

4. FOTOCHEMICKÉ ZNEHODNOCOVÁNÍ

V atmosférickém prostředí nedochází jen ke znehodnocování kovových materiálů. Degradální působení prostředí se projevuje i na plastech. Znehodnocování těchto materiálů je celým komplexem degradačních procesů, z nichž nejvýznamnější jsou oxidace, fotodegradace a termodegradace polymerů.

Oxidaci podléhají nejvíce nenasycené polymery jako např. přírodní kaučuk a většina syntetických kaučuků. Je to dáno citlivostí dvojité vazby mezi dvěma uhlíky na reakci s kyslíkem. V konečné formě se oxidace projevuje jako tvrdnutí a praskání povrchu, vznik povrchových trhlin, odlupování nebo změna barvy. Od důsledků oxidace se velmi těžko odlišují důsledky působení slunečního záření (*fotodegradace*). Vliv slunečního záření se projevuje i na síťování polymerů.

Termická degradace vyvolaná infračervenou složkou slunečního záření a teplotou okolního vzduchu je stejný degradační proces jako degradace vyvolaná vysokou teplotou. Při posuzování tohoto procesu je ale nutné mít neustále na zřeteli, že tento děj probíhá současně s fotodegradací, což způsobuje, že někdy výsledky termodegradace nekorespondují s "čistým teplotním stárnutím". Prvním pozorovatelným účinkem slunečního záření na plastickou hmotu je její změna vzhledu a zejména barvy. Vlivem slunečního záření však dochází i ke znehodnocování mechanických a elektrických vlastností plastických hmot.

4.1 Charakteristika slunečního záření

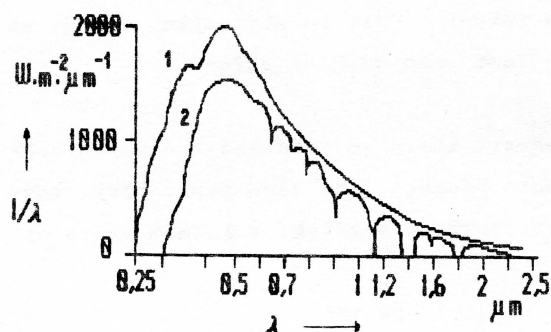
Fotochemická a termooxidační degradace je úzce svázána se slunečním zářením, které se skládá z paprsků různých délek a různých intenzit (tab. 20.). Maximum záření je v rozsahu vlnových délek viditelných okem, tj. při 0,5 μm . Kdyby neměla Země vzdušný obal a byla by její plocha kolmá na sluneční záření, pak při střední vzdálenosti Slunce od Země by byl povrch ozařován teplem $I_0 = 1,35 \text{ kW}\cdot\text{m}^2$. Toto množství vyzářené sluneční energie nazýváme *solární konstantou*.

Z celkové energie slunečního záření, dopadajícího na zemský povrch připadá 5 až 7 % na ultrafialovou část spektra, 45 % na viditelné světlo a zbývajících 50 % připadá na infračervenou oblast spektra.

Intenzita slunečního záření se průchodem paprsků atmosférou zmenšuje. Dochází jednak k rozptylu paprsků odrazem o molekuly plynů a částičky prachu ve vzduchu, jednak k absorpci záření víceatomovými plyny (vodní pá-

rou H₂O, oxidem uhličitým CO₂ a ozónem O₃) obsaženými ve vzduchu.

Ozon vyskytující se ve výškách 20 až 50 km nad zemským povrchem pohlcuje ultrafialovou složku slunečního záření. Proto se paprsky s vlnovou



Obr. 57.

Propustnost slunečního záření zemskou atmosférou

- 1 - mimo atmosféru
- 2 - na povrchu Země

délkou 0,29 μm prakticky na zemský povrch nedostanou. Oxid uhličitý pohlcuje paprsky s vlnovými délkami 2 až 2,8 μm; 4,2 až 4,4 μm a 13 až 17 μm. Obsah vodní páry v atmosféře je velmi proměnlivý a proto jsou i velké výkyvy v pohlcování slunečních paprsků vodní parou. Nejvíce jsou pohlcovány paprsky s vlnovými délkami 0,72; 0,93; 1,1; 1,4; 1,8; 2,3 až 2,5; 4,4 až 8,5 a 12 až 60 μm (obr. 57.).

Oblast spektra	Šířka pásma (μm)	Energie ozáření	
		(W.m ⁻²)	(%)
Ultrafialové záření B	0,28 až 0,32	5	0,4
Ultrafialové záření A	0,32 až 0,36	27	2,4
	0,36 až 0,40	36	3,2
Viditelné záření	0,40 až 0,44	56	5,0
	0,44 až 0,48	73	6,5
	0,48 až 0,52	71	6,4
	0,52 až 0,56	65	5,8
	0,56 až 0,64	121	10,8
	0,64 až 0,68	55	4,9
Infračervené záření	0,68 až 0,72	62	4,6
	0,72 až 0,78	67	6,0
	0,78 až 1,0	176	15,7
	1,0 až 1,2	168	9,7
	1,2 až 1,4	65	5,8
	1,4 až 1,6	44	3,9
	1,6 až 1,8	29	2,6
	1,8 až 2,0	20	1,8
2,0 až 2,5	35	3,1	
2,5 až 3,0	15	1,4	
		1120	100,0

Tab. 20. Spektrální pásma slunečního záření

4.1.1 Intenzita slunečního záření

Intenzita přímého slunečního záření dopadající na plochu kolmou ke směru paprsků I_{pn} je poněkud menší, než je intenzita na povrchu atmosféry I_0 . V atmosféře dochází k rozptylu záření. Část rozptýleného záření se v atmosféře odráží a dopadá na povrch Země jako difuzní záření.

Intenzitu záření snižuje i oblačnost, která je rozdílná v různých zemských pásmech a různých místech v těchto pásmech jako jsou např. hory, vodní plochy, městské aglomerace. Největší intenzity záření v kolmém směru byly zjištěny:

na horách	1,047 kW.m ⁻²
na venkově	0,930 kW.m ⁻²
ve velkoměstech	0,814 kW.m ⁻² .

Mírou zmenšení intenzity slunečního záření je tzv. *součinitel znečištění* (zakalení) atmosféry Z , který závisí na obsahu příměsí ve vzduchu a na atmosférickém tlaku (na nadmořské výšce). Součinitel znečištění atmosféry je dán Linkeho vztahem:

$$Z = \frac{\ln I_0 - \ln I_n}{\ln I_0 - \ln I_c} \quad (111)$$

kde I_n je intenzita záření na plochu kolmou ke slunečním paprskům při daném znečištění ovzduší a I_c je intenzita záření na plochu kolmou ke slunečním paprskům při dokonale čistém ovzduší.

Protože je velmi obtížné stanovit intenzitu záření I_c , určí se součinitel Z zpravidla odhadem podle čistoty ovzduší a s přihlédnutím k nadmořské výšce. Na venkově, kde je čistý vzduch, je součinitel Z menší než ve městech se značnou koncentrací exhalací. Také s přibývajícím nadmořskou výškou se součinitel Z zmenšuje. Nejmenší hodnoty byly zjištěny na vrcholcích velehor ($Z = 2$), největší naopak v průmyslových městech ($Z = 5$ až 6 , krátkodobě až $Z = 8$). Za normálních okolností lze počítat s průměrnými hodnotami:

$Z = 3$ pro venkov bez průmyslových exhalací

$Z = 4$ pro města a průmyslová střediska.

Pro vysoko položená místa (v nadmořské výšce nad 1000) lze počítat i s hodnotou menší než $Z = 3$; například s hodnotou:

$Z = 2,5$ pro místa nad 1000 m n.m.,

$Z = 2,0$ pro místa nad 2000 m n.m.

Součinitel znečištění atmosféry Z nemá v daném místě vždy stálou hodnotu. V menších mezích se hodnota Z periodicky mění s denní a roční dobou. Větší krátkodobé výkyvy pak mohou nastat v souvislosti s výskytem exhalací a vlivem počasí (popřípadě souhrou obou těchto faktorů).

4.1.2 Přímé sluneční záření

Zmenšení intenzity slunečního záření průchodem paprsků atmosférou závisí na součiniteli znečištění atmosféry Z a na tloušťce vrstvy atmosféry, kterou musí paprsky pronikat. Intenzita přímého záření dopadající na plochu kolmou ke směru paprsků I_{pn} je dána vztahem:

$$I_{pn} = I_0 k^{-Z} \quad (112)$$

kde k je součinitel, který závisí na výšce slunce nad obzorem.

Intenzita přímého slunečního záření na obecně položenou plochu je pak dána vztahem (obr. 58.):

$$I_p = I_{pn} \cos \varphi \quad (113)$$

kde φ je úhel dopadu paprsků na vodorovnou plochu zemského povrchu.

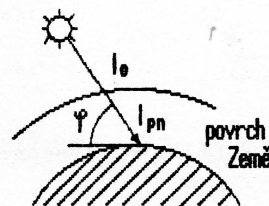
Roční součty tepla přímého slunečního záření horizontální plochy se výrazně mění se zeměpisnou šířkou (tab. 21. [8]).

Zeměpisná šířka (°)	0	10	20	30	40	50	60
Roční součty tepla (kWh.m ⁻²)	916	1055	1125	1013	833	600	483

Tab. 21. Roční součty přímého slunečního záření

4.1.3 Difuzní sluneční záření

Záření, které se v atmosféře rozptýlilo odrazem od molekul plynů ve vzduchu, částec prachu a mraků, proniká zčásti k povrchu země jako difuzní záření. Při tomto rozptýlení se vlnová délka paprsků nemění, takže u di-



Obr. 58. Intenzita slunečního záření na povrchu Země

fuzního záření je stejná jako u záření přímého. Intenzita difuzního záření I_D je dána vztahem:

$$I_D = \frac{1 - \cos \alpha}{2} I_{Dh} + \frac{1 + \cos \alpha}{2} r (I_{Ph} - I_{Dh}) \quad (114)$$

kde α je úhel sklonu oslněné plochy od vodorovné roviny

r je reflexní schopnost okolních ploch pro sluneční paprsky, tzv. albedo (koeficient odrazivosti povrchu v intervalu krátkovlnného slunečního záření. Povrch, který odráží sluneční paprsky rovnoměrně na všechny strany je označován jako ideálně drsný. Hodnota je v rozsahu 0,15 až 0,25, nejčastěji $r = 0,20$)

I_{Ph} je intenzita přímého slunečního záření na vodorovnou plochu,

I_{Dh} je intenzita difuzního slunečního záření na vodorovnou plochu.

Pro intenzity záření I_{Ph} a I_{Dh} z rovnice (114) platí vztahy:

$$a \quad I_{Ph} = I_{Pn} \sin \varphi \quad (115)$$

$$I_{Dh} = 0,33 (I_o - I_{Pn}) \sin \varphi \quad (116)$$

4.1.4 Celkové sluneční záření

Celkové sluneční záření se skládá ze záření přímého a difuzního. Intenzita celkového záření je tedy:

$$I_c = I_P + I_D \quad (117)$$

Intenzita difuzního slunečního záření zpravidla nepřevyšuje hodnotu $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ při $Z = 3$. To je z intenzity celkového záření přibližně jen 10 až 15 %. Difuzní záření je tím intenzivnější, čím větší je součinitel znečištění atmosféry Z . Výsledná intenzita celkového záření však při tom klesá, neboť s rostoucím znečištěním atmosféry se intenzita I_P zmenšuje rychleji, než se zvětšuje intenzita I_D .

Pro podmínky severní zeměpisné šířky se dá intenzita slunečního záření zjistit z empirického vztahu:

$$I_c = a t + b \quad (118)$$

kde t je trvání slunečního svitu ($\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$) a a , b jsou empirické konstanty závislé na ročním období a zeměpisné šířce místa měření (tab. 22.).

4.1.5 Energie slunečního záření

Teoreticky možné množství sluneční energie dopadající na osluněnou plochu za den a za předpokladu, že nepřetržitě (od východu do západu slunce) je jasná obloha se dá vypočítat ze vztahu:

$$Q_{s \text{ teor}} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I \, d\tau \quad (119)$$

kde τ_1 a τ_2 je doba od východu do západu slunce. Takový případ je však zejména v našich klimatických podmínkách poměrně vzácný. Nejčastěji se během dne střídá jasná obloha s oblohou zataženou mraky. Při jasné obloze působí na osluněnou plochu intenzita celkového záření $I = I_p + I_D$, kdežto při zatažené obloze působí pouze intenzita difuzního záření I_D .

Měsíc	a (J.cm ⁻² .d ⁻¹)			b (J.cm ⁻² .d ⁻¹)		
	45°	50°	55°	45°	50°	55°
Leden	73,3	54,4	40,2	293,0	203,3	125,6
Únor	92,1	71,2	59,4	418,7	334,9	251,9
Březen	128,1	110,9	91,7	544,3	460,5	418,7
Duben	152,8	130,2	125,6	670,0	628,0	586,1
Květen	148,6	139,4	130,6	752,6	670,0	670,1
Červen	154,1	143,6	133,1	795,5	711,1	670,0
Červenec	146,2	132,7	125,2	753,6	670,0	687,1
Srpen	134,8	117,8	113,4	711,7	620,0	544,3
Září	128,1	112,2	99,6	586,1	544,1	302,4
Říjen	93,0	85,0	75,8	460,5	418,5	314,9
Listopad	76,2	63,0	50,2	334,9	230,3	146,5
Prosinec	61,1	47,7	31,8	272,1	167,5	104,1

Tab. 22. Konstanty pro stanovení intenzity slunečního záření

Počítá-li se s dlouhodobými průměry klimatických údajů, není obvykle známo časové střídání fáze "jasno" a "zataženo", ale pouze skutečná doba slunečního svitu τ_{skut} za delší časové období, např. za měsíc. Potom lze pomocí tzv. *poměrné doby slunečního svitu* τ_{skut}/τ_{teor} zjistit skutečné množství energie dopadající na osluněnou plochu za průměrný den ze vztahu:

$$Q_s = \frac{\tau_{skut}}{\tau_{teor}} Q_{s \text{ teor}} \quad (120)$$

Veličina Q_s má význam jen jako množství energie dopadající na osluněnou plochu za pomyslný průměrný den v měsíci. Skutečné množství sluneční

energie dopadající za měsíc je:

$$Q_s \text{ mes} = n Q_s = n \frac{\tau_{\text{skut}}}{\tau_{\text{teor}}} Q_s \text{ den teor} \quad (121)$$

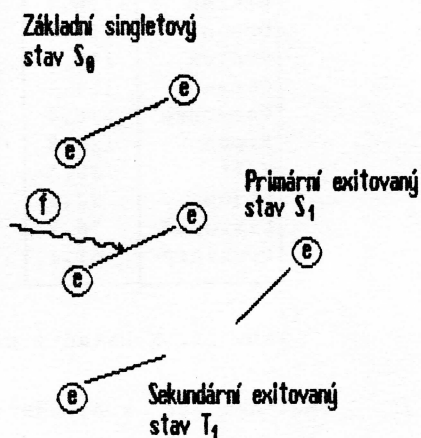
kde n je počet dnů v měsíci. Pomocí hodnot $Q_s \text{ mes}$ lze vypočítat množství energie dopadající za celý rok:

$$Q_s \text{ rok} = \sum_1^{12} Q_s \text{ mes} \quad (122)$$

4.2 Mechanismus fotochemické degradace

Světelné záření dopadlé na polymer může být z části odraženo, rozptýleno, propuštěno nebo absorbováno. Fotochemické změny vyvolává pouze absorbovaná část záření.

Absorpcí světelného záření se zvětší energie makromolekuly, která se tím dostane do nového, vyššího energetického stavu. Nejvyšší část absorbované energie se spotřebuje na převod elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Excitací přechází elektron z obsazeného orbitalu v základním stavu molekuly na orbital neobsazený (obr. 59). Většina molekul organických sloučenin má sudý počet elektronů, které jsou v základním stavu všechny spinově spárovány. Takovéto molekulové útvary mají nulový spinový rotační moment a nazývají se *singlety* S_0 . Když dojde účinkem světla k vyzdvižení elektronu na neobsazený orbital, stanou se dva elektrony orbitalově nepárovými. Molekulový útvar přechází ze základního singletového stavu S_0 do vzbuzeného singletového stavu S_n . Ve většině elektronových konfigurací nemusí zůstat spiny elektronů spárované (Pauliho vylučovací princip) a často dochází k inverzi spinu. Inverzí spinu se vytváří excitovaný stav. Vzniklý útvar se nazývá *triplet* T_n a jeho spinový rotační moment je 1. Tripletový stav představuje nižší stupeň excitace a má o několik řádů delší životnost než excitované stavy singletové.



Obr. 59.
Mechanismus fotodegradace

Poněvadž obecně platí, že čím déle se molekula udrží v excitovaném stavu, tím větší je pravděpodobnost, že bude reagovat s jinými molekulami, jsou tripletové stavy významným faktorem, který podmiňuje fotochemické reakce. Excitovaný elektron může nezářivě přejít do jiných excitovaných sta-

vů, než se nakonec vrátí do stavu základního nebo než vyvolá chemickou reakci.

Velmi důležitá, zejména pro fotochemické procesy polymerů, je možnost přenosu energetické excitace z jedné molekuly na druhou, která pak může podlehnout fotochemické reakci nebo může docházet k přenosu excitace podél řetězce.

Vedle nezářivého přechodu excitovaného elektronu do původního stavu dochází i k přechodům, které jsou provázeny emisí světla - fluorescencí nebo fosforescencí.

Při popisu procesu absorpce světelného záření molekulou, je nutné si uvědomit, že v molekule dochází kromě pohybu elektronů také k pohybu molekuly kolem jejího těžiště a její atomy vykonávají vibrační pohyb kolem určitých poloh. Energie, kterou při absorpci světelného záření molekula získává, můžeme tedy rozdělit na tři složky:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (123)$$

kde

E_e je energie excitace elektronů

E_v je energie vibrace atomů

E_r je energie rotace molekuly.

Největší část energie absorbované molekulou se spotřebuje na převod elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Zbytek se využije ke změnám vibračních a rotačních stavů. Při absorbování větší vibrační energie než je disociační práce molekuly, může dojít k jejímu rozpadu.

Chemické působení světla lze vysvětlit za předpokladu, že světlo je složeno z fotonů. Jeden absorbovaný foton vyvolá vždy pouze aktivaci jedné molekuly, takže počet aktivovaných molekul se rovná počtu absorbovaných fotonů (Einsteinův zákon fotochemické ekvivalence). Absorpce světla ozařovaným systémem tedy probíhá v celých fotonech. Počet aktivovaných molekul n , které vzniknou absorpci záření o energii E je dána vztahem:

$$n = \frac{E}{h \lambda} \quad (124)$$

Je-li počet aktivovaných molekul roven Avogadrově konstantě, lze energii E definovat jako jeden einstein. Absorpce jednoho einsteinu vyvolává tedy aktivaci N_A molekul. Energie jednoho einsteinu je závislá na vlnové

délce záření a je dána vztahem:

$$E = \frac{N_A h c}{\lambda} \quad (125)$$

Pro výpočet energie jednoho einsteinu platí vztah:

$$E = \frac{1,197 \cdot 10^8}{\lambda} \quad (126)$$

Hodnoty energie jednoho einsteinu pro různé vlnové délky světelného záření jsou uvedeny v tab. 23.

Vlnová délka záření (nm)	E (kJ.mol ⁻¹)
200	598,50
290	414,40
295	405,62
300	398,83
310	386,00
320	373,92
350	341,85
400	299,27

Tab. 23
Energie jednoho einsteinu pro různé vlnové délky

Velikost absorbované energie rozhoduje o tom, zda v daném polymeru dojde k rozštěpení vazeb a následné degradaci polymeru. Absorbuje-li materiál jeden einstein záření o vlnové délce 300 nm, vzroste jeho energie o 399 kJ, což je např. energie větší než disociační energie vazby mezi uhlíkem a chlórem (tab. 24. [10]). Může proto dojít k fotolýze tohoto systému. Na druhé straně karbonylová vazba C = O (s disociační energií 728 kJ.m⁻¹) absorbuje záření o vlnové délce 310 nm. Tím se zvýší energie systému o 386 kJ.m⁻¹. Tato energie ale není dostatečná pro rozštěpení vazby. Absorbovaná energie tedy nemusí vždy vyvolat štěpnou reakci vlastního řetězce. Reakce může být ale vedena podél řetězce a ke štěpení může dojít na jiném slabším místě systému.

O tom, zda a v jaké míře bude světlo makromolekulární látkou absorbováno, rozhoduje spektrální složení slunečního záření a složení ozařovaného polymerního materiálu. Pro každou látku existuje v závislosti na jejím složení oblast vlnových délek záření, způsobujících degradaci jednotlivých polymerů. Empiricky nalezené hodnoty těchto účinných vlnových délek světelného záření, pro vybrané polymery jsou v tab. 25. [10].

Vazba	Disociační energie vazby (kJ.mol ⁻¹)
C = C	837,36
C = O	728,5
C - C aromatická	540,1
C - F	498,2
C - H	410,3
C - O	364,2
C - C alifatická	334,9
C - Cl	326,6
Si - O	314,0
C - N	222,0

Tab. 24. Disociační energie některých vazeb

Hodnoty účinných vlnových délek pro jednotlivé polymery jsou pouze přibližné, neboť se mohou měnit vlivem různých faktorů (např. přítomností nečistot, způsobem zpracování nebo složením přísad). Některé látky přítomné v polymeru (např. příměsi a nečistoty) mohou působit jako *fotosenzibilizátory*, tj. jako látky, které absorbují světlo a přijatou energii předávají molekulám jiné látky, jež potom vstupuje do reakce. Za těchto okolností může být fotodegradace polymeru iniciována molekulami nečistot nebo přísad v oboru vlnových délek, které jsou pro čistý polymer fotochemicky neúčinné.

V polymeru však mohou být naopak přítomny látky, které absorbují aktivní záření a přeměňují je na jiný druh energie, nebo vyzařují v jiných vlnových délkách, které nejsou pro polymery nebezpečné. Takové látky chrání polymer před fotodegradací nazýváme je *stabilizátory* (případně absorbéry).

Polymer	Účinná vlnová délka světelného záření (nm)
polyestery	315
polystyren	318 a 340
polyetylen	300
polypropylen tepelně nestabilizovaný	370 (280)
polyvinylchlorid	310 a 370
kopolymer vinylchlorid-vinylacetát	327 a 364
polyvinylacetát	280
polykarbonát	280 až 305 a 330 až 360
acetát celulózy	295 až 298
nitrát celulózy	310
polyamid	250 až 310

Tab. 25. Hodnoty účinných vlnových délek

4.2.1 Kvantový výtěžek fotochemické degradace

U fotochemických reakcí na rozdíl od normálních chemických reakcí přísně nerozlišujeme primární a sekundární pochody. Primární fotochemický děj je vyvoláván přímým účinkem světla absorbovaného molekulou. Sekundární procesy jsou reakce molekul, atomů a radikálů vzniklých primárním procesem. Sekundární procesy mohou probíhat i za nepřístupu světla - v temnu. Výsledný počet molekul, které se při fotochemické reakci přeměnily, nemusí souhlasit s počtem molekul, které pohltily po jednom světelném kvantu, jak by se dalo očekávat podle Einsteinova zákona fotochemické ekvivalence. Tento zákon platí pouze pro primární fotochemické děje a nepřihlíží k sekundárním a následným reakcím, jež primární děj vyvolává. Proto se zavádí poměr počtu chemicky přeměněných molekul k počtu absorbovaných kvant a nazývá se *kvantový výtěžek reakce*:

$$\Phi = \frac{\text{počet přeměněných molekul}}{\text{počet absorbovaných světelných kvant}} \quad (127)$$

Kvantový výtěžek Φ je důležitým parametrem pro charakterizaci fotochemických reakcí. Hodnoty kvantového výtěžku se mohou pohybovat v rozmezí od 10^{-4} do 10^6 . Když se při fotochemické reakci uplatňují sekundární a následné reakce, liší se hodnota kvantového výtěžku od 1. Kvantové výtěžky menší než jedna, jsou typické pro stavy, kdy část aktivovaných molekul ztratila energii (např. přeměnou v teplo) dříve, než mohla chemicky reagovat, nebo když sekundárními reakcemi vznikly produkty primární reakce. Velké kvantové výtěžky větší než jedna jsou naopak způsobeny reakcemi řetězového charakteru, které zahájila aktivní molekula.

Hodnoty kvantových výtěžků dávají možnost srovnat odolnost jednotlivých polymerů proti účinkům záření dané vlnové délky, či stanovit závislost degradace jednotlivých látek na vlnové délce působícího záření. Pro některé polymery a různé vlnové délky jsou hodnoty kvantových výtěžků v tab. 26. [10].

Z tabulky vyplývají některé zajímavé závěry. Záření o vlnové délce 254 nm vyvolává větší rozrušení acetátu celulózy než záření o vlnové délce 360 nm. Sluneční světlo dopadající na zemský povrch však neobsahuje záření o vlnové délce 254 nm. Kvantový výtěžek fotochemické degradace polyetyleny při 254 nm je menší než kvantový výtěžek v celé oblasti až do 350 nm. Tento rozdíl lze vysvětlit tím, že v polyetyleny jsou přítomné kyslíkaté skupiny, které absorbují světelné záření v oblasti 310 až 330 nm, kdežto záření o vlnové délce 245 nm neabsorbují.

Polymer	Vlnová délka záření (nm)	Kvantový výtěžek
polyetylentereftalát	280 - 360	$5 \cdot 10^{-4}$
kaučuk přírodní	250 - 400	$4 \cdot 10^{-4}$
celulóza (čistá)	254	$1 \cdot 10^{-3}$
acetát celulózy	254	1
	360	$1 \cdot 10^{-4}$
polymethylmetakrylát	254	220
polyetylen	250 - 350	0,1
	254	0,04

Tab. 26. Kvantové výtěžky pro vybrané polymery

4.2.2 Kinetika fotochemické degradace

U většiny polymerů je možnost pronikání aktivního světelného záření do materiálu omezená. K významným degradačním změnám dochází proto převážně jen v povrchových vrstvách.

Z kinetického hlediska může proces fotodegradace probíhat v několika stadiích, z nich každé má svou vlastní rychlostní konstantu. Reakce mohou probíhat buď postupně nebo paralelně. Při paralelním průběhu si mohou některé reakce konkurovat, ale některá z nich nakonec bude dominující.

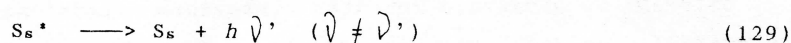
Prvním krokem při fotochemické degradaci je iniciace, kterou lze obecně vystihnout vztahem:



kde S_s je makromolekula obsahující skupinu, která absorbuje světlo v základním (singletovém) stavu. Tatáž molekula ve vybuzeném singletovém stavu je označena symbolem S_s^* .

Druhým krokem je některá z těchto možností:

- přechod do původního stavu po vyzáření pohlčené světelné energie



- přechod ze singletového stavu do vybuzeného tripletového stavu (není provázen disociací)



- přechod do výchozího stavu s přenosem energie



kde A je akceptor energie.

4.2.3 Projevy fotochemické degradace

Při působení světelného záření na polymery dochází ke:

- štěpení řetězců
- zesíťování řetězců
- tvorbě moneru nebo jiné formy nízkomolekulárních látek
- přeměně nebo ke tvorbě nových funkčních skupin.

Nahodilé štěpení polymerních řetězců je vždy charakterizováno ostrým poklesem jejich délky a je doprovázeno vznikem zanedbatelného množství monomeru nebo velmi krátkých řetězců. V důsledku štěpení řetězců ztrácí látka mechanické vlastnosti (příkladem může být PVC). Nahodilé štěpení řetězců lze popsat formálním vztahem:

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = k\tau \quad (132)$$

kde P_0 je stupeň polymerace na začátku reakce a P_t je stupeň polymerace po čase τ . Rychlost štěpení hlavních vazeb polymerního řetězce při fotodegradaci je dána vztahem:

$$-\frac{dn}{d\tau} = \Phi K \quad (133)$$

kde n je počet hlavních vazeb řetězce a Φ je střední počet absorbovaných kvant.

Síťování se projevuje zpočátku zvyšováním střední molekulové hmotnosti a v pozdějším stadiu, kdy hodnota síťování už je veliká, polymer se stává nerozpustný a v rozpuštědlech pouze bobtná. Provázáním struktury se zhoršuje plasticita a tažnost materiálu.

Hustota síťování se udává jako podíl monomerních jednotek, které jsou zesíťované k celkovému počtu monomerních jednotek. Pro monodisperzní systém

lze hustotu síťování vyjádřit vztahem:

$$\frac{1}{P_0 - 1} = \frac{1}{P_0} \quad (134)$$

4.3 Vlivy působící v průběhu fotodegradace

4.3.1 Vliv tepla

V důsledku slunečního záření dochází u polymerních materiálů k ohřevu jejich povrchu. Teplota jen ve výjimečných případech přesahuje 100 °C. Při těchto teplotách nedochází ještě k tepelné degradaci polymerů. Z hlediska atmosférického stárnutí jsou významnější fyzikální vlivy tepla na polymery.

Kolísání teploty, ke kterému dochází ve venkovních klimatických podmínkách, se projevuje rozměrovými změnami. Když výrobek nemůže tyto změny vyrovnávat (např. při nevhodném tvaru nebo upevnění na materiál s rozdílnou tepelnou roztažností), vzniká v materiálu mechanické pnutí, které bývá příčinou vzniku trhlinek a praskání materiálu.

Zvýšení teploty výrazně ovlivňuje těkání aditiv z polymerních materiálů a může značně urychlit stárnutí. Dochází hlavně k těkání změkčovadel, stabilizátorů a jiných přísad. Ztráta změkčovadla vede k posuvu skelného bodu k vyšším teplotám a v důsledku toho ke křehnutí materiálu. Vytěkání stabilizátorů způsobuje vedle zkrácení životnosti polymeru tvorbu nežádoucího výkvětu na povrchu materiálu. Vypocování změkčovadla se projevuje lepidlostí a znečištěním povrchu.

Střídání teplot v průběhu atmosférického stárnutí polymerů může změnit krystalinitu polymeru, která ovlivňuje nejen změnu mechanických vlastností, ale i difuzi kyslíku nebo ozonu do polymeru, a tím i průběh stárnutí.

4.3.2 Vliv kyslíku

V provozních podmínkách jsou polymerní materiály vždy vystaveny působení vzdušného kyslíku, který má rozhodující vliv na atmosférické stárnutí. Projevuje se zvláště ve spojitosti s působením světla a katalyzátorů mechanického namáhání.

I mírná oxidace polymeru působí jeho poškození, protože pro polymery je charakteristické, že i nepatrné změny chemického složení způsobují významné změny mechanických vlastností.

Polymery s nasyceným uhlíkatým nerozvětveným řetězcem jsou proti oxidaci poměrně značně odolné. Za běžných podmínek, v nepřítomnosti světla

a tepla probíhá reakce tak pomalu, že polymer nemění své vlastnosti ani při dlouhodobém skladování. Citlivost vůči kyslíku se značně zvyšuje přítomností terciálních uhlíkových vazeb, např. polypropylen se snadněji oxiduje než polyetylen. Ale polystyren, který má stejný stupeň rozvětvení, je odolnější vůči oxidaci než polypropylen i polyetylen, protože vodík na terciálním uhlíku je stíněn fenolovou skupinou.

Nejméně odolné proti oxidaci jsou polymery obsahující dvojně vazby v polymerním řetězci. Se stoupajícím počtem dvojných vazeb v polymeru výrazně vzrůstá jeho schopnost reagovat s kyslíkem. Z praxe je známé, že některé druhy kaučuků a pryží, které obsahují velký počet dvojných vazeb, velmi rychle podléhají oxidační destrukci i při normální teplotě ve tmě a je proto nutné je vhodně stabilizovat.

Rychlost a stupeň oxidace polymerních materiálů je závislá na difuzi a rozpustnosti kyslíku v polymeru. Difuze kyslíku je mnohem rychlejší v amorfních polymerech než krystalických.

4.3.3 Vliv ozonu

Ozon vzniká fotochemickou přeměnou kyslíku v zemské atmosféře ve výškách 20 až 60 km od povrchu Země (v tzv. ozonosféře), fotochemickou reakcí podle schématu:



kde M je třetí molekula, kterou může být N₂ nebo O₂.

Nejvyšší koncentrace ozonu je ve výšce 30 km. Vlivem nepřetržitého turbulentního proudění je ozon zanášen vzdušnými proudy k povrchu Země, kde je jeho koncentrace 2 až 4.10⁻⁶ %. Hodnoty jsou závislé na ročním období, zeměpisné poloze, meteorologických podmínkách i znečištění ovzduší průmyslovými (freony) i přírodními exhaláty (výbuchy sopek). I když se koncentrace ozonu v ovzduší nemění pravidelně, lze pozorovat určitou periodičnost těchto změn. Nejmenší koncentrace ozonu je na rovníku, kde téměř nezávisí na ročním období. V závislosti na vzdálenosti od rovníku se jeho koncentrace na obou polokoulích zvyšuje a je obvykle nevyšší na jaře a nejnižší v létě a na podzim. Tato závislost na ročním období souvisí s fotochemickým rozkladem ozonu.

Přestože je koncentrace ozonu na zemském povrchu malá, má ozon velký vliv na znehodnocování plastů a pryží. Nasycené uhlovodíkové polymery jsou proti působení ozonu v koncentracích běžných na zemském povrchu poměrně odolné. Ozon u nich vyvolává podobnou oxidační degradaci jako kyslík, ale

reakce probíhá rychleji a bez indukční periody. Např. za přítomnosti ozonu probíhá odštěpování chlorovodíku z PVC 200 krát rychleji než na vzduchu.

U nasycených polymerů působí ozon iniciací oxidace, která probíhá podle reakce:



Vzniklé radikály se účastní dalších reakcí. Při tom se pravděpodobně ozon zúčastňuje reakce ve formě aktivního atomárního kyslíku.

Daleko významnější úlohu má ozon při atmosférickém stárnutí nenasyčených polymerů, zejména kaučuků a pryží. Přes intenzivní studium ozonového stárnutí nenasyčených polymerů není jednoznačně stanoven mechanismus reakce. Účinek ozonu na kaučuky a pryže závisí na tom, zda jsou současně vystaveny statickému nebo dynamickému namáhání. Když není pryž mechanicky namáhána, vytvoří se na povrchu tlustá, ozonizovaná vrstvička, která brání dalšímu pronikání ozonu do hmoty a tím zpomaluje degradační reakce.

4.3.4 Vliv vody

Při atmosférickém stárnutí polymerních materiálů má důležitou úlohu voda, ať již ve formě vzdušné vlhkosti, deště, sněhu resp. ledu. Její účinky na polymerní materiály lze rozdělit na chemické, fyzikálně chemické a mechanické.

Chemický účinek vody se projevuje zejména u polymerů obsahujících hydrolyzovatelné skupiny (např. amidové, esterové, nitridové aj.). Jsou-li tyto vazby uzlovými body sítě v trojrozměrném polymeru, jejich hydrolýza neovlivní vlastnosti materiálu tolik, jako v případě hydrolýzy hlavního řetězce v lineárním polymeru.

Fyzikálně chemický účinek vody na polymery se projevuje bobtnáním, změnou krystalinity polymeru, vyluhováním změkčovadel, plniv, stabilizátorů apod. Některé polymery jsou velmi citlivé k působení vody a vzdušné vlhkosti. Absorbovaná voda může v polymerech plnit funkci změkčovadla a tak významně ovlivnit jejich mechanické vlastnosti. Některé druhy polyamidu dosahují optimálních mechanických vlastností při určitém obsahu vody. Zmenšení nebo zvýšení obsahu vlhkosti se projevuje změnou mechanických vlastností. V mimořádně suchém prostředí vede ztráta vlhkosti v polymeru k jeho křehnutí.

V určitém rozsahu se může měnit stupeň a forma krystalinity polymeru, jak tomu nasvědčují výsledky měření vlivu absorpce vlhkosti u polyamidu a celulózy na jejich krystalinitu.

V průběhu atmosférického stárnutí polymeru dochází při častém kolísání vlhkosti ovzduší u polymerů citlivých na působení vody ke střídavému vlhnutí a vysychání, spojenému se změnami rozměrů, a tím v některých případech ke vzniku trhlinek a praskání materiálu. U některých plastů způsobuje střídavé navlhávání vzrůst pórovitosti. V důsledku toho se postupně zvětšuje nasákavost materiálu. U jiných plastů naopak dochází k uzavírání pórů a k omezení absorpce vlhkosti. U polyesterových skleněných laminátů porušuje absorbovaná vlhkost adhezi mezi pryskyřicí a skleněným vláknem a pevnost laminátu klesá. Po vysušení se adheze upraví na původní hodnotu a obnoví mechanické vlastnosti.

Mechanický účinek vodních srážek se projevuje formou eroze nebo přímo mechanickým rozrušením polymerního materiálu. Dopadají-li vodní kapky prudce na povrch polymerních filmů, mají stejný účinek jako olovené kuličky. Podobně mohou působit i kroupy. Erozní účinek deště byl podrobně studován při výzkumu materiálů pro konstrukci nadzvukových letadel. Zjistilo se, že při srážce dešťové kapky s plastem při rychlosti nad 340 m.s^{-1} , dochází ke značným deformacím materiálu v místech okraje dopadlé kapky. Tyto deformace mohou mít hodnotu přesahující pevnost materiálu. Vznikají pak trhlinky, které jsou proudící vodou napadány a dochází k erozi materiálu. Při rychlosti kapek 410 m.s^{-1} byly nalezeny erozní pevnosti $0,2 \cdot 10^3 \text{ J.cm}^{-3}$ pro polystyren (který je málo odolný proti erozi) a $430 \cdot 10^3 \text{ J.cm}^{-3}$ pro polyuretan (který je proti erozi nejodolnější). Erozní odolnosti ostatních polymerních materiálů leží v uvedených mezích.

Ve ztížených klimatických podmínkách s častým střídáním tepla a mrazu dochází k mechanickému rozrušování trhlinek a pórů zamrzáním a rozmrzáním nasáklé vody. V arktických podmínkách se uplatňuje eroze polymeru zrníčky sněhu a ledu při sněhových bouřích.

Za určitých okolností může voda chránit polymerní materiály před stárnutím. Např. v chladných oblastech s dostatečnými srážkami chrání námraza plasty proti vlivům UV záření.

4.3.5 Vliv plynných exhalátů

Bylo zjištěno, že v polymerech se snadno rozpouštějí aromatické uhlovodíky ze znečištěného ovzduší, které působí přímo nebo po fotochemické přeměně jako účinné fotosensibilizátory degradace. Z ostatních plynných exhalátů se na degradaci plastů významně podílí:

Oxid siřičitý

Oxid siřičitý je jednou z nejdůležitějších plynných nečistot v ovzduší, která výrazně ovlivňuje degradaci některých polymerů při stárnutí v at-

mosférických podmínkách. V přítomnosti UV záření reaguje oxid siřičitý s nasycenými i nenasycenými uhlovodíky podle schéma:



Působením slunečního záření dochází k fotolýze oxidu siřičitého za vzniku peroxidického SO_4 , jehož přeměnou vzniká oxid sírový, který se vzdušnou vlhkostí vytváří kyselinu sírovou.

V přítomnosti SO_2 a kyslíku dochází k fotochemické degradaci některých polymerů, která se projevuje u polyetyleny, polypropylenu a polyamidu zesíťením, u polymethylmetakrylátu a polystyrenu štěpením. U polyisoprenu a polybutadienu dochází k zesíťování při působení SO_2 bez světla. Silná degradace byla pozorována při působení SO_2 , kyslíku a světla na butylkaučuk.

Oxid siřičitý a z něho vznikající oxid sírový a kyselina sírová působí hydrolytické štěpení polymerů obsahujících vazby, které mají sklon k hydrolytickému štěpení (polyamidy, celulóza, polyestery aj.). Tento účinek lze při koncentracích, v jakých je SO_2 v silně znečištěné městské atmosféře přítomen, srovnat s účinkem slunečního záření. Při atmosférickém stárnutí celulózy byla zjištěna dvě maxima: v letním období, způsobené slunečním zářením, a v zimním období, kdy v důsledku zvýšeného obsahu SO_2 dosahovalo pH hodnoty 3.

Oxidy dusíku

Jednou z trvalých součástí ovzduší jsou oxidy dusíku, které vznikají buď slučováním kyslíku a dusíku, případně jinými reakcemi v atmosféře, nebo se do ovzduší dostávají s průmyslovými exhalacemi, výfukovými plyny apod. Jejich koncentrace v ovzduší se mění podle zeměpisné šířky, počasí a klimatických podmínek.

Oxid dusný N_2O je v atmosféře přítomen v koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ obj. %. Převážně vzniká fotochemickou reakcí dusíku a kyslíku při ozáření světlem 147 a 129,6 nm ve výšce 50 až 150 km. K povrchu Země je zanášen vertikálním prouděním. Kromě toho vzniká při ionizaci ovzduší při bouřkách.

Oxid dusnatý reaguje s polymery a může ovlivnit průběh degradačních reakcí. Např. polyvinylchlorid tepelně degradovaný v inertní atmosféře se působením NO zcela odbarvil, což dokazuje reakci oxidu dusnatého s dvojnými vazbami polymeru.

Působením UV záření na oxid dusnatý vzniká ve výšce 60 až 90 km oxid dusičitý NO_2 . Za normální teploty reaguje NO_2 pouze s dvojnými vazbami, přítomnými v polymeru. Se vzrůstající teplotou rychlost tvorby nitroskupin značně vzrůstá a při teplotách nad 100°C dochází k odštěpení vodíku z polymerního řetězce polyetyleny. Takto vzniklý radikál snadno reaguje s NO_2 .

Bylo zjištěno, že při současném působení NO₂, kyslíku a UV záření na polyetylen dochází k mírnému vzrůstu viskozity. U polypropylenu docházelo za stejných podmínek hlavně ke štěpení řetězce a v menší míře k zesílení, u polymethylmetakrylátu bylo zjištěno pouze štěpení řetězce. Polyamid reaguje s NO₂ i ve tmě, přičemž klesá jeho relativní hmotnost, reakce je zrychlená přítomností kyslíku a UV zářením.

U polystyrenu současné působení NO₂ kyslíku a UV záření vede ke štěpení řetězce zesílení a vázání nitroskupin na terciální uhlík. Praskání mechanicky namáhaných pryží a kaučuků při ozařování UV světlem v nepřítomnosti kyslíku je vysvětlováno katalytickým působením NO₂. Rychlost tvorby trhlin je závislá na koncentraci NO₂.

V přítomnosti vody vznikají kyseliny dusitá a dusičná, které mohou vyvolávat hydrolytické štěpení polyesterů a polyamidů.

4.3.6 Vliv tuhých nečistot

Pokud prach nepůsobí na polymerní materiály v kombinaci s jinými faktory, např. vlhkostí, je jeho účinek zanedbatelný. Mnohem významnější je mechanické působení, které se projevuje abrazí povrchu a tím i ztrátou lesku, optických vlastností a zdrsněním povrchu. Porušení povrchu vede ke zvýšení absorpce vlhkosti a usazování nečistot, které mohou být živnou půdou pro růst mikroorganismů.

Ovzduší znečištěná tuhými exhaláty působí jako světelný filtr pro sluneční záření a může někdy výrazně snižovat intenzitu i speciální složení světla dopadajícího na zemský povrch.

Nečistoty pevně ulpělé na povrchu plastů mohou v některých případech chránit polymer před účinky slunečního záření. Tak např. u zkušebních těles měkkčeného polyvinylchloridu umístěných v prašném prostředí, které se za krátkou dobu pokryly vrstvou sazí a prachu, nedošlo ani po 3 letech ke změně mechanických vlastností, kdežto u zkušebních těles pravidelně čištěných se zhoršily mechanické vlastnosti již za několik měsíců.

4.3.7 Vliv kombinace klimatických faktorů

Při praktickém použití nejsou polymerní materiály vystaveny vlivu izolovaných klimatických faktorů, nýbrž vždy určité jejich kombinace. Znehodnocování plastů a pryží spolupůsobením několika klimatických faktorů neodpovídá součtu poškození, které tyto faktory vyvolávají při izolovaném působení. V některých případech působí klimatické faktory protichůdně a výsledný účinek je nižší než při působení izolovaných faktorů v jiných případech

se jejich vzájemný účinek znásobuje.

Současné působení světla a kyslíku vyvolává větší degradaci polymerů než působení samotného kyslíku a samotného světla. Kyslík je absorbován mnohem rychleji za světla než ve tmě. Např. butadienstyrenový kaučuk absorbuje až desetkrát rychleji kyslík při působení světelného záření než při uchování v temnu. Hlavní příčinou fotooxidace polymerů v oblasti délek slunečního záření dopadajícího na zemský povrch je reakce fotoaktivované makromolekuly s kyslíkem.

Změna vlastností polymerů vyvolaná *současným působením světelného záření, kyslíku a tepla* je vyšší než součet změn vlastností vyvolaných těmito faktory působícími odděleně. Fotooxidace je urychlována až do určité hranice teploty, např. pro vulkanizát z přírodního kaučuku je to 100 °C. Nad touto hranicí mizí rozdíl mezi termooxidací a fotooxidací a ozařování už nemá vliv na rychlost oxidace. Zvýšení rychlosti fotooxidace se stoupající teplotou bylo experimentálně potvrzeno u přírodního kaučuku a butylkaučuku a u butadienstyrenového kaučuku. Podobné výsledky byly získány při přirozeném stárnutí polypropylenu.

S vlivem *kombinace světla, kyslíku a vlhkosti* je spojené každé stárnutí ve venkovních atmosférických podmínkách. Zatímco při ozařování polymerů (polyetylen, měkčený a neměkčený PVC, polystyren a polyamid) v atmosféře dusíku se neprojevil vliv relativní vlhkosti na změnu jejich vlastností, docházelo v přítomnosti kyslíku ke změnám v obsahu karbonylových skupin a tím i ke změnám mechanických vlastností v závislosti na změnách vlhkosti.

Se stoupající relativní vlhkostí vzrůstá v polymeru obsah karbonylových skupin, přitom největší změny byly zjištěny u nestabilizovaného polyetyleny. U polymerů dochází k poklesu pevnosti v tahu i k poklesu tažnosti. S výjimkou měkčeného PVC, jehož mechanické vlastnosti se zlepšují.

Přítomnost prachu při fotooxidaci polymerů může mít vedle chemického vlivu na degradační proces i účinek mechanický, který se projevuje abrazí zoxidované povrchové vrstvy. Tím se znesnadňuje styk kyslíku nebo ozonu s polymerem a ve svém důsledku se projeví zrychlením degradace.

Prach může podle své povahy katalyzovat fotooxidaci polymerů. Kysele reagující složky prachu mohou v přítomnosti vlhkosti vyvolávat hydrolytické štěpení vazeb polymeru. Např. zaprášená bavlněná i polyamidová vlákna degradují na světle rychleji než vlákna čistá. Zatímco u čistých polyamidových vláken poklesla při fotooxidaci pevnost v tahu na 45 % původní hodnoty,

u zaprášených na 34 %.

Výsledek *současného působení světla a ozonu* závisí na poměru rychlostí působení každého z obou faktorů. Poměr rychlostí je ovlivněn vztahem mezi intenzitou světla a koncentrací ozonu a světelnou stabilitou a odolností pryže proti působení ozonu. Zvýšení koncentrace ozonu při konstantní intenzitě světla vede k urychlenému stárnutí. Naopak při nízkých koncentracích ozonu se na světelně nestabilizovaných pryžích vytváří nenapnutá povrchová vrstvička, která v prvních stadiích stárnutí zmírňuje praskání pryže.

Jak již bylo uvedeno, na některých polymerech se vytváří při působení ozonu křehká povrchová vrstvička, která brání jeho pronikání do materiálu. Při současném působení mechanického namáhání a ozonu dochází ke vzniku ozonových trhlin, které umožňují vzrůst absorpce ozonu do materiálu. Mechanické namáhání, vyvolávající ozonové praskání, může být způsobeno nejenom vnějšími silami ale také vnitřním pnutím v materiálu.

Ozonové praskání je funkcí koncentrace ozonu v prostředí. Při konstantním napětí a teplotě se rychlost růstu trhliny zvětšuje lineárně se stoupající koncentrací ozonu. Dobu potřebnou ke vzniku první trhliny τ lze zjistit ze vztahu:

$$\tau = \frac{k}{c a} \quad (139)$$

kde k a a jsou materiálové konstanty a c je koncentrace ozonu.

Srovnání výsledků laboratorních zkoušek s výsledky přirozeného atmosférického stárnutí ukázalo, že v přírodních podmínkách dochází k ozonovému praskání mnohem dříve. Příčinou tohoto zrychlení je světlo, které aktivuje nejen kaučuk, ale také ozon, který absorbuje sluneční záření v oblastech 290 až 360 nm a při 450 až 700 nm. Světlo urychluje účinek ozonu při různých stupních mechanického namáhání i při různých koncentracích ozonu.

Současné působení mechanického namáhání a kyslíku může vést k roztržení chemické vazby mezi atomy polymerního řetězce a ke vzniku radikálů schopných iniciovat oxidaci polymeru. Mimoto může usnadňovat reakci makromolekuly s prostředím. Např. k oxidaci některých mechanicky namáhaných polymerů postačí menší aktivační energie, než k oxidaci polymerů bez napětí.

Se *současným působením kyslíku a vlhkosti* se lze setkat nejčastěji při skladování polymerních materiálů nebo při jejich aplikacích v uzavřených prostorech bez působení světla. Přítomnost vlhkosti urychluje oxidaci polymerů v nepřítomnosti světla. Např. polyamid ve vlhkém prostředí křehne mno-

hem rychleji než v prostředí suchém. Urychlující vliv vody na oxidaci polymerů je vysvětlován tak, že voda zvětšuje vzdálenost mezi polymerními řetězci a umožňuje lepší průnik kyslíku do polymeru.

Sole ani jejich vodné roztoky, pokud nemají oxidační charakter, na většinu polymerů nepůsobí. Např. v 15 % ním vodném roztoku NaCl je poškození PVC při 80 °C stejné jako v destilované vodě při 40 °C. Některé kovy vyvolávají korozi za napětí interakcí s vodíkovými můstky v polymeru. Halogenidy Li, Ca, Mg, které jsou schopny rozpouštět polyamid, vyvolávají korozi za napětí. Přítomnost vlhkosti snižuje odolnost polymerů proti korozi za napětí.

4.4 Degradace plastů

Plasty a pryže tvoří velkou skupinu materiálů, vyznačujících se zcela specifickými vlastnostmi. Nejsou to však universální materiály vyhovující v každém prostředí. Podle svého složení podléhají v různé míře znehodnocení, přičemž jejich odolnost proti působení vnějšího prostředí závisí na chemickém složení polymeru, na jeho struktuře, na množství a složení plniv, příměsí a nečistot, dále na způsobu a podmínkách zpracování, na chemickém složení prostředí a na podmínkách jeho působení.

Polymerní materiály používané v technické praxi nejsou většinou čisté polymery. Obsahují různé přísady a příměsi, které mohou do značné míry kladně i negativně ovlivnit jejich odolnost proti působení prostředí. Například přítomnost antioxidantů zvyšuje odolnost polymeru proti termooxidativnímu stárnutí, přísada světelných stabilizátorů nebo pigmentů může několikanásobně prodloužit životnost polymeru při venkovních aplikacích apod.

Při hodnocení odolnosti polymerních materiálů je důležité ujasnit si některé pojmy:

Stárnutí plastů a pryží je definováno jako souhrn nevratných změn vlastností těchto materiálů při daných podmínkách. Rozumí se tím znehodnocování polymerních materiálů působením světla, povětrnostních podmínek, teploty, ozónu, kyslíku. Při tepelném stárnutí některých polymerů může docházet zpočátku ke zlepšování určitých vlastností (např. v důsledku dotvrzování) a teprve po překročení maxima dochází k jejich zhoršování. V praxi se proto pochody, vedoucí ke zlepšování vlastností, často označují jako *zrání*.

Degradace (odbourávání) je definována jako souhrn rozkladných reakcí polymerů. Pod tento pojem se zahrnují jednak pochody, při nichž se makromolekula štěpí na menší částice, převážně na monomer a nízké oligomery (tento degradační proces se nazývá *depolymerace*), jednak pochody spojené se změnou chemické struktury polymerního materiálu, doprovázené často odštěpováním nízkomolekulárních produktů (např. HCl, vody apod.). Tento proces se nazývá *rozklad* nebo *destrukce* polymeru.

4.4.1 Celulóza a její deriváty

Při působení slunečního záření celulóza žloutne až hnědne a dochází u ní k zhoršování mechanických a elektrických vlastností. Při degradaci vznikají plynné produkty, z nichž nejčastější jsou CO₂, CO, H₂ a nízkomolekulární látky. Znehodnocování v atmosférických podmínkách může být urychlováno přítomností některých kovů (Fe, Cu) a jejich solí. Povětrnostní stárnutí celulózy urychlují kyseliny reagující nečistoty atmosféry.

Výrobky z nitrátu celulózy (NC) v chráněných prostředích před slunečním zářením vydrží až 30 roků. Přímé působení vyvolá rychlou degradaci, která pokračuje i ve tmě. V podmínkách mírného klimatu první změny (žloutnutí a tvorba trhlinek) byly pozorovány již po 4 až 5 měsících. Použitím absorbérů UV záření lze NC částečně stabilizovat. Ani ve stabilizované formě není vhodným materiálem pro dlouhodobé použití.

U acetátu celulózy (AC) dochází ve vlhkém klimatu k mléčnému zakalení. Při povětrnostním stárnutí se výrazně mění jeho tažnost, kdežto pevnost v tahu se mění jen pozvolna a může dokonce v počátečním stadiu stárnutí vzrůstat. Ve vlhkých prostředích dochází u AC ke ztrátě změkčovadel, proto je rozměrová stálost tohoto materiálu nízká.

4.4.2 Fenolformaldehydové pryskyřice (FP)

Odolnost licích FP vůči povětrnostnímu stárnutí je značně závislá na jejich složení a zpracování. Obvykle ve ztížených klimatických podmínkách mění žlutou barvu na hnědou. Dochází u nich k výrazným změnám elektrických vlastností. Vyrůstá relativní permitivita i ztrátový činitel a naopak klesá povrchový izolační odpor.

U lisovacích FP dochází při povětrnostním stárnutí v první fázi k ztmavnutí a ztrátě lesku. Změny rozměrů, s ohledem na druh plniva, se pohybují kolem 0,1 %. Změny mechanických vlastností FP jsou velmi pozvolné, kdežto změny elektrických vlastností jsou značně závislé na typu plniva a způsobu klimatického namáhání. Ve vlhkém klimatu dochází k rychlému poklesu vnitřního i povrchového izolačního odporu. Pokud jsou výrobky z tohoto materiálu chráněny před přímým působením slunečního záření nejsou tyto změ-

ny tak výrazné.

Chování vrstvených FP v atmosférických podmínkách je obdobné jako u lisovacích materiálů. Pouze u vrstvených papírů nebo bavlněných vláken s fenolformaldehydovou pryskyřicí dochází při atmosférickém stárnutí k velkému poklesu mechanických vlastností.

4.4.3 Močovinoformaldehydové pryskyřice (MP)

Všechny močovinoformaldehydové pryskyřice, bez ohledu na typ plniva, ztrácejí při povětrnostním stárnutí v průběhu šesti měsíců lesk, zbělí nebo zžednou a jejich povrch se zvrásní. Ve vlhkém klimatu dochází ke zvětšování objemu o 0,2 až 0,8 % a v suchých podmínkách nastává smršťování o 0,2 až 0,5 %. Mechanické vlastnosti se u MP zhoršují hned od počátku. Změny elektrických vlastností závisí na typu plniv. U materiálů s dřevitou moučkou klesá jak vnitřní tak povrchový odpor (až o 2 řády), zatímco ztrátový činitel vzrůstá až šestkrát a relativní permitivita o 70 %.

4.4.4 Epoxidové pryskyřice (EP)

Vlastnosti epoxidových pryskyřic obecně závisí na složení, množství a druhu tvrdidla, modifikátorech, způsobu zpracování apod. Proti nelze jednoznačně hodnotit odolnost EP vůči povětrnostnímu stárnutí. Při venkovní aplikaci dochází již po krátké době ke změnám vzhledu, ale mechanické vlastnosti se prakticky nemění. Na průběh změn mechanických vlastností má vliv složení použitého tvrdidla. Podle druhu tvrdidla a plniva lze EP používat do teplot 100 až 150 °C. Vytvrzené epoxidové pryskyřice mají dobrou odolnost proti působení chemikálií. Neodolávají koncentrovaným nebo kapalným halogenům a chlorovaným uhlovodíkům.

4.4.5 Polyetylen (PE)

U výrobků z polyetylenu dochází v průběhu povětrnostního stárnutí v počátečním stadiu k mírnému prodloužení. Po další expozici nastává podélné smršťování (v městské atmosféře až o 2,5 %). U lineárního PE dochází již po velmi krátké době v přírodních podmínkách k výrazným změnám pevnosti v tahu, tažnosti a odolnosti proti ohybu. Tažnost se např. nejdříve zvyšuje (až na 180 % původní hodnoty) a potom prudce klesá až téměř k nulovým hodnotám.

Rychlost změn mechanických vlastností PE je závislá na tloušťce materiálu. Např. změna tažnosti těles s tloušťkou 1,5 mm je třikrát větší než u těles s tloušťkou 3 mm při stejné době stárnutí.

Změny mechanických vlastností u nestabilizovaného rozvětveného PE jsou podstatně pomalejší než u lineárního PE. Při povětrnostním stárnutí se výrazně mění u rozvětveného PE pevnost v tahu a tažnost, kdežto změna modulu pružnosti je téměř nevýrazná.

Změny elektrických charakteristik PE jsou úzce spojeny se změnami chemické struktury. K nejvýznamnějším změnám dochází u relativní permitivity a ztrátového činitele. Ostatní elektrické parametry se podstatně nemění ani při dlouhodobé expozici.

Svou chemickou stabilitou patří polyetylen mezi polymery velmi odolné proti chemikáliím. Odolává působení vody, anorganických solí, zásad a kyselin, pokud nemají oxidační účinky. Je napadán silnými oxidačními činidly a halogeny. V organických rozpouštědlech je za normální teploty nerozpustný.

Pro dlouhodobé použití PE v ztížených atmosférických podmínkách je nutné používat materiál se stabilizací. Polyetylen stabilizovaný UV absorbery je odolnější než PE s pigmenty, ale méně odolný než materiál stabilizovaný sazemi.

4.4.6 Polypropylen (PP)

Nestabilizovaný polypropylen je méně odolný proti působení slunečního záření než PE. Již v počátečních fázích expozice dochází u PP ke žloutnutí a postupnému hnědnutí. Tato změna je často doprovázena vznikem trhlinek na povrchu. Po šestiměsíční expozici v atmosférických podmínkách se tvoří trhlinky i na odvrácené straně vzorku a po roce se povrch nestabilizovaného PP rozpadá na prášek. V tropických oblastech se rozpadá PP již po šesti měsících.

Polypropylen je podstatně méně odolný proti termooxidačnímu stárnutí. Po krátkém zahřátí na 100 °C dochází k prudkému zhoršení mechanických vlastností. Odolnost PP proti termooxidaci značně snižuje přítomnost kovů a jejich solí.

Proti vodě, anorganickým kyselinám, zásadám a solím má PP velmi dobrou odolnost. Méně odolný je proti oxidačním činidlům.

Při povětrnostním stárnutí se polypropylen smršťuje v závislosti na druhu použitého polymeru a způsobu zpracování. Rychlost změn mechanických vlastností je tak velká, že nestabilizovaný PP má v běžných atmosférických podmínkách životnost pouze 1 až 4 měsíce. Změny elektrických vlastností u polypropylenu jsou výraznější než u polyetylenu. Dochází především ke změnám ztrátového činitele a relativní permitivity.

Jako stabilizátory se používají absorbery UV záření (hlavně u výrobků se světlou barvou). Ani potom není životnost stabilizovaného materiálu delší než 4 roky. Nejúčinnějším stabilizátorem PP jsou aktivní saze.

4.4.7 Polyvinylchlorid (PVC)

U nestabilizovaného PVC se při působení slunečního záření mění zbarvení, odštěpuje se HCl, klesá relativní molekulová hmotnost a zhoršují se především mechanické vlastnosti. U měkčeného PVC je navíc povětrnostní stárnutí doprovázeno ztrátou změkčovadel a dalších přísad.

Změny mechanických vlastností neměkčeného a měkčeného PVC v tropických podmínkách jsou 4 až 5 krát větší než ve středoevropském klimatu. Neměkčený PVC nezměnil v mírných klimatických podmínkách své mechanické vlastnosti po dobu 6 až 10 roků. V pouštních podmínkách došlo k výrazné změně již po roce. Elektrické vlastnosti PVC se v průběhu povětrnostního stárnutí nemění příliš výrazně. Pozorovatelné změny jsou teprve v pokročilém stadiu degradace.

Termooxidační degradace nastává u PVC při teplotách nad 100 °C. Degradace je doprovázena odštěpováním chlorovodíku, změnou barvy a změnou relativní molekulární hmotnosti. Odštěpování HCl je urychlováno některými kovy a jejich solemi. Za přítomnosti kyslíku probíhá odštěpování chlorovodíku 1,7 až 2,7 krát rychleji než v inertní atmosféře. Neměkčený PVC lze vzhledem k malé tvarové stálosti používat dlouhodobě jen při teplotách do 60 °C.

V chemickém prostředí je PVC vysoce odolný, zejména při teplotách do 60 °C. Odolává vodě, vodným roztokům solí, kyselin a zásad, alkoholům, olejům a tukům.

Pro stabilizaci PVC proti povětrnostnímu stárnutí jsou používány sloučeniny olova a kovová mýdla. Nejlepší výsledky poskytují aktivní saze.

4.4.8 Polystyren (PS)

Nestabilizovaný polystyren patří mezi plasty s poměrně malou odolností proti atmosférickým vlivům, zejména proti působení slunečního záření. V nestabilizované formě nelze PS použít pro venkovní aplikace. Hlavním projevem stárnutí PS je žloutnutí, vznik trhlinek a změna mechanických a elektrických vlastností. Z elektrických vlastností dochází k největším změnám ztrátového činitele, přičemž největší nárůst je v prvním roce.

V tropických podmínkách dochází u PS k výrazné změně hmotnosti (až o 0,12 %). Příčinou je vedle těkání monomeru také eroze způsobená tuhými nečistotami a deštěm.

Tepelně začíná PS degradovat při různých teplotách. Technický PS se znehodnocuje již při 130 °C a čistý PS až při 210 °C. Termooxidační degradace probíhá stejnou rychlostí jako tepelná degradace v nepřítomnosti kyslíku. Při teplotách nad 200 °C probíhá termooxidace PS velmi prudce a je provázena žloutnutím a hnědnutím povrchu.

4.4.9 Polyamidy (PA)

Nestabilizované polyamidy patří do skupiny polymerů s poměrně malou odolností proti povětrnostnímu stárnutí. Už během několika měsíců působení slunečního záření a při spoluúčasti vzdušného kyslíku, vlhkosti a kyselých reagujících nečistot v ovzduší dochází ke změně barvy, tvorbě trhlinek a výraznému zhoršení mechanických vlastností. Současně s poklesem mechanických vlastností dochází i k významným změnám elektrických vlastností PA. Měrný vnitřní odpor vzrůstá po roční expozici o jeden řád, ztrátový činitel se zvyšuje na dvojnásobek až trojnásobek původní hodnoty. Pouze elektrická pevnost a relativní permitivita se mění jen nevýrazně.

Za zvýšené teploty podléhají PA tepelné destrukci, která vede ke změně chemického složení. Produktem rozkladu je amoniak, CO₂, voda a další látky závislé na složení monomeru. Současně dochází i k síťování. Při dlouhodobém zahřívání PA nad 70 °C za přítomnosti vzdušného kyslíku dochází ke změně barvy a k výrazným změnám mechanických vlastností.

V znečištěných atmosférách jsou změny mechanických a elektrických charakteristik PA podstatně větší než v čisté atmosféře. Dochází k výskytu trhlinek na povrchu materiálu, smršťování, změnám v pevnosti v tahu a tažnosti. U materiálů plněných skleněnými vlákny dochází k obnažování vláken na povrchu a k poklesu hmotnosti (až o 1,3 %).

Z hlediska chemické odolnosti jsou PA odolné vůči slabým zásadám, aromatickým uhlovodíkům, tukům a olejům. Neodolávají kyselinám, silným zásadám a chlorovaným uhlovodíkům. Některé organické látky (benzín, aceton, glykol) způsobují u suchého PA korozi za napětí.

Účinná stabilizace PA proti atmosférickému stárnutí je zatím předmětem výzkumu.

4.4.10 Polyuretan (PUR)

Odolnost PUR proti povětrnostnímu stárnutí je, jako ostatně u většiny plastů, značně závislá na chemickém složení. Některé pěnové PUR stárnou velmi rychle. Na druhé straně vlákna z PUR vykazují větší odolnost v atmosférických podmínkách než z PA. Polyuretanové kaučuky patří mezi elastomery, které dobře odolávají povětrnostním vlivům a jsou srovnatelné s chloropre-

novými kaučuky. Při atmosférickém stárnutí všech typů PUR dochází již po krátké době expozice ke žloutnutí. O změnách mechanických a elektrických vlastností je zatím k dispozici málo údajů.

Sklon PUR ke žloutnutí při povětrnostním stárnutí lze účinně potlačit přidávkem absorbérů UV záření. Ke stabilizaci jsou doporučovány soli Zn, Ca, Pb, Co, Cd, Fe.

4.4.11 Pryže

Odolnost pryží proti atmosférickým podmínkám je závislá na druhu použitého kaučuku, složení směsi (antioxidanty, antiozonanty, vosky, pigmenty, plniva a pod.), způsobu zpracování a na stupni vulkanizace.

Rovněž tak odolnost pryží proti tepelné a termooxidační degradaci je závislá na použitém kaučuku, složení směsi a provedené vulkanizaci. Za nepřístupu vzduchu snáší většina pryží bez rozkladu teploty až 250 °C. Na vzduchu dochází k degradaci již při podstatně nižších teplotách. Při termooxidaci dochází k následujícím změnám:

- vzniku příčných vazeb a zvyšování síťové hustoty. V důsledku toho se v počátečním stadiu zlepšují některé mechanické vlastnosti. Později pryž křehne a ztrácí zcela kaučukovitý charakter
- štěpení příčných vazeb a tím k poklesu síťové hustoty. Vyrůstá tažnost, pevnost a dynamické vlastnosti se zhoršují
- může docházet k nahodilému štěpení řetězců. Zmenšuje se síťová hustota při zachování průměrné délky řetězců sítě. To se projeví klesáním pevnosti v tahu a zhoršováním dynamických vlastností
- dochází k fyzikální a chemické modifikaci polymerních řetězců.

Základní literatura k problematice fotochemického znehodnocování [8], [10].