

ZNEHODNOCOVÁNÍ VYVOLANÉ SLUNEČNÍM ZÁŘENÍM

Podstata fotodegradace

Znehodnocování plastů

Komplex degradačních procesů:

- Oxidace (přírodní a syntetické kaučuky)
- Termická degradace (termooxidační stárnutí)
- Fotodegradace (sítování polymerů)

Probíhá současně

Fotochemická + Termooxidační degradace
je vázaná na sluneční záření

Mechanismus fotodegradace

Dopadající světlo na povrch

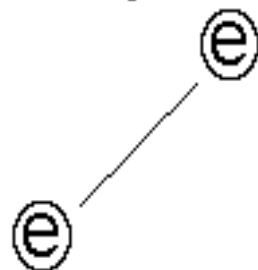
- Propuštěno
- Odraženo
- Rozptýleno
- Absorbováno → fotochemické změny

Stupeň absorpce

- Spektrální složení světla
- Složení materiálu

Mechanismus fotodegradace

Základní singletový
stav S_0



Vybuzený singletový
stav S_1



Sekundární excitovaný
stav (triplet) T_1



Mechanismus fotodegradace

Čím déle se udrží molekula v excitovaném stavu tím je větší pravděpodobnost, že bude reagovat s jinými molekulami – nezářivý přechod.

Energie pohlceného záření (Stokesovo pravidlo):

$$\varepsilon = h \cdot \lambda$$

h – Plankova konstanta $6,625 \cdot 10^{-23}$ Js

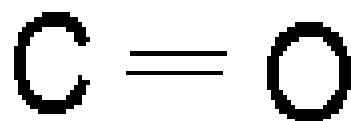
λ – vlnová délka

Přechody doprovázeny emisí světla

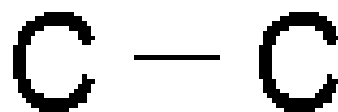
- Fluorescence (záření 10^{-8} s)
- Fosforescence (záření 10^{-2} s až několik dní)

Mechanismus fotodegradace

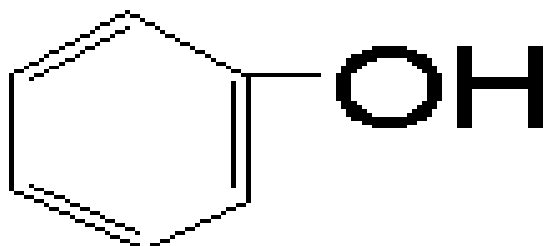
Různé vazby absorbují různé vlnové délky



$$\lambda = 0,87, 0,28 \text{ až } 0,32 \mu\text{m}$$



$$\lambda = 0,195, 0,23 \text{ až } 0,25 \mu\text{m}$$



$$\lambda = 0,23 \mu\text{m}$$

Mechanizmus fotodegradace

Polymer	Účinná vlnová délka [μm]	
Polystyrén	0,318	0,34
Polyester	0,32	
Polyetylen	0,3	
Polyvinylchlorid	0,31	0,37
Polykarbonát	0,28 – 0,305	0,33 – 0,36
Polyamid	0,25 -	0,31

Mechanismus fotodegradace

Energie molekuly

$$E = E_e + E_v + E_r$$

Energie záření

$$E'$$

Energie disociační

$$E' > E$$

Největší část E' se spotřebuje na E_e

Einsteinův zákon fotochemické ekvivalence

1 foton aktivuje 1 molekulu

Mechanizmus fotodegradace

Počet aktivovaných molekul

$$n = \frac{E}{\lambda \cdot h}$$

S využitím Avogadrova čísla ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

$$E = N_A \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1,197}{\lambda} 10^8 \quad [\text{J mol}^{-1}]$$

$E \approx \text{Einstein}$

Mechanizmus fotodegradace

Vlnová délka [μm]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,8
Energie [kJ mol^{-1}]	1196,6	598,5	398,8	299,2	149,6

Vazba

Energie [kJ mol^{-1}]

C = N

875

C = C

837,3

C = O

728,5

C – C

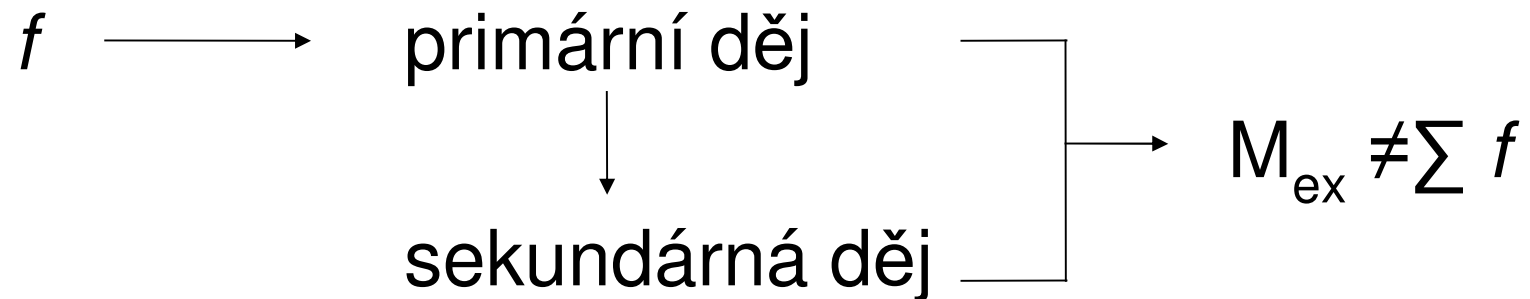
540,1 334,9

C – H

506,6 443,8 410,3

Mechanismus fotodegradace

Kvantový výtěžek



$$\Phi = \frac{\sum M_{\text{ex}}}{\sum f} \quad 10^{-4} \text{ až } 10^6$$

Mechanismus fotodegradace

$\Phi < 1$ molekula ztratila energii dřív, než chemicky zareagovala

$\Phi \gg 1$ reakce štěpného charakteru

Hodnoty kvantového výtěžku:

	λ	Φ
PE	250 - 350	0,1
PMK	254	220
Kaučuk	254	10^{-3}

Mechanismus fotodegradace

Fotochemická degradace

- Iniciovaná molekulami nečistot.
- Potlačovaná stabilizátory (absorbenty, saze).

Projevy fotochemické degradace

- Štěpení řetězců.
- Sítování řetězců.
- Tvorba monomérů.
- Tvorba nových funkční skupin.

Mechanismus fotodegradace

Nahodilé štěpení

Pokles délky řetězce (typické pro PVC)

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = k t$$

P_0 – stupeň polymerace na začátku reakce

P_t - stupeň polymerace po čase t

Rychlost štěpení

$$-\frac{dn}{dt} = K \Phi$$

Φ – počet absorbovaných kvant

Mechanismus fotodegradace

Síťování

- Nárůst molekulové hmotnosti.
- Bobtnání
- Zhoršení plasticity a tažnosti.

Hustota síťování:

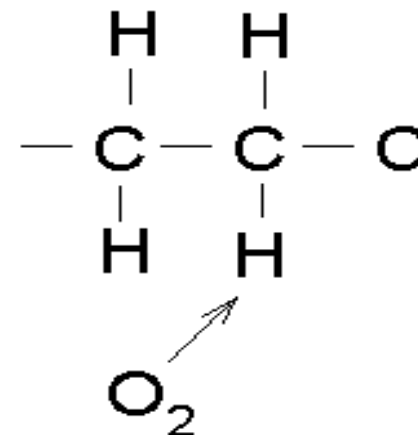
$$\frac{1}{P_o - 1} = \frac{1}{P_t}$$

Doprovodné jevy fotodegradace

Vliv kyslíku

Oxidační schopnost materiálu:

- Rozpustnosti O_2 v polymeru.
- Teplota.
- Záření.



Polypropylen < Polyetylen < Polystyren
větší menší

Doprovodné jevy fotodegradace

Vliv tepla – střídání teplot:

- Mechanické pnutí.
- Změna krystality.
- Vytěkání složek.

Vliv vody

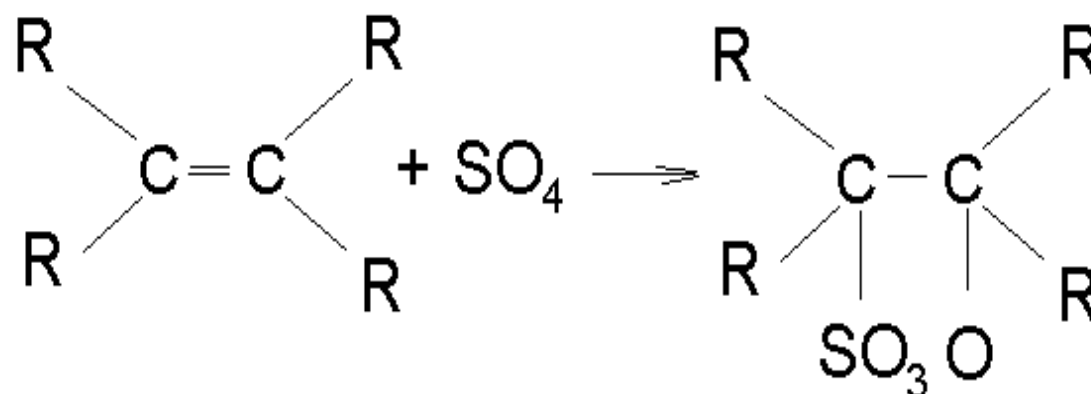
- Chemický
 - Rozklad hydrolyzovatelných skupin
 - Rozklad přísad a plniv
- Fyzikálně-chemický
 - Porovitost materiálu
 - Bobtnání
- Mechanický
 - Eroze

Doprovodné jevy fotodegradace

Vliv nečistot v ovzduší

Plynných

Fotolýza oxidu siry



Doprovodné jevy fotodegradace

Vliv nečistot v ovzduší

- Mechanického působení (abraze).
- Zvýšená absorpce.

Vliv mechanického namáhání

- Roztržení chemické vazby

Doprovodné jevy fotodegradace

Kombinované vlivy

světlo + ozón (pryže)

- Vysoká koncentrace O_3 a intenzita sl. záření - urychlené stárnutí
- Nízká koncentrace O_3 a světelně nestabilizovaná pryž – vznik povrchové vrstvičky

Při mechanickém namáhání vznik ozónových trhlin
(ozónové praskání)

Rychlost růstu trhliny:

$$\tau = \frac{k}{c \cdot a}$$

k, a - materiálové konstanty

c - koncentrace ozónu

Degradace plastů

- Plasty – velká skupina materiálů se specifickými vlastnostmi.
- Nejsou univerzálními materiály pro jakékoliv prostředí.
- Znehodnocování závisí na:
 - Chemickém složení.
 - Množství a složení přísad.
 - Podmínkách zpracování.
 - Způsobu aplikace.

Degradace plastů

Ke znehodnocování dochází vlivem:

- Vyšších teplot
- Působení slunečního záření
- Chemikálií
- Působení mikroorganismů

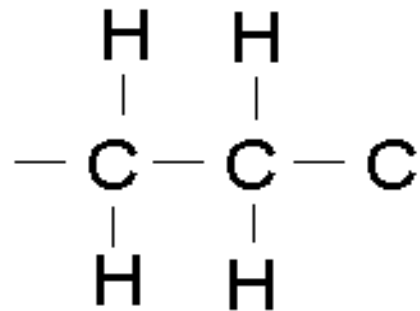
Polymerní materiály obsahují přísady a příměsy, které mohou kladně i záporně ovlivnit jejich znehodnocování

- Antioxidanty zvyšují odolnost vůči termooxidačnímu stárnutí
- Stabilizátory a pigmenty potlačují fotochemickou degradaci

Degradace plastů

Vliv složení na odolnost plastu

- odolný proti kyselinám a zásadám (PE)



- málo odolný proti kyselinám (PVC)

