

Degradace stavebních materiálů

Degradace polymerů



Polymery - plasty

- *polys = mnoho, meros = část*
 - makromolekulární sloučeniny, ve kterých se opakuje stejná stavební jednotka (100 -100 000 x)
 - přímé nebo rozvětvené řetězce monomerů
- $$\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{H} \quad (\text{polyetylen})$$
- $$\text{H}-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-\text{H} \quad (\text{polyvinylchlorid})$$
- $$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}-\text{CH}_2)_n\text{---} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (\text{polystyren})$$
- kopolymery (více monomerů)

Rozdělené polymerů

- **termoplasty**
 - při zahřívání měknou, taví se a po ochlazení získávají své původní vlastnosti (PE, PVC, PS)
- **reaktoplasty**
 - při prvním ohřevu přejdou do plastického stavu, další ohřev způsobí vytvrzení plastu, 3D struktura (FF, PU, EP)
- **elastomery**
 - za běžných podmínek se značně deformují působením malé síly (PIB)

Výroba polymerů

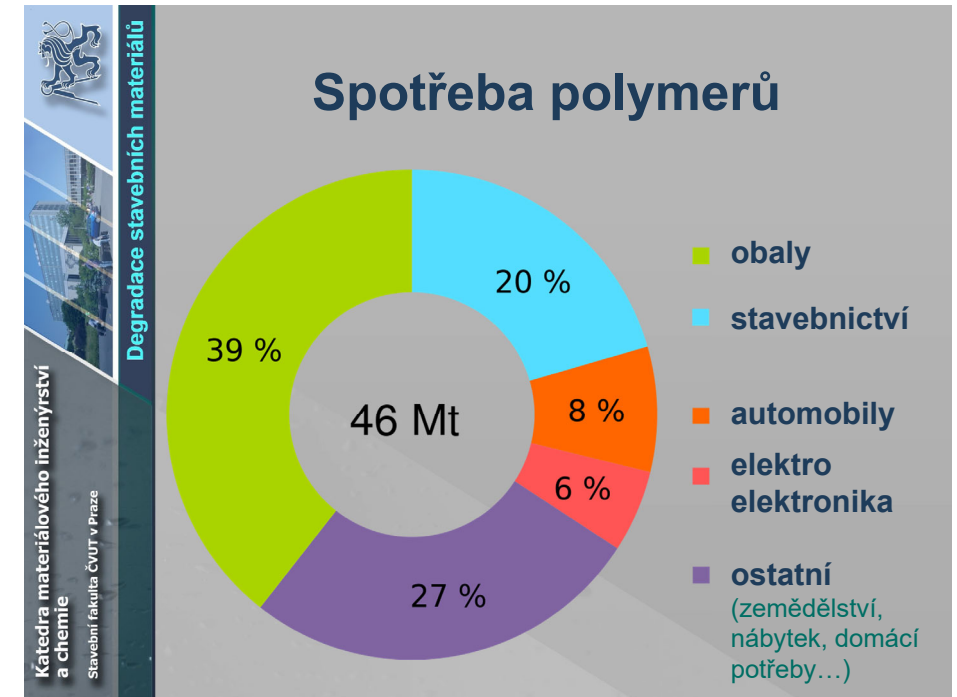
- **polymerace**
 - otevírání nenasycených vazeb, příp. cyklů
- **polykondenzace**
 - reagují nízkomolekulární látky s minimálně dvěma reakčními centry
 - dochází k uvolňování nízkomolekulárního vedlejšího produktu (voda, amoniak, chlorovodík)
- **polyadice**
 - postupnou adicí vhodných monomerních jednotek dochází ke vzniku vysokomolekulárního produktu bez tvorby nízkomolekulární sloučeniny

Degradace stavebních materiálů

Zkratky polymerů

ABS	Acrylonitril-butadien-styren	PF	Fenol formaldehyd
CA	Acetát celulozy	PI	Polyimid
EP	Epoxydová pryskyřice	PMMA	Polymetyl metakrylát
EPDM	Ethylenpropylenový dienový kaučuk	PIB	Polyisobutylene
EVA	Etylen-vinyl-acetát	PP	Polypropylen
MF	Melaminformaldehydová pryskyřice	PS	Polystyren
PA	Polyamid	PS-HI	Polystyren, vysokopevnostní
PB	Polybutylen	PTFE	Polytetrafluoroetylen
PBTP	Polybutylen tereftalát	PUR (dříve PU)	Polyuretan
PC	Polykarbonát	PVAC	Polyvinylacetát
PCTFE	Polychlorotrifluoretylen	PVAL (dříve PVA)	Polyvinylalkohol
PE	Polyetylen	PVC	Polyvinylchlorid
PE-HD	Polyetylen, vysokohustotní	SI	Silikony
PE-LD	Polyetylen, nízkohustotní	UF	Močovinoformaldehydová pryskyřice
PES	Polyethersulfon	UP	Nenasycený polyester
PETP (dříve PET)	Polyetylen tereftalát		

Katedra materiálového inženýrství a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze



Degradace stavebních materiálů

Degradace polymerů

- nevratná změna struktury a vlastností vlivem:
 - času (stárnutí)
 - teploty
 - světelného záření
 - kyslíku
 - vody
 - chemických látek (kyseliny, alkálie, soli..)
 - biologických činitelů
 - mechanického namáhání



Katedra materiálového inženýrství a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Degradace polymerů

Časově:

- při výrobě
 - v tavenině ve zpracovatelském stroji - současně vysoká teplota i mechanické namáhání
 - ovlivňuje trvanlivost polymeru po celou dobu životnosti
- v pevném stavu
 - vlivem vnějších a vnitřních vlivů

Katedra materiálového inženýrství a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Degradace v tavenině

- odbourávání a štěpení řetězců a uvolňování plynných zplodin a **sít'ující pochody** (někdy vyvolávány záměrně)
- **způsob zpracování polymerní taveniny** může velmi podstatně ovlivnit dlouhodobou stabilitu materiálu v pevném stavu
- → ochrana plastu vhodnými **stabilizátory**



Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Mechanismy degradace

- stejné chemické zákonitosti jako u nízkomolekulárních látek
- funkční skupiny a vazby jsou různě přístupné → reakce se neúčastní všechny
- reakce významně ovlivněny difúzí reakčního činidla do struktury polymeru
- nejčastěji oxidace

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Oxidace polymerů

- org. látka se mění působením oxidačního činidla (O_2 , H_2O_2 , CrO_3 ..)
- v molekule přibývají atomy kyslíku
- v molekule ubývají atomy vodíku
- na vzduchu probíhá i samovolně (**autooxidace**) – lze ji omezit stabilizací **přídavkem antioxidantů**
- náchylnější jsou látky s **dvojnými vazbami** (např. kaučuky)

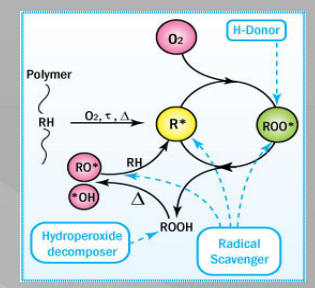
Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Oxidace polymerů

Průběh:

- **iniciace** - vznik volných radikálů (disociace vazeb C-C a C-H,)
 - světlo + ↑ teplota
- **propagace** - reakce radikálu s kyslíkem (opakuje se)
- **terminace**
 - zánik radikálů



Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

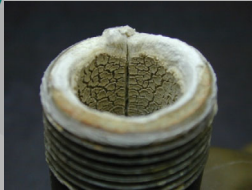
Degradace stavebních materiálů

Oxidace polymerů

Při oxidaci dochází ke:

- **štěpení makromolekul** (pokles molekulové hmotnosti) = **depolymerace**
- **síťování** - (zejm. při nižších teplotách a nižší koncentraci O₂)
- **vznik nových funkčních skupin** (aldehydy, ketony, alkoholy)

→ změna vlastností



Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Projevy oxidace polymerů

- změna vzhledu
 - žloutnutí až hnědnutí
 - skvrny
 - ztráta lesku či průhlednosti
 - křídovatění
 - povrchové trhliny
- ztráta mechanických vlastností
 - houževnatost, tažnost, pevnost...





Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Rychlost oxidace

- za normálních podmínek nízká
- zvyšuje se vlivem
 - UV záření (fotooxidace)
 - vyšších teplot (termooxidace)
 - mechanickým namáháním
- ovlivněna
 - rychlostí difúze kyslíku do polymeru a jeho rozpustností
 - poměrem povrchu a objemu (vlákna, fólie)
 - defekty a nečistotami ve struktuře
 - kationty některých kovů (Cu, Mn, Fe, Pb)
 - ozonem (O₃)



Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Stabilizace

- oxidace způsobuje výrazné zkrácení životnosti
 - polyolefiny (PP, PE) v exteriéru < 1 rok
- stabilizace přídavkem antioxidantů
- už v nepatrném množství (cca 0,01-0,5%) zvyšují stabilitu polymerů
 - brání tvorbě nových radikálů a snižují rychlost větvení řetězce (tzv. rozkladače peroxidů, sekundární antioxidanty)
 - přímo se účastní termooxidační reakce (tzv. přerušovače řetězce, primární antioxidanty).

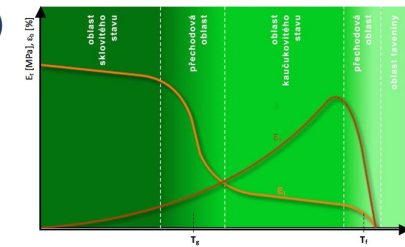
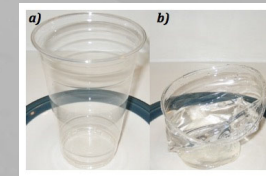
Faktory způsobující degradaci polymerů

- teplota
- světelné záření (UV)
- kyslík
- voda
- chemické látky (plyny, organická rozpouštědla, kyseliny, zásady....)
- biologičtí činitelé
- mechanické namáhání

Působení teploty

Rostoucí teplota:

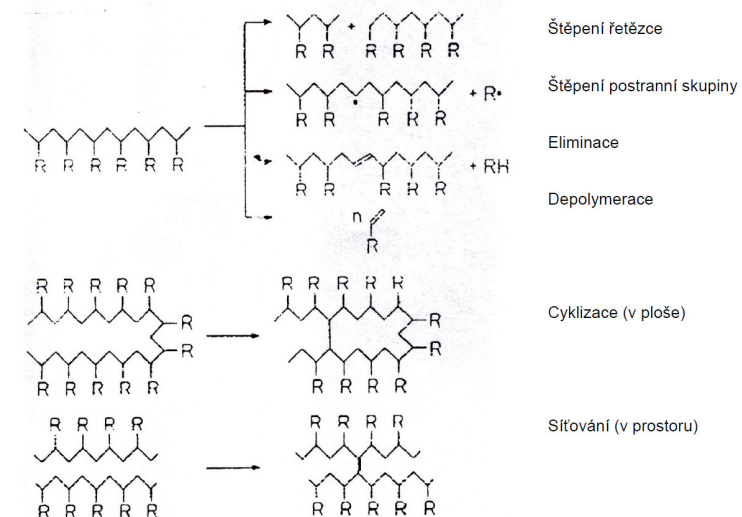
- nejprve **reverzibilní změny fyzikálního stavu** (tvarová stálost, změna fázové struktury, atd)
- potom **nevratné chemické reakce** v makromolekule → **změny chemického složení polymeru a tím i užitečných vlastností** (tepelná degradace)



Tepelná degradace polymerů

- **destrukce** (PVC, PVAL, PVAC)
 - rozštěpení libovolné vazby v řetězci, odštěpování nízkomolekulárních látek (vody, chlorovodíku, alkoholu)
 - změna chemického složení, prudký pokles molární hmotnosti
- **depolymerace** (PMMA, PTFE, PS)
 - štěpení na nízkomolekulární látky, příp. monomer,
 - chemické složení se nemění
- **cyklizace**
- **síťování**

Tepelná degradace - reakce



Degradace stavebních materiálů

Mezní hodnoty dlouhodobé použitelnosti polymerů

	Polymer	Zkratka	Mezní teplota [°C]
Termoplast	Polyvinylacetát	PVAC	35
	Neměkčený polyvinylchlorid	PVC-U	60
	Vysokohustotní polyethylen	PE-HD	75
	Standardní polystyren	PS-GP	80
	Polyamidy	PA	80 + 120
	Polyoxymethylen	POM	90
	Polymethylmethakrylát	PMMA	90
	Polypropylen	PP	100
	Polybutylentereftalát	PBT	100
	Polykarbonát	PC	135
Reakto-plast	Polytetrafluorethylen	PTFE	250
	Aminoplasty		80 + 140
Vulkanizovaný elastomer	Fenoplasty		100 + 150
	Epoxidové pryskyřice	EP	100 + 150
	Přírodní kaučuk	NR	70
	Butadienový kaučuk	BR	80
	Butadien-styrenový kaučuk	SBR	80
	Chloroprenový kaučuk	CR	90
	Ethylen-propylenový kaučuk	EPM	120 + 140
	Akrylátový kaučuk	ACM	150 + 180
	Silikonové kaučuky	Q	180 + 200
	Fluoruhlíkový kaučuk	CFM	200 + 230

Katedra materiálového inženýrství
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Odolnost polymerů vysokým teplotám

- stanovuje se teplota, při které materiály začínají rychle měknout
 - stanovení teploty měknutí podle **Vicata**
 - stanovení teploty průhybu při zatížení (**HDT – Head Deflection Temperature**).



Katedra materiálového inženýrství
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Depolymerace

- rozpad polymeru na monomer nebo směs monomerů

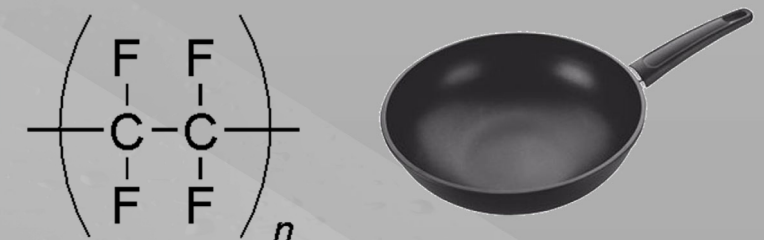
Polymer	Teplota rozkladu (°C)	Monomer
polyetylen	610	CH ₂ =CH ₂
polyisobutylen	175	CH ₂ =CMe ₂
polyisopren (přír. guma)	466	CH ₂ =C(Me)CH=CH ₂
polymethylmetakrylát	198	CH ₂ =C(Me)CO ₂ Me
polystyren	395	PhCH=CH ₂
polytetrafluoroetylen	1100	CF ₂ =CF ₂

Katedra materiálového inženýrství
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Odolnost polytetrafluoroethylenu

- makromolekuly PTFE neobsahují vodík
- odštěpení atomu fluoru z vazby C-F je energeticky náročné



Katedra materiálového inženýrství
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Odolnost polymerů nízkým teplotám


- nelze jednoznačně vymezit bez uvažování ostatních podmínek namáhání
- metody stanovení
 - křehnutí polymeru
 - změna tuhosti
 - rychlost zotavení
- důležité především pro pryže

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

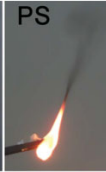
Degradace stavebních materiálů

Hoření


- extrémní případ termooxidace
- rozklad polymeru na těkavé produkty (CO, CO₂, kys. octová..)
- většina polymerů více či méně hořlavá
 - hořlavost závisí na struktuře polymeru (příměsi, chemické složení, molekulová hmotnost...)
 - na fyzikálních činitelích, které hoření ovlivňují (např. spalné teplo, tepelná vodivost polymeru)



PPC



PS



PET

Fig. 1 Burning properties of poly(propylene carbonate) (PPC), polystyrene (PS), and poly(ethylene terephthalate) (PET).

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Hořlavost polymerů

Vyšší požární odolnost mají polymery:

- s nehořlavými prvky ve struktuře
 - halogeny (F, Cl, Br), P, N, Si
 → **samozhášivé**
- obsahující ve struktuře méně vodíku a kyslíku v poměru k uhlíku
- polymery, které mají při vysokých teplotách vysokou vodivost
- s retardéry hoření

Flame retardant coated fabric vs uncoated fabric

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Kyslíkové číslo OI (oxygen index)



- charakterizuje hořlavost plastů
 - limitní koncentrace kyslíku (v obj.%) ve směsi s dusíkem, při které ještě dochází k zapálení vzorku za standardních podmínek)





Kyslíkové číslo polymerů

	Polymer	Zkratka	IO [obj. %]
Termoplast	Polyoxymethylen	POM	15
	Polymethylmethakrylát	PMMA	16
	Polyethylen	PE	17
	Polypropylen	PP	17
	Standardní polystyren	PS-GP	18
	Polyethylentereftalát	PET	23
	Polyamid 6	PA-6	23
	Polyamid 66	PA-66	27
	Polykarbonát	PC	28
	Polysulfon	PSU	32
	Polyetheretherketon	PEEK	35
	Polyetherimid	PEI	47
	Neměkčený polyvinylchlorid	PVC-U	47
	Chlorovaný polyvinylchlorid	PVC-C	65
Fenoplasty			35
Vulkanizát	Butadien-styrenový kaučuk	SBR	22
	Ethylen-propylenový kaučuk	EPM	24
	Chloroprenový kaučuk	CR	37
	Methylsilikonový kaučuk s vinylovými skupinami	VMQ	26 + 42

Tepelná destrukce - pyrolýza

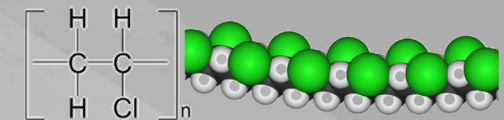
- rozklad polymeru účinkem vysokých teplot (nad 100 °C) i bez účasti O₂
- postupný proces, začíná již při nízkých teplotách → tepelnou odolnost polymeru nelze definovat jednou hodnotou teploty → definuje se doba, po kterou může být polymer vystaven určité teplotě, aniž by došlo ke změně konkrétní vlastnosti (např. pevnosti)

Změny barvy s teplotou



Dehydrochlorace PVC

- v důsledku nadměrných teplot se z řetězce odštěpuje chlorovodík
 - uvolněná molekula HCl aktivuje další odštěpení molekuly HCl, a dále reakce probíhá tzv. zipovým mechanismem
- změna barvy od žluté přes oranžovou, červenou, hnědou až po černou
 - stabilizace vázáním odštěpeného HCl, snižováním rychlosti dehydrochlorace




Katedra materiálového inženýrství a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Působení slunečního záření

- UV složka záření – fotolýza, fotooxidace
- IR složka – zvýšení teploty → tepelná degradace

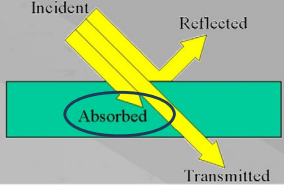


Katedra materiálového inženýrství a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Fotolýza

- UV záření (290 – 400 nm)
- chem. změny způsobuje absorbovaná část záření
 - UV záření poruší vazbu mezi dvěma atomy v řetězci a makromolekula se rozpadá na menší celky
 - štěpení na radikály → řetězová reakce
 - reakce s jinými látkami (např. s O_2 - fotooxidace)




Katedra materiálového inženýrství a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Fotooxidace

- oxidační reakce začínají vždy na povrchu a postupně se dostávají do větší hloubky → značné změny v chemické struktuře polymerů
 - větvení, příp. síťování makromolekul
- materiál je křehčí, méně pružný a při dalším mechanickém nebo tepelném namáhání vznikají na jeho povrchu trhliny



Katedra materiálového inženýrství a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Světelná stabilita polymeru

Závisí na:

- vlnové délce záření
- čistotě a chemickém složení polymeru
- obsahu příměsí a historii zpracování polymeru

Vysoká odolnost:

- Polykarbonát (PC)
- Akryl (PMMA)
- Polyamid-imid (PAI)
- Polyetheretherketon (PEEK)
- Polyetherimid (PEI)
- Polytetrafluorethylen (PTFE)
- Nylon (polyamid, PA)



	PC/ABS		
	PPO		
	PET		
	PBT		
	PC		
	PA-12	POM	
	PA-11	ABS	
	PA-6	PA-46	
	PP	PA-66	
PI	LCP		
	PEI		
	PEEK		
	PPS		
excelentní	dobrá	nízká	špatná

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chromofory

= skupiny schopné absorbovat záření:

- dvojně vazby
- zbytky katalyzátoru, iniciátoru, rozpouštědla z polymerizace
- oxidační produkty, vznikající v důsledku termooxidace a mechanického namáhání při zpracování polymeru
- přítomnost kyslíku fotochemickou degradaci urychluje (fotooxidace)

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Fotodegradace

- **karbonylová skupina C=O**
 - čistý PE ji neobsahuje, při tepel. zprac. PE karbonyl. skupiny vznikají → rychlá koroze vlivem UV
 - polypropylen



The image shows two coils of green polypropylene rope. The coil on the left is significantly degraded, appearing frayed and discolored. The coil on the right is in better condition. Below the ropes, a hand is shown holding a piece of the degraded material, which is brittle and has a yellowish-brown discoloration. In the background, a window sill is covered with orange protective tape.

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze


Degradace stavebních materiálů

Působení vody

- voda
- vzdušná vlhkost, déšť, sníh....

Účinky:

- fyzikální
- chemické
- mechanické




The image shows several jellyfish swimming underwater, illustrating the concept of water's physical effects on materials.

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze


Degradace stavebních materiálů

Fyzikální účinky vody

- bobtnání polymeru a změna krystalinity – změna rozměrů
- vyluhování přísad a plniv
- v některých polymerech působí voda jako **změkčovadlo** → vliv na mechanické vlastnosti
- **vnitřní pnutí** – vznik trhlinek, praskání, růst pórovitosti, zvýšení nasákavosti



The image shows two yellow rubber ducks floating in water, illustrating the concept of swelling and physical effects of water on polymers.



The image shows three petri dishes containing small white spheres. The first dish is labeled '4mm Spheres Dry' and shows small, dry spheres. The second dish is labeled '4mm Spheres Dry' and shows spheres that have swollen significantly after being soaked in DI water. The third dish is labeled '4mm Spheres Dry' and shows spheres that have swollen and are now surrounded by water, illustrating the effect of water on polymer swelling.

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Navlhavost polymerů

- snáze navlhají **polární polymery** (obsahují v řetězci atomy silně elektronegativních prvků O, N, Cl...)
 - polykarbonáty, PA, fenolformaldehydové pryskyřice, kaučuky
- nenavlhavé polymery (nepolární)
 - PTFE, PE, PP, PS
- vliv aditiv
 - organická plniva (celulózová vlákna) ↑
 - anorganická plniva (písek) ↓

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

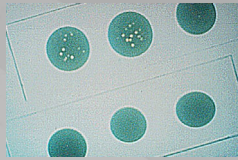
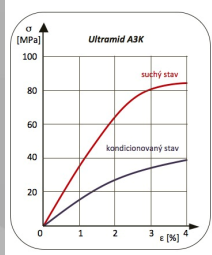
Degradace stavebních materiálů

Navlhavost polymerů

Vzrůstající obsah vody způsobuje:

- ↑ mez pevnosti a modul pružnosti
- ↑ houževnatost a tažnost
- ↓ elektrické izolační vlastnosti
- ↓ odolnost materiálu vyšším teplotám
- ↓ pevnost svarového spoje
- ↑ rozměry výrobku
- vzhledové vady

TVI test

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Navlhavost polymerů

Skupina	Plast	Navlhavost ve vzduchu	Podmínky sušení teplota/doba
Nenavlhavé	PE – LD	0	Nesuší se. Při nevhodném skladování: 50-70°C / 0,5-1 h
	PE – HD	0	
	PE – LLD	0	
	PP	0	zcela výjimečně 80°C / 0,5-1 h
	PS	0	zcela výjimečně 60-80°C / 1-3 h
Navlhavé plasty	PVC	< 0,3	60-70°C / 2 h
	PMMA	0,8 – 1,2	70-80°C / 12-24 h
	PA 6	3,0 – 3,5	80-90°C / 6-12 h
	PA 66	2,5 – 3,0	70-80°C / 24-30 h
	PA 11	0,8 – 1,2	70-80°C / 3-5 h
	PA 12	0,8	100-110°C / 2-6 h
	POM	0,25	80-110°C / 1-3 h
	PET	0,3	120-140°C / 5-7 h
	PBT	0,25	90-120°C / 2-5 h
	PC	0,15 – 0,20	110-120°C / 4-12 h

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chemické účinky vody Hydrolyza

- rozdělení makromolekuly na dvě části
 - hydroxyl. anion a vodíkový kation
- hydrolyzovatelné skupiny (esterové, amidové, nitrilové)
 - ve struktuře
 - vzniklé oxidací


Důsledky:

- snížení polymeračního stupně
- nové koncové skupiny
- hydrolyza plniv (piliny) či přísad



Degradace stavebních materiálů

Hydrolýza

$$R_1-C(=O)-OR_2 + H-O-H \rightleftharpoons R_1-C(=O)-OH + R_2-OH$$


$-C(=O)-OH + HO-C-$	Polyestery
$-C(=O)-OH + H_2N-C-$	Polyamidy
$-C-OH + CO_2 + H_2N-C-$	Polyuretany
$-C-OH + HO-C-$	Polyethery

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Mechanické účinky vody

- prudký dopad krup nebo dešťových kapek
- krystalizační tlak – zmrznutí vody v pórech




Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chemická odolnost polymerů

Při styku chemikálie s polymerem:

- chemikálie nevyvolá žádné změny vlastností polymeru a není jím ani absorbována
- **dochází k absorpci** chemické látky, která může způsobit fyzikální nebo chemické změny polymeru

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Působení chemikálií a plynných polutantů

- sorpce na povrchu polymeru
- difúze do polymeru
- interakce s polymerem
 - fyzikální či chemická
- difúze reakčních produktů na povrch polymeru
- transport reakčních produktů z povrchu polymeru do okolí

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Fyzikální působení látek


- nedochází k chemické reakci
 - **bobtnání** polymeru, které může pokračovat až k rozpuštění polymeru v chemikálii
 - **změna fyzikálních vlastností**
 - tyto změny jsou vratné a po odstranění rozpouštědla (např. vysušením) nabývá polymer původních vlastností
 - polymer obsahující **polární skupiny** je napadán **polárním rozpouštědlem a naopak**
 - PP, PE, PS bobtnají v nepolár. rozpoušť. (benzín, benzen), jsou odolné vodě, alkoholům (polární rozp.)

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chemické působení látek

- dochází k chemické reakci látky s polymerem nebo některou jeho složkou
- změny jsou nevratné a způsobují trvalé změny vlastností polymeru, příp. až jejich úplnou a nevratnou destrukci
- kyseliny, zásady a oxidační látky




Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů


Chemické působení látek

- přetržení řetězce
- síťování
- změny postranních skupin



Důsledky

- zásadní změny vlastností
 - tvrdnutí, lepivost
 - změna barvy



Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chemické působení látek

Odolnost polymerů vůči chemikáliím je ovlivněna strukturou polymeru:

- chem. složením**
 - **odolnost snižují polární skupiny v řetězci**
 - nejméně odolné - polární polymery (O, N)
 - výjimka: chloroplasty, fluoroplasty
 - nejodolnější - PTFE (obsah F)
- přísady**
 - pozitivně i negativně
- obsahem krystalické struktury**
 - se zvyšující se krystalinitou o. roste

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chemické působení látek

Vnější vlivy:

- **doba působení**
- **teplota**
 - se zvyšující se teplotou odolnost klesá
- **koncentrace chemické látky**
 - např. polymer je napadán kyselinou až od určité koncentrace
- **mechanické namáhání**
 - vnější nebo vnitřní napětí

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chemická odolnost polymerů (1- velká; 2- střední; 3- malá)

Polymer	Zkratka	Stupeň odolnosti				
		vodě	kyselinám	zásadám	oxidům	rozpuštědlům
Polyethylen	PE	1	1	1	2 + 3	1 + 2
Polypropylen	PP	1	1	1	2 + 3	1 + 2
Polytetrafluorethylen	PTFE	1	1	1	1	1
Polyvinylchlorid	PVC	1	1 + 2	1 + 2	2 + 3	1 + 3
Standardní polystyren	PS-GP	1	1 + 2	1	2 + 3	3
Polymethylmethakrylát	PMMA	2	2	2	2 + 3	3
Polyethylentereftalát	PET	1	2	3	3	1 + 3
Polykarbonát	PC	1	2 + 3	3	3	2 + 3
Polyoxymethylen	POM	1	3	2	3	1 + 3
Polyamid	PA	2	3	2	3	1 + 3
Termoplast						
Fenoplasty		1	1	3	2 + 3	1 + 2
Aminoplasty		1 + 2	1 + 2	1 + 3	3	1 + 2
Reakto- plast						
Epoxidové pryskyřice	EP	2	2	2	3	1 + 3
Přírodní kaučuk	NR	1	1 + 2	1	3	3
Butadien-styrenový kaučuk	SBR	1	1 + 2	1	3	3
Vulkanizovaný elastomer						
Chloroprenový kaučuk	CR	1	1 + 2	1	2	1 + 3
Butylkaučuk	IIR	1	1 + 2	1	2 + 3	3
Silikonové kaučuky	Q	1	2 + 3	2 + 3	3	1 + 3
Fluorohlíkový kaučuk	CFM	1	1	1	1	1 + 2

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Plynné polutanty



- **ozon O₃**
- **oxidy dusíku a síry**
 - NO₂ reaguje s dvojnými vazbami nenasycených polymerů i ve tmě a způsobuje štěpení hlavního řetězce (např. butylkaučuk) nebo naopak síťování (např. polyizopren)
 - SO₂ (v přítomnosti vody se z SO₂ za spolupůsobení UV záření a kyslíku vytváří kyselina sírová)

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Ozonolýza

- při současném mechanickém namáhání vznik trhlin - **ozonové praskání**
 - zejm. elastomery - přírodní kaučuk, polybutadien, styren-butadien
 - dříve zejména u pneumatik
 - v přítomnosti i velmi malého množství O₃
- štěpení dvojných vazeb





Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Prevence ozonového praskání

- **antiozonanty**, přidávané před vulkanizací
 - parafinové vosky, utvoří na povrchu polymeru tvrdou vrstvu (není odolná vůči dynamickému namáhání)
- odolné kaučuky
 - EPDM
 - polychloroprenové k. (Neopren)


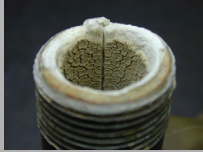


Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Poškození chlórem

- Cl -vysoce reaktivní plyn
 - prvky z acetalové pryskyřice
 - potrubí z polybutylenu
- chlorové čisticí prostředky
 - akrylové vany


Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Ochrana proti chemické degradaci

- fyzická ochrana polymeru
 - **ochranná vrstva** z jiného materiálu (trvanlivost, nesmí reagovat s okolím, pružnost,...)
- chemická ochrana
 - **přísady při výrobě** (vhodná rozpustnost, ekonomická přijatelnost, nesmí ovlivnit výrobní proces...)

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Chemická ochrana


- **obětovaná látka**
 - reakce s přísadou místo s vlastním polymerem
- ochranná vrstva
 - přísada reaguje s polutantem a vytváří na povrchu tenký ochranný film
- opětovná tvorba vazeb
 - „oprava“ porušených dvojných vazeb pomocí aditiva
- samoléčení
 - na povrchu se vytvoří z degradovaného polymeru a aditiva ochranná vrstva nízkomolekulární látky

Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Mechanická degradace

- degradace polymerů při zatížení nižším než je jeho pevnost
- v kombinaci s jiným degradačním činitelem
 - ozonolýza
 - koroze za napětí (ESC - Environmental Stress Cracking)




Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Koroze za napětí (ESC - Environmental Stress Cracking)

- porušení polymeru i v prostředí chemické látky, jejímž účinkům je nezatížený plast zcela odolný
 - PS v prostředí lakového benzínu
 - LDPE + rostlinné oleje, saponáty
- 25 – 30 % všech selhání polymerů
 - křehký lom
 - větší počet trhlin
 - hladký okraj trhlin



Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Biogedradace polymerů

- chemické poškození
 - mikroby
 - bakterie
 - plísně
 - enzymy
- mechanické poškození
 - savci (hlodavci)
 - hmyz
 - měkkýši



Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Mechanické poškození

- hlodavci a hmyz
 - poškození kousáním a ohlodáním
- termiti
 - vážné znehodnocení
- plísně, rostliny
 - mohou poškozovat polymery mechanicky, např. prorůstáním folií





Chemické poškození biokorozí

- **bioznečištění**
 - povrchové poškození biofilmem (EPS) → estetické změny (barva, lesk), ztráta hydrofobnosti
- **degradace přísad**
 - plastifikátory, antioxidanty, barviva, retardéry hoření → zkrěhnutí, ztráta některých vlastností
- **enzymatické odbourávání polymerů** a/nebo jejich kyselá hydrolýza vyvolaná produkty metabolismu mikroorganismů



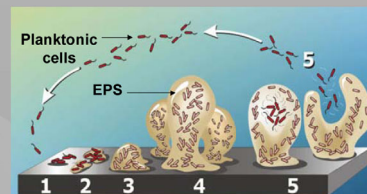
Biodegradace polymerů

Proces:	Znečištění	Degradace a vyluhování složek	Koroze	Hydratace Pronikání do hmoty	Změna barvy
Biofilm					
POLYMER		přísady, monomery	přísady, polymery	hyfy	mikrobiální pigmenty
Důsledek	Změna povrchu	Zkrěhnutí Ztráta pevnosti	Zkrěhnutí Ztráta pevnosti	Zvýšení tepelné vodivosti Bobtnání	Zhoršení vzhledu

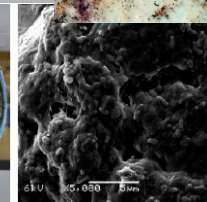
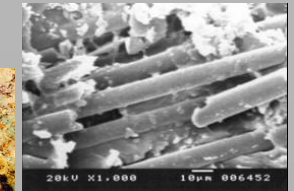


Biofilm

- společenství mikroorganismů, jejichž buňky jsou integrovány do **extracelulární polymerní substance (EPS)**, kterou sami vytváří
- pomocí EPS drží pohromadě a přichycují se k živému i neživému povrchu
- složení EPS
 - polysacharidy
 - proteiny
 - další makromolekulární látky (DNA a lipidy)



Biodegradace



Biokoroze polymerů

- polymery odolné vůči mikroorganismům:
 - PE, PP, PS, PVC, polyamidy, polyestery, PUR
- polymery s malou odolností:
 - PVAC, NR, PU, měkčený PVC, PA 6, deriváty celulózy, (ze změkčovadel citráty, sebakáty)

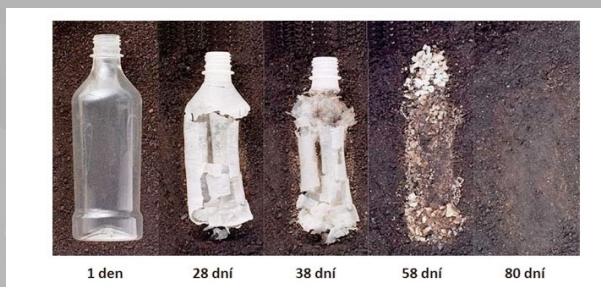
Zvýšení odolnosti vůči biodegradaci

- modifikace polymerů
 - zavedení substituentů zvyšujících hydrofobnost a krystalinitu
- vhodné přísady
 - např. odolná změkčovadla
- použití biostabilizátorů
 - látky inaktivující enzymy
- biocidní přísady
 - organické sloučeniny Sn, Cu, Zn, Hg
- nanočástice stříbra



Cílený rozklad polymerů

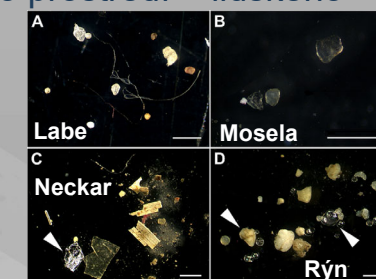
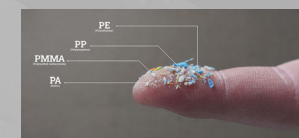
- biopolymery na bázi škrobu (kyselina polymléčná PLA)
- syntetické polymery, které se poruší bakteriemi



- biodegradace PLA speciálním způsobem kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí

Mikroplasty

- různorodé úlomky plastů (po degradaci) + mikročástice z kosmetiky
 - od 100 nm (1000 nm) - 5 mm
 - hromadění ve vodě, půdě, ovzduší
- ohrožení životního prostředí + lidského zdraví



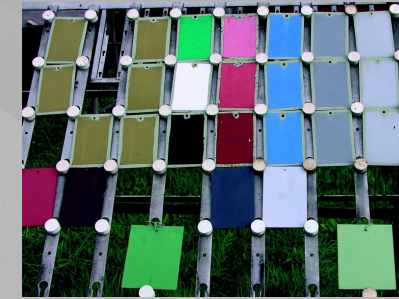
Zkoušky degradace polymerů

- zkoušky přirozeného stárnutí
 - upevnění tak, aby mohl kolem vzorku proudit vzduch (nesmí docházet k prověšování)
 - naklonění pod úhlem 45 ° a nasměrování k jihu (maximální intenzita slunečního záření)
 - odběr vzorků v přesně definovaných intervalech
 - povrchové a vzhledové změny (tvorba trhlin, barevné změny) a změny v mechanických vlastnostech - srovnání s neexponovanými vzorky



Zkoušky přirozeného stárnutí

Sledovaný faktor	Hodnocení
vnější vzhled ozařované části	ztráta lesku, změna barvy, vznik trhlin, vznik propadlin a nerovnosti, rozvrstvení, eroze vodou, prachem, prasknutí, objevení plyně obsahu změkčovadel v polymeru
hmota	absolutní či poměrná změna hmoty materiálů, procentuální změna obsahu změkčovadel v polymeru
lineární rozměry	délka, šířka, tloušťka, průměr,...
mechanické vlastnosti	mez pevnosti v tahu, pevnost v ohybu, rázová houževnatost, tažnost, pružnost
dielektrické vlastnosti	povrchový izolační odpor, objemový elektrický odpor, ztrátový činitel tgδ, elektrická průrazová pevnost
mechanické vlastnosti ozařovaného povrchu	tvrdost povrchové vrstvy, křehkost povrchové vrstvy (trhliny, praskliny při ohybu zkušebního tělesa)

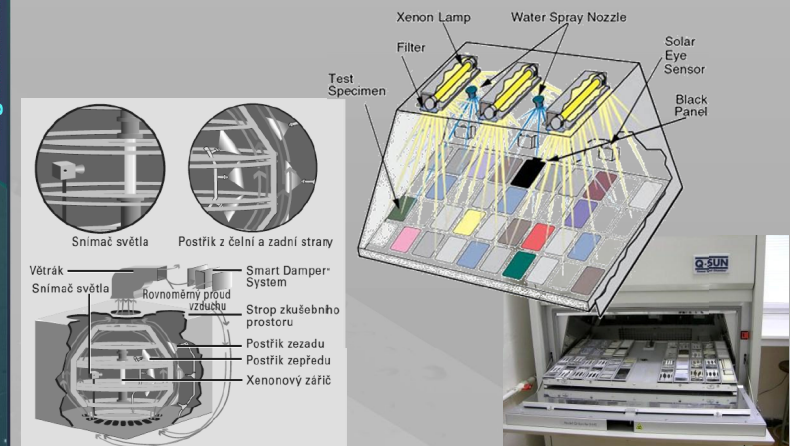




Zkoušky degradace polymerů

- zkoušky zrychleného stárnutí
 - zrychlené stárnutí pryže v horkém vzduchu
 - zrychlené stárnutí v kyslíku
 - odolnost pryže proti ozonu
 - veterometr
- přirozené i zrychlené zkoušky chemické koroze
- odolnost pryže proti bobtnání

Veterometr

- cyklické změny teploty, vlhkosti a záření





Katedra materiálového inženýrství
a chemie
Stavební fakulta ČVUT v Praze

Degradace stavebních materiálů

Odolnost vůči stárnutí

- velmi dobře odolné polymery
 - PTFE, PMMA
- dobře odolné polymery
 - EPM, stabilizovaný PE, stabilizovaný neměkčený PVC
- středně odolné polymery
 - PETP, PC, stabilizované PP, PS, ABS
- málo odolné polymery
 - PA, PU, PI, nestabilizované PO,PS