

4. PLASTMASSIDE VANANEMINE JA KAHJUSTUSED

Plastmasside puhul on levinud arvamus, et need on igavesti säilivad ja seega ei ole vaja plastide konserveerimisele kuigivõrd tähelepanu pöörata. Vaadates aga neid „vananematuid“ materjale lähemalt, ilmneb tõsiasi, et plastid on tegelikult tundlikud enamikule keskkonnateguritele ja degradeeruvad võrreldes teiste materjalidega oluliselt kiiremini.

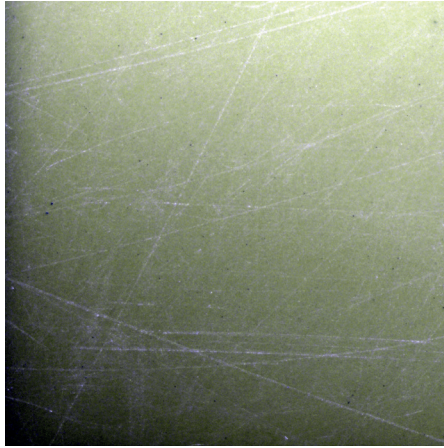


Pealtnäha heas seisus plastese võib olla tugevalt kahjustunud. Fotol kujutatud kummist mänguasi on oksüdeerunud ja selle tulemusena deformeerunud.

Plastide vananemistegurid võib jaotada nelja gruppi: mehaanilised, füüsikalised, keemilised ja bioloogilised. Mehaanilised tegurid on seotud eseme kasutamisega ja väärä säilitamisega. Kriimustused, põrutused, hõõrdumised, venitused – kõik kahjustavad plasti mehaanilisi omadusi. Füüsikaliste kahjustustegurite tulemusel toimub materjali välimuse ning mehaaniliste omaduste muutus, mis on tingitud säilitustingimustest tootmise ja kasutuse ajal. Keemilised vanandavad faktorid on hapnik, osoon, vesi, keemilised ühendid, valgus ja temperatuur. Bioloogilised kahjustajad on eelkõige mikroorganismid, putukad ja närilised.¹³²

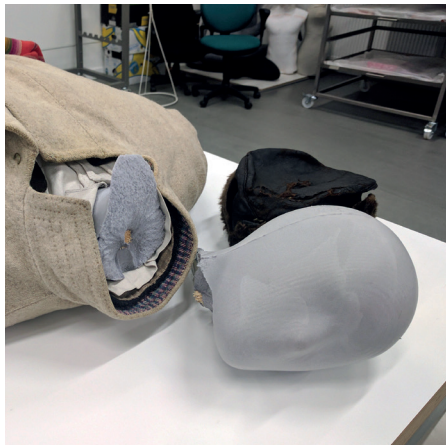
4.1. MEHAANILISED KAHJUSTUSED

Iga painutus, venitus, pigistus, põrkumine ja libisemine võib jätta materjali sisse deformatsiooni. Enamasti ei ole esmased pinnakahjustused inimsilmale märgatavad. Kui aga eseme pinda lähemalt vaadelda, selgub et sellel on kriimud, mis säilitavad endas niiskust, mustust ning kemikaale. Kriimustatud pinna kaudu pääsevad kahjustavad tegurid plasti sisse. Seega liigub eseme vananemise protsess pindmisest kahjustusest sisemiseks. Pinna füüsiline kahjustumine on põhjus, miks plastesemete puhastamisel tuleb olla väga tähelepanelik.



Harjumuspärane lapiga tolmu pühkimine võib eseme pinnale silmale nähtamatuid kriime tekitada (polüetüleen).

Kui füüsiline kahjustus kujutab endast tugevamat painutust, venitust, murdmist või mehaanilise stressi tekitamist, võib tulemuseks olla ka silmale märgatav deformatsioon. Plastesemete vananemise juures tuleb meeles pidada, et üks kahjustus mõjutab teist, st mehaanilisele kahjustusele järgneb füüsikaline või keemiline ning viimastele omakorda ulatuslikum mehaaniline kahjustus.



Peata ratsanik - mehaanilise stressi tõttu rebenenud polüuretaanvaht.

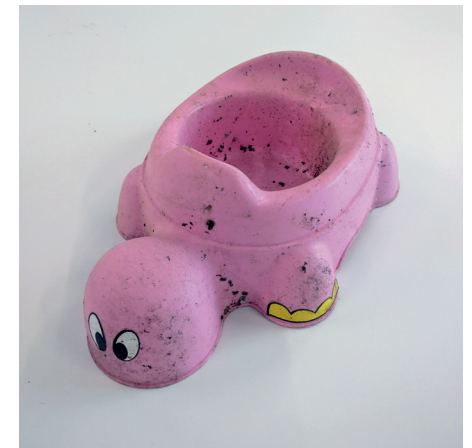


Mehaaniline kahjustus võib tekkida esemele ka justkui iseeneslikult. Jutt käib kahjustustest, mis tekivad eseme enda raskuse tõttu ning puudutab eelkõige pehmeid plaste – vahtplaste, pehmendatud polüvinüülkloriidi ja kummisid. Küllalt tihti on pehme eseme toetuskohad lömmi vajunud. Sarnane kahjustus võib tekkida ka sellest, kui säilitatavad esemed puutuvad üksteise vastu. Sellise deformatsiooni vältimiseks tuleks pehme plastese paigutada säilituskarpi nii, et toepind oleks pehmendatud ning sellele ei toetuks teisi museaale.

Eseme määrdumise võib lugeda mehaaniliseks kahjustuseks. Siia alla kuuluvad olmemustus (tolm, rasused sõrmejäljed, tahm, pori jms), pastaka/markeri/värvijäljed ning teistelt esemetelt ülekantud värvijäljed (nt üksteise vastu hõõrdumise tulemusel). Kui aga esemele kirjutamiseks kasutatud markeri lahusti ning pigment on materjali sisse migreerunud, on tegemist juba keemilise kahjustusega. Sellisest kahjustusest tuleb rohkem juttu plastide säilitamise peatüki alapeatükis „Museaalide märgistamine“ (lk 155).



Vahtmaterjalist või seest õõnsad pehmed esemed võivad kokkupuutel teiste esemetega ja kõva toepinnaga deformeeruda.



Tugevalt määrdunud polüpropüleenist pissipott.

4.2. FÜÜSIKALISED JA KEEMILISED KAHJUSTUSED

Heites kiire pilgu plastesemele, võib esmapilgul tunduda, et tegemist on heas seisundis objektiga, mis näeb välja kui uus ning ei ole kuidagi kahjustunud. Ese võib olla ikka veel oma originaalpakendis ja täiesti kasutamata. Võttes selle aga pakendist välja, võib meid tabada ebameeldiv üllatus – ese kleepub, lehkab, vajub lössi või hoopiski puruneb kätte võtmisel.



Originaalpakendis ja mitte kordagi mängumaailmas elanud nukk on märkamatult keemiliselt vananenud. Pehmendatud PVC-st valmistatud pea on pehmenusainete migratsiooni tulemusena kleepuvaks muutunud.

Võimalusel, et inimene saab keemilistest elementidest kokku segada uue soovikohasteomadustega materjali ning anda sellele ükskõik missuguse kuju, on teatav hind – materjali lühike eluiga. Eks ole meist paljud kuulnud ütlust „kiirelt tulnud, kiirelt läinud“ ning just nõnda talitlevad mitmed plastid, reageerides niiskuse, hapniku, hapete, aluste ning teiste keemiliste ühenditega. Kahjustavalt mõjuvad isegi plasteseme läheduses olevad materjalid, nt metall, puit, nahk, ja ka teised polümeerid.

Füüsikaliste kahjustuste alla loetakse niiskuse, temperatuuri ja valguskiirguse poolt põhjustatud deformatsioonid. Siinkohal tuleb mees pidada, et kahjustuse tulemusena ei muutu polümeeri molekulikoostis. Sel juhul on tegemist keemilise kahjustusega. Peamised neli keemilist kahjustust on polümeerahelate katkemine, polümeerahelate põiksidestamine, valgust neelavate ühendite teke ning polaarsete gruppide moodustumine.¹³³

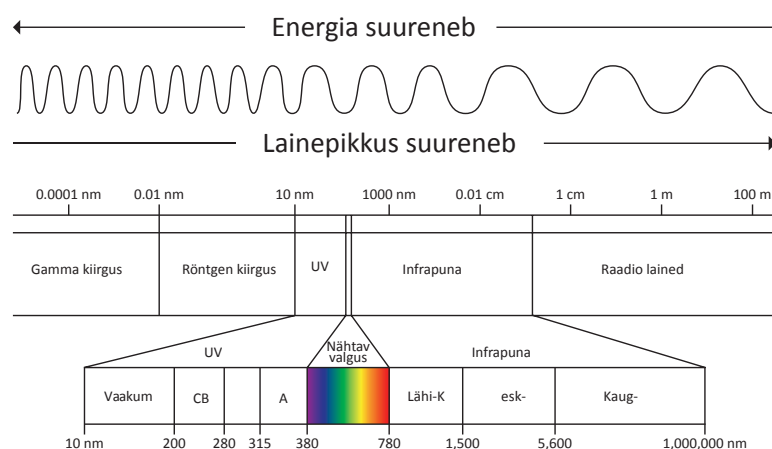
4.2.1. UV-kiirgus ja fotokeemiline vananemine

Eseme nägemiseks vajame valgust. Kõige tänuväärsem valgusallikas inimese jaoks on muidugi päike. Lisaks nähtavale valgusele (lainepikkustel 400–800 nm) kiirgab päike UV-kiirgust, mis käivitab hulga fotokeemilisi protsesse. Vaatamata sellele, et päikesekiirgus on oluline, põhjustab see kahju. Päikesepõletus, kortsud, tedretähnid, melanoom – suur aitäh, päike! Ja ega plastid vähem rahulolematud ole. UV-kiirguse tulemusel juhtub nii mõndagi ka nendega. Üldisemalt võttes lõhub see polümeeri keemilisi sidemeid ja kahjustab pigmente.

Enamik plaste peegeldab suurema osa neile langevast UV-kiirgusest tagasi. Kui aga polümeerisegusse on jäänud tootmisprotsessidel kasutatud lisaainete jääkprodukte, hakkavad need ohtlikku kiirgust neelama. Kiirgust neelavad hea meelega vabad radikaalid. Tänu valguskiirgusest saadud energiale, saavad vabad radikaalid endaga siduda hapnikku ja vesinikku, luues nõnda molekulstruktuuri uusi sobimatuid ühendeid.

Fotokeemilise vananemise peategelasteks on elektromagnetkiirguse väikseimad osakesed footonid (kvandid). Nende ülesandeks on olla elektromagnetiliste vastastikmõjude vahendajad. See, missugust energiat footonid edasi annavad, oleneb valguskiirguse lainepikkusest. Et saaks toimuda mingisugune fotokeemiline protsess, peavad teatud sagedusega kiirgused teatud molekulides neelduma. Igal molekulil on aga oma erisoovid. Seetõttu ongi osa polümeeri UV-kiirgusele tunduvalt vastupidavamad kui teised.¹³⁴

Mida lühemad on lainepikkused, seda kõrgem on energia, mida footonid kannavad. Infrapuna vahemikus (700 nm – 1 000 000 nm) ei kannata footonid endas piisavalt energiat, et põhjustada materjalide fotokeemilisi muutusi. Kõige agressiivsem on UV-kiirgus oma kõrge energiaga. Päikesest Maani jõudva UV-kiirguse lainepikkused ei ole väiksemad kui 280 nm. Seega tuleb normaalingimustel esemete säilitamisel muret tunda UV-kiirguse pärast, mille lainepikkused jäävad vahemikku 280–400 nm. Hea on teada, et tavalisest aknaklaasist pääsevad läbi UV-kiired pikkusega alates 315 nm (UVA-kiirgus).¹³⁵



Footoni neeldumisel molekulis toimub tänu ülekantud energiale molekuli elektron-süsteemi ergastumine, teisisõnu molekuli aktiveerumine. Seejärel on edasise sündmus-käigu jaoks viis võimalust:

- 1) Ergastunud molekulist eraldub neeldunud energia soojusena;
- 2) ergastunud molekulist eraldub neeldunud energia fluorestsentskiirgusena;
- 3) molekulis toimub keemilise koostise muutus;
- 4) molekulis toimub keemiliste sidemete katkemine (fotolüüs);
- 5) neeldunud energia kantakse üle teisele aatomile või molekulile.

Esimesed kaks tulemust on fotofüüsikalised protsessid, ülejäänud kolm fotokeemilised. Molekulahelate lagunemine ei ole peamine valguskahjustuse tulemus. Tegelikult toimub enamjaolt neeldunud energia ülekande lähedalasuvatele molekulidele. Nõnda võivad ergastuda ka need molekulid, mis antud lainepikkustel footoneid vastu ei võta.¹³⁶

Kuidas me saame kindlad olla, et plastesemel on fotokeemiline kahjustus? Kõige silmatorkavamaks juhtnööriks on eseme värvus, mis on valgusele avatud osadel kollakaks muutunud. Footonitelt saadud energiaga ergastatud molekulid



Õmblusmasina kaitsekaane pinnal on selgesti näha, missugused osad on pikemat aega otsese päikesevalguse käes olnud (polüstüreen).

on põhjustanud reaktsiooni või siis ise reageerinud teiste molekulidega, mille tulemuseks on molekulaarstruktuuri muutus. Nüüd neelavad ja peegeldavad materjal või pigmendid valguskiirgust teisiti, mistõttu muudab ese meie silmis värvust. Mõned polümeerid neelavad rohkem valguskiirgust kui teised, näiteks poliüretaan, polüstüreen, polüpropüleen ja polüetüleen. Tihtilugu lisatakse plastile tootmisel sinakat pigmenti, et selle valge toon kauem „valge“ püsiks.

Tuleb arvestada, et fotokeemiline degradatsioon on pöördumatu kahjustus. Kui mingisugused molekulahelad on katkenud, ei saa neid enam oma algele kohale tagasi „liimida“. Hapraks muutunud kiudusid võime küll konsolideerida, luues nende ümber justkui väliskeleti, kuid molekulide omavahel taasühendada ei saa. Õnneks on valguskahjustus pigem pindmine kahjustus.

4.2.2. Niiskuskahjustused

Niiskuskahjustused võivad materjalidele tekkida liiga kõrgest (> 60%) või madalast (< 30%) suhtelisest õhuniiskusest¹³⁷ ning selle järskudest muutustest või otsesest kontaktist veega. See, mil määral RH või vesi eset mõjutavad, oleneb polümeerist, lisaainetest, pinnamomadustest ning plasteseme seisundist. Polüamiidid on plastidest kõige enam vett imavad, sisaldades toatemperatuuril õhuniiskusest tingituna 3% vett. Samadel tingimustel sisaldab tselluloosatsetaat 0,8%, polümetüülmetakrülaati ning polüstüreeni 0,1% vett.¹³⁸ Niiskuse mõju tuleb mees pidada esemete jahutamisel ja külmutamisel, eriti kui ese pannakse õhutihedalt suletavasse plastkotti. Kotti tekib toatemperatuurilt jahedamasse keskkonda viies kondensatsioon. Ühes üleliigse niiskuse imamise, kokkutõmbumise ja otsese kokkupuutega veega, on materjalisiseste kahjustuste teke möödapääsmatu. Lisaprobleemi tekitab vee jäätumine. Kui ese on juhtumisi kriimustatud ning sellele tekib kondensatsioon, võib pragudesse pääsenud külmuv vesi eset kahjustada.

Niiskusele kõige tundlikumad plastid on tselluloosestrid, polüamiidid, poolsünteetilised valgupõhised plastid ja poliüretaan-estri vahud. Ühtlasi esineb suuremaid kahjustusi nendel plastidel, millesse on lisatud niiskust imavaid täiteaineid (nt fenool-, karbamiid-, või melamiinformaldehüüdvaik).



Melamiinformaldehüüdvaigust valmistatud noasaba on pideva veega kokkupuute tõttu kahjustunud.

Tuleb arvestada, et niiskus kiirendab materjalide vananemist. Esile võib tuua kolm peamist võimalust, kuidas vesi polümeeride degradatsioonis osaleb.¹³⁹

- Ester- või amiidsidemete hüdrolyüs;
- hüdroksüülradikaalide või muude keemiliste ühendite loomine;
- ioonide tekke soodustamine (korrosioon).

4.3.2.1. Hüdrolyüs

Hüdrolyüs võib toimuda siis, kui ese on niiskemas happelises või aluselises keskkonnas. Happelise keskkonna võib luua ese ise, eritades happelisi ühendeid, või siis paiknedes happelise materjali kõrval (nt happeliseks muutunud pappkarp). Peamiselt ohustab see polümeere, mille molekulahelal on estrite grupid, seega nitrotselluloos, tselluloosetaat, polüestrid ja polüuretaan-ester. Estri gruppide hüdrolyüsi käigus moodustuvad happelised ühendid. Degradatsiooni tulemuseks on materjali struktuuri nõrgenemine molekulahelate katkemise tõttu.¹⁴⁰

Tselluloosetaadi puhul moodustub hüdrolyüsi tulemusel äädikhape. Nitrotselluloosist eralduvad lämmastikuühendid, mis õhuniiskusega reageerides moodustavad lämmastikhappe. Polüuretaan-estri vaht muutub kollakaks, hapraks, kleepuvaks ning mureneb. Vulkaniseeritud looduslikust kummist eralduv vesiniksulfiid ning teised gaasid, pinnale tekib väävelhape.¹⁴¹



Hüdrolyüsi käigus on pildil kujutatud nitrotselluloosist prilliraamid hapraks muutunud. Säilitamisel kasutatud siidpaber muutus juba paari aastaga eralduva lämmastikhappe tõttu happeliseks ja väga rabedaks.

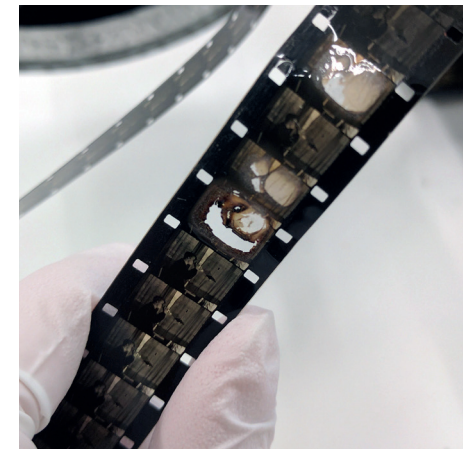


Vananenud kummiese eritab jõudsalt happelisi vääviühendeid. Selle tunnistajaks on happelistele ühenditele reageeriva indikaatorriba värvimuutus.

4.2.3. Termokahjustused

Mida kõrgem on temperatuur, seda kiiremini toimub materjalide degradatsioon. Kõrgema temperatuuri juures on molekulid liikuvamad ning neid ühendavad sidemed lihtsamini katkevad. Nõnda pääsevad soojendades muidu tihedate polümeeriahelate sõrestike poolt kinni hoitud lisaained ja gaasilised ühendid materjali sees liikvele. Samuti pääsevad erinevad molekulid kuumutatud materjalile ligi lihtsamini kui jahedas. „Sisserännanud“ ja „kohalikud“ võivad hakata moodustama uusi ühendeid. Näiteks võib tuua banaankoore oksüdatsiooni, kus sisserännanud hapnik reageerib banaankoore koostises olevate ensüümidega. Selle tulemusel tekivad kollasele koorele tumepruunid laigud. Jahedas ilmnevad need tunduvalt aeglasemalt kui päikese soojendatud söögilaual. Protsessi, kus kõrge temperatuuri mõjul toimub molekulaarsidemete katkemine, nimetatakse termolüüsiks. Mida kõrgemale temperatuuri tõstetakse, seda enam avaldub molekulidele soojusenergiat. Saadud energia paneb molekulid vibreerima. Teatud hetkel muutub vibratsioon niivõrd agressiivseks, et molekulidevahelised sidemed annavad järele.¹⁴² Justkui pööraselt üles köetud külasimmanil ringtantsu tantsides – mida kiirem on hoog ja mida kaootilisemalt tantsijad ringiratast keerutavad, seda raskem on üksteisel käest kinni hoida.

Temperatuur mõjutab kõiki plaste, kuid eelkõige neid, mille sulamistemperatuur on madal, seega termoplaste. Esmane märk sellest, et ese on mingis osas kokku puutunud kõrgema temperatuuriga, on materjali lokaalne toonimuutus kollakaks-pruunikaks. Kui kahjustus on tõsisem, võib kokkupuutekoht lausa sulanud või kõrbenud olla. Kuumakahjustus on tõsine pöördumatu degradatsioon. Täisulatuses liigkõrge temperatuuriga kokku puutunud ese võib olenevalt olukorrast kas väga rabedaks muutuda (nt polüpropüleenist kauss sauna pesuruumis), säilitades oma algse kuju, või siis märgatavalt deformeeruda (nt polüstüreenist anum pärast nõudepesumasina pesutsükli).



Kui filmilint projektoris seisma jätta ning lampi mitte välja lülitada, tekitab kuum lambipirn filmilindile lokaalse termokahjustuse. Antud juhul on tegemist tselluloosetaatfilmiga. Leidnuks sarnane olukord aset nitrotselluloosist filmilindiga, oleks film suure leegiga põlema lahvatanud.