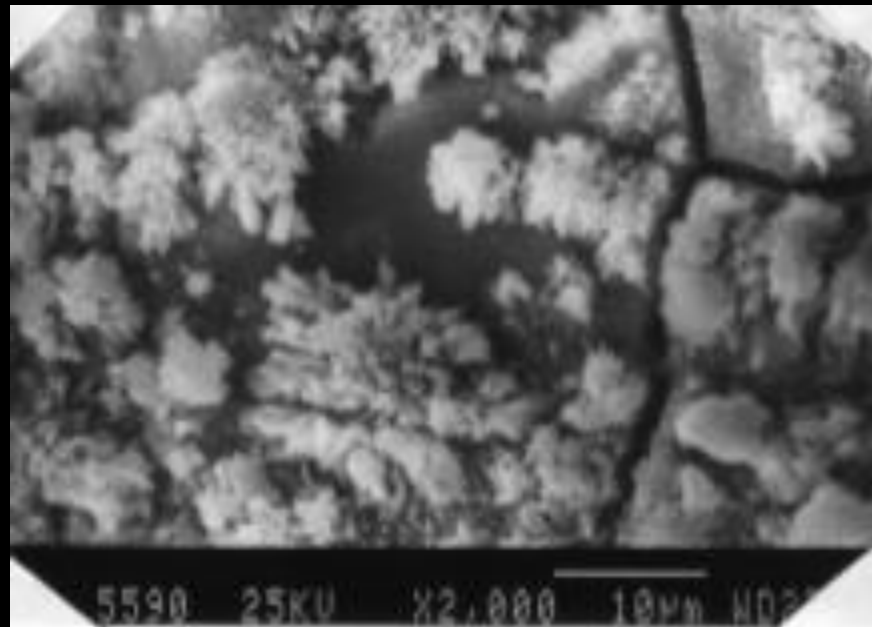
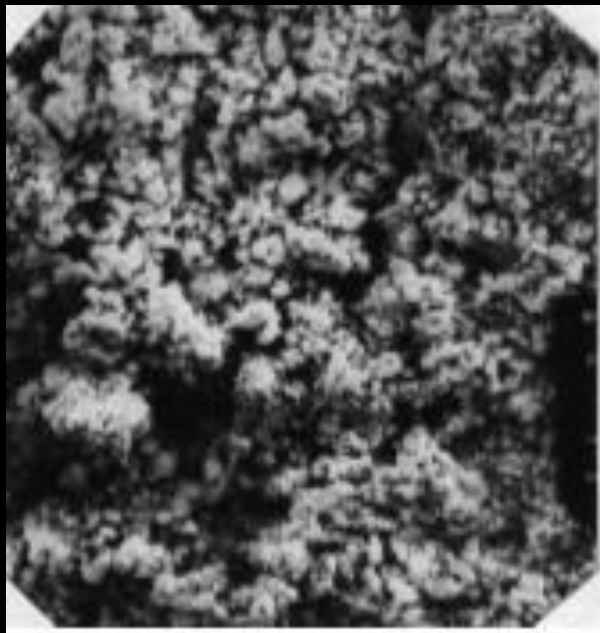
❖ silikony

velmi dobrá odolnost



Povrchové úpravy materiálů

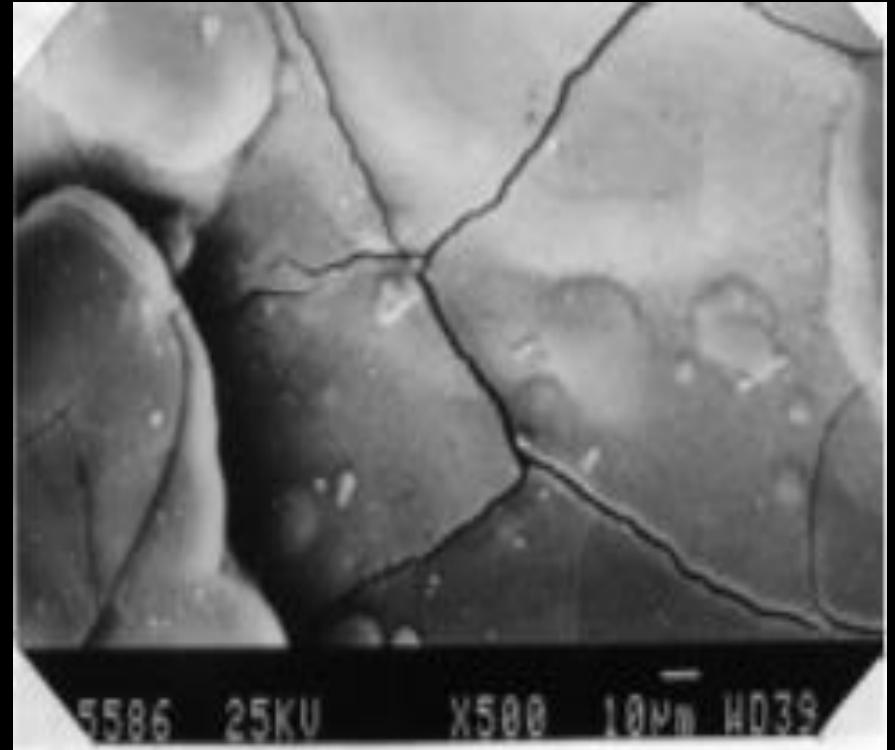
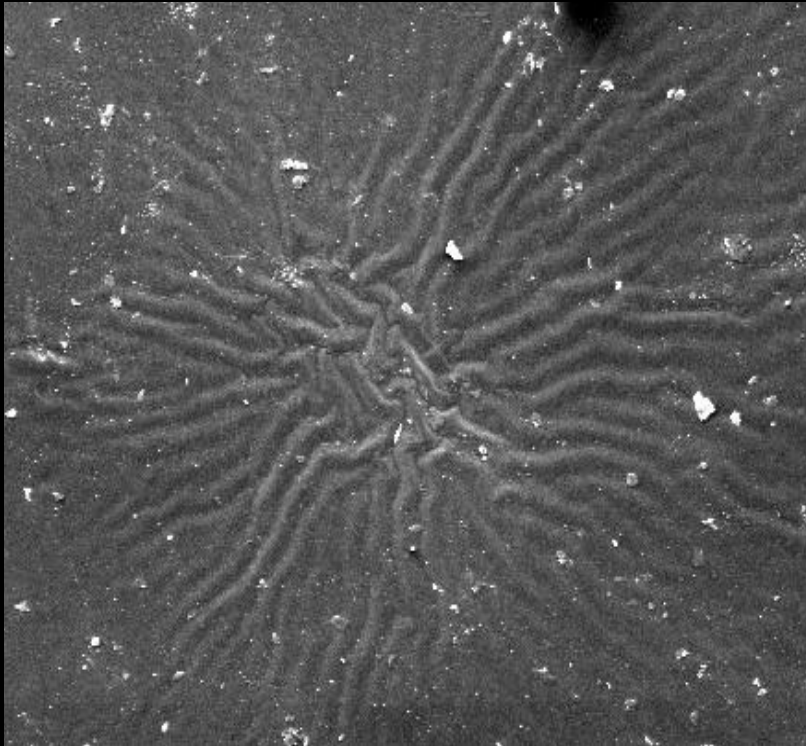
Atmosférické znehodnocování plastů



Depozity na povrchu polymeru

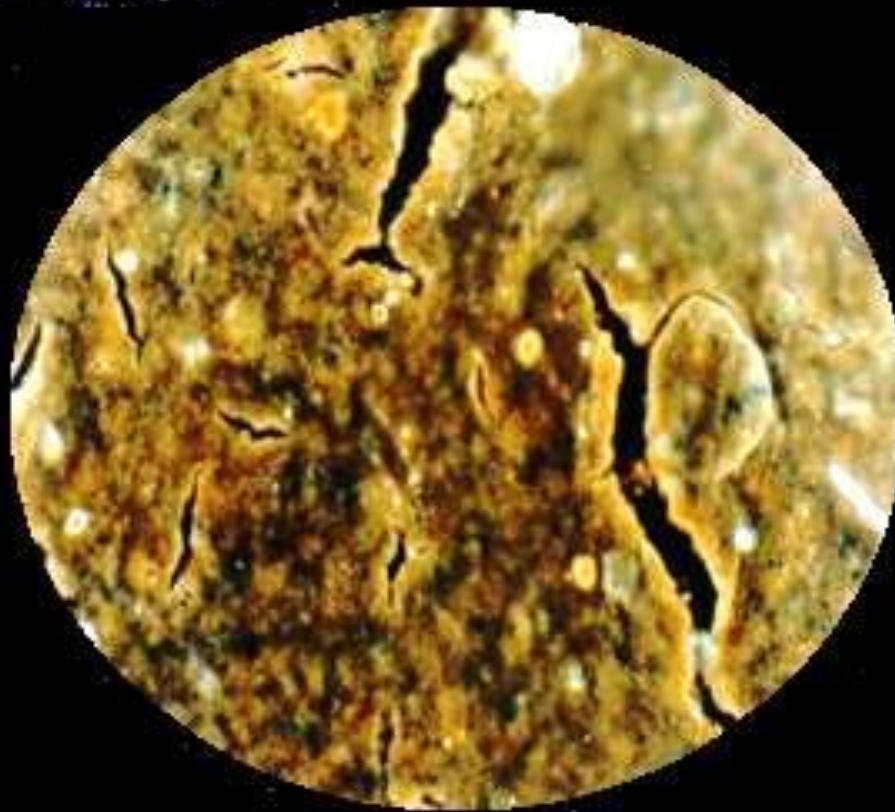


Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů



Povrchové úpravy materiálů

Atmosférické znehodnocování plastů



Povrch exponovaného polymeru



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů

R e z e r v a



Povrchové úpravy materiálů
Atmosférické znehodnocování plastů