

Eesti Kunstiakadeemia
Restaureerimisteaduskond Muinsuskaitse ja restareerimise eriala
Õppeaine: **Konserveerimiskeemia**
Õppejõud: Heige Peets
Ennistuskoda Kanut, tel 6 44 25 63, 52 97142
heige.peets@evm.ee

Loeng: **08.11.05**

Teemad:

Polümeerid: homo- ja kopolümeerid. Polümeeride klassifikatsioon päritolu, kasutusala, koostise, ahelakiju, elementaarülilide paigutuse ja iseloomu järgi. Termoplastid ja termoreaktiivid. Polümeeride nomenklatuur. Polümeeride füüsikalised omadused. Polümeeride lahustuvus. Tõeline- ja kolloidlahus. Polümeeride vananemine.

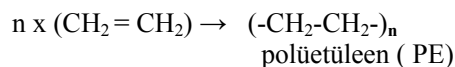
Polümeerid

Üldmõisted

See on *kõrgmolekulaarne ühend*, mille makromolekul koosneb korduvatest väiksematest omavahel kovalentse sidemega seotud struktuuriühikutest *monomeeridest* -elementaarülilidest.

Näiteks:

monomeer eteen C_2H_4 e. $CH_2=CH_2$



- **homopolümeerid** - elementaarülilideks on ühesugused aatomirühmad
 - **kopolümeerid** - elementaarülilideks on erisugused aatomirühmad
- Kuna kopolümeer on erinevate monomeeride segu, võimaldab see monomeeride valiku ja kopolümerisatsiooni protsessi suunamisega saada soovitud omadustega polümeer. Polümeeride sünteesimiseks kasutatakse polümerisatsioonireaktsioone (nii radikaalseid kui ioonilisi mehhanisme) ja polükondensatsiooni reaktsiooni. Sünteetilisi ja looduslike kõrgmolekulaarsete ühendite modifitseerimisel saadud polümeere kasutatakse koos mitmesuguste lisanditega (plastifikaatorid, stabilisaatorid, täiteained jms) plastmasside ja kiudainete valmistamisel.

Oligomeer, vahel ka prepolümeer (kreeka keelest *oligos*-vähe) koosneb mõnedest korduvatest ühikutest (meeriidest) ja tekib polümerisatsioonireaktsiooni vaheastmena.

Tavaliselt loetakse polümeerideks aineid, mille ahel koosneb enam kui sajast elementaarülilist. **Molekulmass** on siis üle tuhande ja võib küündida miljonitesse (mõõdetakse aatomühikutes).

Liitunud monomeeride arvu näitab **polümerisatsiooniastme** tähis **n**.

Polümeeride omadused sõltuvad elementaarülilide arvust ja nende struktuursetest korrastatusest.

Polümeeri tavapärase eksisteerimisvorm on **statistiline päsmas**. Polümeer ei ole kunagi sirge, ta on ümbritsevate molekulide (õhk, vesi, lahustid) mõjutuste tõttu ebakorrapärase puntra sarnane.

Polümeeride puhul on tegemist *keskmiste* väärtustega: keskmine molekulmass, keskmine polümeeri pikkus jne.

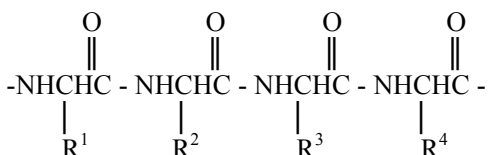
Polümeeride klassifitseerimise alused

1. päritolu

- **looduslikud polümeerid** (*biopolümeerid*)

- a) polüsahhariidid *tärglis ja tselluloos*, koosnevad glükosiidse hapnikusillaga ühendatud glükoosimolekulide jääkidest
- Gl - O - Gl - O - Gl - O -

- b) valgud koosnevad ühest või mitmest polüpeptiidahelast. Viimases on aminohapped omavahel seotud peptiidsidemega



Nahk koosneb kolmest eritüüpi valkainest: *kollageen* (põhikomponent), *elastiin*, *retikuliin*.

Kui kuumutada kollageeni üle 70 °C (s. o. liimistumistem.) hakkab see punduma ja laguneb želatiiniks. (želatiini tagasi kollageeniks ei saa)

Karvad koosnevad valkainest- *keratiin* (loomade karvad)
- *fibroiin* (siid)

c) kautšuk = *looduslik toorkummi* (*natural rubber* /

polüterpeenid, mis sisalduvad **taimepiimmahlades e. lateksis** ja osade taimedel on seal suur osa **kautšukil ja gutal**, mis on **polüisopreensüvesinikud**.

naturaalne kummi (saadakse kummilateksina *heveapuu mahlast* ja mis on keemiliselt struktuurilt cis-1,4,- polüisopreen (M~ 1 miljon)

- **sünteetilised polümeerid**

2. kasutusala

- kummid ja elastid e. elastomeerid (elastik).

Kummi (rubber) on materjal, mida võib korduvalt venitada vähemalt kahekordse pikkuseni ja mis taastab jõust vabastamisel esialgse pikkuse. *Elastomeer* on kummitaoline materjal, millel on piiratud venivus ja mis ei taasta jõust vabastamisel täielikult dimensioone. Kummi ja elastomeeri tõlgendus pole alati ühene. Kummi on põhimõtteliselt ristseotud elastomeer. Ajalooliselt nim. kummideks aga just paljusid elastomeere. Kummit iseloomustab väga madal T_k , venitamata olekus on polümeer amorfne.

Kasutatakse torude, tihendite jms. valmistamiseks / täiteained: tahm, kriit, pehmendid: õlid, vulkaniseerivad ained, stabilisaatorid, pigmendid jms.

- Plastid (plastik), mis omakorda liigitatakse kompaktpplastid, vahtplastid, kiled,

komposiidid: laiatarbepplastid on odavamad masstoodangu polümeerid (PE, PP, PVC), nad on sitked, tugevusomadused ei ole maksimaalsed aga püsivad.

Konstruksiooniplastid on tugevad ja sitked, valdavalt termoplastid. Kasutatakse vormitoodetena. Kilede ja pehmete õõnsate toodete saamiseks sobivad sitked polümeerid (PE, PP, plastifitseeritud PVC, PET, PA).

Vahtplastid on polümeeri ja gaasi komposiidid.

- Kiumoodustajad on polümeerimaterjalid, mille pikkus ületab läbimõõdu vähemalt

100x. Looduslikud kiud - puuvill, vill, siid, lina. Modifitseeritud tselluloos-atsetaati kiud, viskooskiud jms.

Sünteetilised kiud - PET, PA, PAN, PP, PUR... jne. Kiud saadakse vedela polümeeri surumisel läbi spetsiaalse aukudega plaadi ja kiud ketratakse pideva kiuna.

- kilemoodustajad - (liimid, pinnakattematerjalid: lakid, värvid, polümeerpind e. polümeerpulbrid, mis sadestatakse kuumale pinnale.

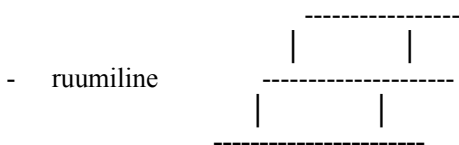
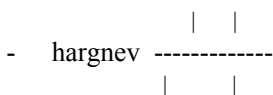
3. elemendiline koostis

- orgaanilised
- anorgaanilised
- elementorgaanilised

4. ahelakuju

- homoahelaga / C põhiahelas on ühte liiki aatomid
- heteroahelaga / mitut liiki elemendi aatomid

- lineaarne -----



5. elementaarlülide paigutuse ja iseloomu järgi

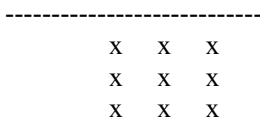
- regulaarne / avaldab polümeeri omadustele kõige suuremat mõju
- ebaregulaarne

elementaarlülide iseloomu järgi

- statistiline (juhuslik) lülide paigutus - x - - - x - - xxx - x - xx - -
- altrnatiivne (väga range järjestus) x - x- x- x- x- x-
- blokk paigutus , milles vahelduvad pikemad homopolümeersed plokid, mis on seotud kovalentse sidemega.

---- xxxx ---- xxxx ---- xxxx ----

- pook ahelaga, on hargnenud ahelaga polümeer, mille peaahel koosneb üht tüüpi, kõrvalahel teist tüüpi meridest.



Polümeeri reaktsioon **temperatuuri** muutusele oleneb makromolekuli dimensionaalsusest. Selle järgi liigitatakse polümeerid:

• **Termoplastid** (*thermoplastics*)

- Lineaarsed ja vähehargnenud polümeerid
- kuumutamisel pehenevad ja veelduvad ning jahtumisel tahkestuvad (**korduvalt**)
- lahustuvad mingis iseloomulikus lahustis
- jõu mõjul voolavad
- kasutustemperatuur on madalam pehmenemistemperatuurist

• **Termoreaktiivsed** e. reaktoplastid (*thermosets*)

- võrestikstruktuuriga polümeerid
- ristseotakse peamiselt kuumutamisel pöördumatult
- ei pehmene ega sula kuumutamisel
- lahustites ainult punduvad
- jäigad ja mittevoovad
- taluvad pikaajalisi koormusi ja kõrgemat temperatuuri

Polümeeride nomenklatuur

Polümeeride keerukat koostist on raske väljendada. Kasutatakse mitmesuguseid võimalusi.

- Triviaalnimed on kasutusel peamiselt looduslike polümeeride puhul (tselluloos, tärklis, kaseiin, nukleiinhape)

- Kaubanduslikud nimed on väga levinud (ligi 35 tuhat plasti- ja kiunime)

Näit: *nailon* (polüamiid); *teflon* (polütetrafluoroetüleen), *pleksiklaas* (polümetüülmetakrülaat), *makrolon* ja *leksaan* (polükarbonaadid).

- Monomeeri järgi protsessist lähtuvalt nimetamine on kõige rohkem kasutusel. *Polüpropüleen*, *polüetüleenoksiid*, *polü - e kaprolaktaam*

- Funktsionaalse rühma järgi nimetamine lähtub koostisest, kuid nimed iseloomustavad terveid polümeeride klasse. *Polüamiidid*, *polüestrid*, *epoksüvaigud*

- Süsteemaatilised nimed lähtuvad koostisest (IUPAC), kuid on keerulised. *Polü(1-atsetoksüetüleen)* - Polüvinüülatsetaat

Üldiselt:

- Polümeeride nimed ei ole kunagi päris täpsed
- Molekuli kuju (hargnemine) jääb nimes kajastamata
- Lõpprühmad jäävad nimes reeglina kajastamata
- Makromolekulide erinev molekulmass jääb nimes kajastamata
- IUPAC-i tahtmisel on suund süsteemaatiliste nimede kasutamise poole

Polümeeride füüsikalised omadused

Agregaatolek: vedelad ja tahke

Keemistemperatuur on kõrgem kui lagunemistemperatuur (enne lagunemist kui hakkab keema).

Füüsikalised omadused on määratud ahela geometriaga: *lineaarsed* polümeerid lahustuvad org.lahustites ja kuumutamisel sulavad. *Ruumilised* ei lahustu ega sula. *Hargneva* ahelaga käituvad väga erinevalt - sõltuvalt kõrvalahelate hulgast. Mida vähem on kõrvalahelaid, seda rohkem on nad lineaarse ahelaga polümeeri omadustele sarnased.

Omadusi määrab molekulide vaheliste sidemete iseloom ja tugevus.

Intermolekulaarsed e siduvad jõud polümeerides jaotatakse:

1. primaarsed keemilised sidemed (peamiselt **kovalentsed**) aatomite vahel, mis hoiavad molekule koos : O-O (nõrgimad), C-C (keskmised) ja C=O, kaksik- ja kolmiksidemed (tugevad).

2. sekundaarsed (nõrgad) sidemed molekulide vahel, mis mõjutavad polümeeri kui materjali kohesioonitugevust, lahustuvust, viskoossust, pindpinevust, segunevust, sulamistemper., jäikust jt. omadusi - need on näiteks H-sidemed, van der Waalsi e dispersioonijõud (jms), mis lagunevad kergesti polümeeride töötlemistemperatuuridel ja võimaldavad neid sisaldavate (kovaalselt ristsildamata) materjalide korduvat sulatootlemist.

Intermolekulaarsete sidemete (siduvad jõud polümeeris) tähtsus ruumiliste polümeeride puhul on väike (ahel on sisemiselt tugev). Lineaarse- ja hargnenud ahelaga polümeeride puhul on sidemed olulise tähtsusega ja muudavad oluliselt polümeeri omadusi.

Konserveerimises kasutatavate polümeeride vananemise juures on oluline, et *intermolekulaarsete sidemete tugevusega kasvab* polümeeri mehhan. tugevus, elastsus ja sulamistemper., kuid väheneb polümeeri lahustuvus.

Polümeeri kasutamise seisukohalt on tähtsad just polümeeri mehhaanilised omadused.

Termomehhaaniline kõver - (sõltuvus deformatsiooni ja t^0 vahel; koormus mida rakendatakse on jääv.
Joonise lõpetame loengus

deformatsioon
d

T_k T_v T^0 temperatuur

T_k (T_g) on **klaasi(stumis)temperatuur** (klaasisiirdetemperatuur)
(*glass transition temperature e. glass temperature - T_g*)

T_k -st allpool on polümeer kõva aga rabe ja deformeerida teda ei saa - klaasjas olek

T_v - **voolavustemperatuur**; sellest kõrgemal temp. käitub polümeer paksu vedelikuna ja peale deformatsiooni ei taasta oma kuju - plastne e. voolav olek

- **plastse** oleku puhul on polümeer vedelas agregaatolekus (isotroopne faasiolek st. igas suunas on ühesuguste omadustega).

- **klaasjas** olek on tahke agregaatolek; polümeer on nn. allajahutatud vedelik (isotroopne faasiolek). **Klaasiolek on amorfsete polümeeride kõva, rabe olek temperatuuridel $T < T_g$ kus ahelalõikude ulatuslikum (koordineeritud) liikumine on seiskunud e. tardunud.**

- **elastne** olek - siin esineb *korrastamata* kui ka *korrastatud* piirkondi: polümeeri elastsus on seotud amorfse struktuuriga.

Korrastamata piirkondades on liikumisvabadus alles ja nad võivad oma suunda ja paigutust muuta (näit. tselluloosis on kahjustustele valla just **amorfset** osad). *Korrastatud* piirkondades on tugevad sidemed, mis fikseerivad ahela paigutuse ära ja liikumisvabadus on väike. Agregaatoleku taastumine saab toimuda tänu korrastatud osadele, mis fikseerivad amorfset osa. Kui need fikseerivad osad kaovad, siis deformatsioon muutub voolavaks (praktikas ilmneb see (polümeeride) plastmasside, kilede jms. katkemises, purunemises jms.)

T_r (T_b)- **rabadustemperatuur** ja sellest allpool on polümeerid kergesti murduvad, purunevad ning ei ole elastsed.

Polümeeride purunemine - see on molekulaarselt **kovalentssidemete** katkemine ja vabade radikaalide teke. Tavaliselt on T_r veidi madalam kui T_g .

T_m - **sulamistemperatuur** - polümeeril on see mingi temperatuuri vahemik, siin on tahke ja vedel faas termodünaamilises tasakaalus. **Valitseb seos $T_g = 2/3 T_m$ (K)**

Polümeeri ahel on seda **painduvam**, mida madalam on T_g ja T_m . Plastifikaatorite lisamine madaldab T_g väärtust. Amorfsete polümeeridega töötamisel / vormimisel / , et vältida sisepingete teket on töötamistem. $T > T_g$

Polümeeride lahustuvus

Polümeeride lahustuvuse **üldreeglid**:

- määrav on solvendi ja polümeeri keemiline sarnasus. Reeglina *polaarsed* solvendid lahustavad polümeere ja mitte*polaarsed* solvendid mitte*polaarseid* polümeere.
- molaarmassi kasvades polümeeri lahustuvus väheneb
- ristsidumine raskendab (välistab) polümeeri lahustuvust

Mõiste **polaarne**: polaarsuse taseme määrab kovalentsideme moodustanud elementide elektronegatiivsuste erinevus, mistõttu siduv elektronpaar pole mõlema aatomi poolt võrdselt jagatav, vaid selle tõenäosuslik asukoht on nihutatud elektronegatiivsema aatomi poole. Kergesti polariseeritavad on kaksiksidemetega molekulid.

Polaarseid rühmi sisaldavad polümeerid: PVOH (polüvinüülalkohol), mõned tselluloosieetrid

(MC metüülselluloos, Klucel E,G) jms.

Suurepäraste lahustuvusomadustega vees on polü (2-etiül-2-oksasoliin) e **Aquazol** - parem kui PVOH, mittetoksiline, mitteioonine termostabiilne termoplast.

Lahustumisel on tähtis, milline on *lahustuva aine* dispergeerimisaste.

Tõelises lahuses (näit. keedusoola lahustumisel tekib tõeline lahus) toimub lahustumine iseenesest, lahuse ja lahusti omavaheline protsess on soodne - energeetiline tase on sobilik. c , t^0 ja rõhk on lahustuvuse parameetrid. Kõik muutused tõelises lahuses on pööratavad.

Kolloidlahus ei teki ise, see vajab spets. tingimusi. Ta seismisel vananeb :eralduvad lahustunud aine ja lahusti. Faaside eraldumine on energeetiliselt soodne ja pöördumatu protsess. Polümeeri kolloidlahus - **lateks** - on püsiv ainult emulgaatorite juuresolekul.

Millal saame polümeerist tõelise, millal kolloidlahuse?

See sõltub sellest, kas polümeer on lahusti suhtes **lüüfiilne** või **lüofoobne** (*lüofiilne- lahusti lembene; lüofoobne- lahustit tõrjuv*)

Vesi + polümeer = kolloidlahus, sest polümeer on vee suhtes lüofoobne.

Kuidas hinnata lüofiilsust? - lahustuvusparameeter δ

Polümeeri lahustajaks sobib lahusti, mille δ on lähedane polümeeri δ väärtusele.

lahusti	δ	polümeer	δ	
oktaan	15,1	polüetüleen	15,9	keemiliselt sobiv
tetrakloro- metaan	17,2	polüpropüleen	16,9	
etiülatsetaat	18,2	PBMA	17,6	
benseen	18,3	polüstürool	18,2	
kloroform	18,6	polümetüül- metakrülaad	18,6	

Polümeeri molekuli liikuvus on nii väike, et tema lahustumisel toimub esmalt lahusti liikumine polümeeri molekuli sisse (päsamas on tühikud). Esialgu tekib lahusti lahus polümeeris. Seejärel hakkavad lahusti molekulid eradama polümeeri ahelat ja polümeeri molekulid saavad liikuvust juurde (polümeer hakkab lahustuma) ning lahustumine muutub kahe-suunaliseks- polümeer **pundub**. Pundumine on iseloomulik kõrge M- massiga ühenditele.

Pundumine võib lõppeda tõelise lahuse tekkega- **piiramatu pundumine** (benseen + nat. kautzük). Võib lõppeda ka polümeeri ahelate osalise lahustumisega ja tekib *geel e. tarre* - **piiratud pundumine**.

Pundumist võib piirata polümeeri võrkstruktuur või halb lahusti. Võrkstruktuuriga polümeer on lahustumatu ja annab geeli, mille võrgus on lahusti, mis annab geelile elastsuse.

Kui võrkstruktuur on väga tihe, siis lahusti ei pääse üldse süsteemi- näit. naturaalse kautzükü vulkaniseerimisel S (väävluga)-ga tekib polümeer -*eboniit*, mis on väga tugeva võrkstruktuuriga ja ei lahustu.

Geel võib üle minna ka tõeliseks lahuseks : *termopöörduv ja termopöördumatu geel*.

Polümeeride vananemine.

Püsivus jaotatakse klassidesse: 0,5 - 500 aastani eluea järgi

T < 0,5 aastat

C < 20 aastat

B 20...100 aastat

A2 >100 aastat

A1 > 500 aastat

Selle aja jooksul polümeer säilitab esialgsed omadused ja seejärel hakkab ta muutuma, vananema.

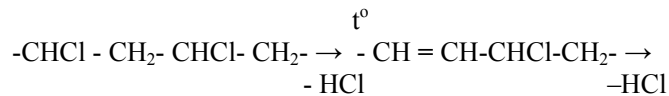
Vananedes muutub rabedaks, kollaseks, tuhmistub, läbipaistvus muutub, reageerib temaga kontaktis olevate objektidega.

Vananemise põhjuseks on keemilised reaktsioonid, mida põhjustavad ja kiirendavad t^0 , valgus ja O_2 .

Näide: PVC *polüvinüülalkoholi* vananemine

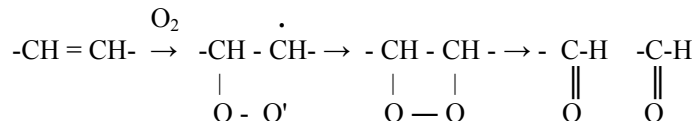
Temperatuuri toimetel eraldub polümeeri keemilise muundumise käigus HCl, moodustub *küllastumata* ühend (- C = C -). Vananemisel tekib materjali kollane värvus (vananemise silmaga nähtav muutus); kaksiksides on tundlik O₂-le, mis põhjustab polümeeri oksüdatiivse muundumise.

1.



tekivad küllastumata ühendid

2.

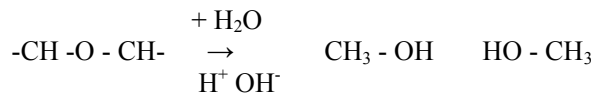


Toimub polümeerahela destruktioon, esialgne ahel lõhutakse ja antud juhul tekivad lõpp-produktidena *aldehüüdid*.

Vananemine on iseeneslik muutus, mille käigus muutuvad polümeeri omadused.

Polümeeri lagunemisele aitavad kaasa polümeeri ahela "nõrgad" kohad

- C = C kaksiksidemed
- -CH₂ - O - CH₂ heteroaabel
- rühmad, mis reageerivad veega - hüdrofüüliline lagunemine



tekivad alkoholi molekulid

Amorfset polümeereid lagunevad paremini, kui kristallinsed: tärklis, PVA (polüvinüülalkohol), PEG, tselluloosi derivaadid, polüestrid.

Keskonna saaste seisukohalt peaks tarbeplastid olema ajas kergesti ja kiiresti lagunevad. Polümeereid, mis sisaldavad - C = O rühmi lagunevad hüdrofüüsi, bio-ja fotodegradatsiooni teel. Tärklise lisamine kiirendab/hõlbustab teiste polümeeride degradatsiooni.

- termoplastne tärklis / *thermoplastic starch*: biolagunev materjal, mida segatakse (blend)ka teiste plastidega nende biolagunemise soodustamiseks (tärklis 60-70%).

Polümeeri eluiga: seda reguleerib polümeeri struktuur

V

kiirus

(aeg)

kasutusaaeg

t

Kasutusaja pikendamiseks lisatakse polümeeridele aineid, mis aeglustavad vananemist- *inhibiitorid*

- vananemisel muutub polümeeride lahustuvus
- polümeer võib muutuda nõrgemaks ja hakata " voolama" (leepuvad, jäävad alus- materjalide külge jms)
- põikahelate tekkimine muudab polümeeri järjest vähem lahustuvaks (konserveerimises kasutatavad liimid ja lakid mingil ajahetkel ei ole enam pöörduvad)