

FORUM / 2019 / ROČ. IX / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2019 / Vol. IX / No. 2
Peer-reviewed open access journal

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
Akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. Akad. sochař Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda,
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open access since 2019 available for free
on <https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/>
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2019
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

 TECHNICKÉ
MUZEUM
V BRNĚ

 METODICKÉ
CENTRUM
KONZERVACE

IDENTIFIKACE POLYMERŮ V INTERIÉRU ŠKODY FAVORIT 136L

Karel Rapouch

Metodické centrum konzervace, Technické muzeum v Brně

Mgr. Karel Rapouch absolvoval studium Chemie konzervování-restaurování na Masarykově univerzitě v Brně. Pracuje v Metodickém centru konzervace TMB jako výzkumný pracovník a konzervátor. Zaměřuje se na materiálový průzkum a konzervaci slitin neželezných kovů s využitím elektrolytických metod. Věnuje se rovněž identifikaci a konzervaci předmětů z polymerních materiálů ai preventivní konzervaci muzejních sbírek. (rapouch@tmbrno.cz)

Polymery jsou velká skupina novodobých materiálů, jejichž počet v muzejních sbírkách neustále narůstá. Před započítáním vlastní konzervátorského zásahu nebo návrhu podmínek pro uložení je důležité znát složení materiálu. Polymery jsou většinou složité kompozice, které mimo polymerního řetězce obsahují různá aditiva (změkčovadla, plniva, pigmenty aj.) a mnohdy se lze setkat s kopolymerem, jejichž řetězce obsahují dva a více různých monomerních jednotek (např. ABS – akrylonitrilbutadienstyrenový terpolymer). Většina muzeí není vybavena technikou pro jejich analýzu (infračervená nebo Ramanova spektroskopie) a externí provedení analýzy je pro mnohé i finančně náročné. Pro základní identifikaci polymerní matrice lze použít jednoduché fyzikálně-chemické zkoušky. Mezi ně patří neinvazivní metody, jako je vizuální průzkum materiálu, hledání recyklačních symbolů a označení. Další zkoušky již vyžadují odběr materiálu. Mezi ně se řadí spalovací zkoušky, určení hustoty, mikrodestilace, zkouška rozpustnosti materiálu a nakonec kvalitativní důkazové reakce pomocí chemických činidel. Postup pro identifikaci materiálů byl shrnut do metodického návodu „Jednoduché metody identifikace polymerních materiálů v muzejních sbírkách“, který byl ozkoušen na předmětu Technického muzea v Brně, Škodě Favorit 136L. Automobily tvoří ve sbírkách TMB velkou část a novodobější kusy obsahují zejména v interiéru mnoho polymerních materiálů, které degradují. Pro jejich udržitelnost a konzervaci je tedy nutné určit jejich složení. Z modelového předmětu bylo odebráno z interiéru celkem 23 vzorků, které byly identifikovány pomocí jednoduchých testů. Porovnáním výsledků identifikace s analýzou vybraných vzorků pomocí infračervené spektroskopie byla ověřena správnost postupu a lze jej tedy v muzejní praxi využít.

Klíčová slova: Automobil Škoda Favorit 136L; chemická a fyzikální analýza polymerů; FTIR spektroskopie; konzervace plastů

IDENTIFICATION OF POLYMERS IN THE INTERIOR OF ŠKODA FAVORIT 136L

Polymers are a big group of contemporary materials whose number in the museum collections continually increases. Before a conservation intervention or a plan of the storage conditions, it is important to know the material composition. Polymers have mostly complicated composition which apart from polymer chain contain different additives (plasticizers, fillers, pigments and others). Copolymers whose chains contain two and more different monomer units (e. g. ABS – acrylonitrile butadiene styrene) can be often encountered. Most of the museums are not equipped with machinery to analyse them (infrared or Raman spectroscopy) and external performing of analysis is also for many people expensive. Simple physical-chemical tests can be used to identify the polymer matrix in an elementary way. Non-invasive methods such as visual material investigation, searching for recycling symbols and marking are included. Other test requires collecting of material yet. Incineration tests, identification of density, microdistillation, test of material solubility and finally qualitative probative reactions by means of chemical agents

are applied. The process of material identification was summarized in the methodological instructions “Simple methods of identification of polymer materials in museum collections” which was tested on the subject coming from the Technical Museum in Brno, Škoda Favorit 136L. Cars form a big part in the collections of the Technical Museum in Brno and the more contemporary pieces contain particularly in the interior many polymer materials which degrade. For their sustaining and conservation, it is thus necessary to identify their composition. In total 23 samples originating from the interior of the model subject were taken. These were identified by means of simple tests. The correctness of the method was verified by means of comparing the results of the identification to the analysis of selected samples by means of infrared spectroscopy. This method can be thus used in the museum practice.

Key words: Vehicle Škoda Favorit 136L; chemical and physical analysis of polymers; FTIR spectroscopy; conservation of plastics

Syntetické polymery sehrály důležitou roli při rozvoji automobilismu od konce 19. stol., kdy si nechal John Boyd Dunlop patentovat první pneumatiku z vulkanizovaného kaučuku. Stejně tak i další objevované materiály začaly být používány zejména jako součást interiéru. Například první čistě syntetická fenolformaldehydová pryskyřice se používala například na výrobu ovladačů, krytů nebo volantů. Pro zvýšení komfortu se začaly vyrábět od polstrované sedačky s textilním nebo koženkovým potahem, kde se můžeme setkat s využitím polyuretanu (PU), polyvinylchloridu (PVC) nebo polyesteru (PES). Do dnešní doby došlo k velkému pokroku v oblasti makromolekulární chemie a objevu mnoha nových materiálů, které byly samozřejmě využity i při konstrukci automobilů [Rapouch, 2018].

Jelikož každý materiál vyžaduje jiný přístup pro preventivní a sanační konzervaci (lepení, stabilizace), je nutné ho nejdříve identifikovat. Nejrychlejším a nejpřesnějším způsobem pro určení druhu polymerů je využití instrumentálních analytických metod, zejména pak infračervené nebo Ramanovy spektroskopie. Bohužel většina muzeí touto technikou vybavena není a externí provedení analýzy je pro mnohé z nich finančně náročné. Z tohoto důvodu byl v roce 2018 vydán v Metodickém centru konzervace Technického muzea v Brně metodický materiál *Jednoduché metody identifikace polymerních materiálů v muzejních sbírkách*, který za pomoci základních testů poskytuje návod, jak lze polymery rozlišit. Metodika je zaměřena pouze na čisté polymery, nikoli na složitější kopolymerem, které vznikají kombinací dvou a více různých monomerních jednotek. Při identifikaci je třeba myslet na to, že polymery nesestávají pouze ze samotného polymerního řetězce, ale obsahují další aditiva (změkčovadla, stabilizátory, plniva, retardéry hoření, barviva) což, jejich identifikaci ztěžuje.

Postup identifikace by měl být od neinvazivních zkoušek až po zkoušky, které vyžadují odběr a destrukci vzorku. Pro každý důkaz postačuje vzorek o velikosti asi 5 x 5 mm.



Obr. 1. Modelový předmět – Škoda Favorit 136 L / Model subject – Škoda Favorit

Postup pro identifikaci je rozčleněn následovně:

1. Datace předmětu a označení
2. Typy výrobků z vybraných polymerů
3. Hustota polymeru
4. Spalovací zkouška
5. Mikrodestilace
6. Rozpustnost v organických rozpouštědlech
7. Jednoduché kvalitativní testy na druh polymeru

PŘÍPADOVÁ STUDIE – IDENTIFIKACE POLYMERŮ V INTERIÉRU ŠKODY FAVORIT 136L

Pro ověření vhodnosti postupu analýz byly hodnoceny použité plasty v interiéru automobilu Škoda Favorit 136L (Obr. 1), z operativní evidence TMB určené na náhradní díly a zkoušky. Celkem bylo odebráno 23 vzorků, ale vzhledem k tomu, že některé z nich obsahovaly materiálů více (např. výplň dveří – Obr. 7, koberec – Obr. 8), byl výsledný počet vzorků 33. Dokumentace odběru a popis vzorků je shrnut na Obr. 2–6 a v Tab. 1.



Obr. 2. Místa odběru vzorků – stropní část / Places where the sample are taken – ceiling part



Obr. 3. Místa odběru vzorků – palubní deska / Places where the sample are taken – dashboard



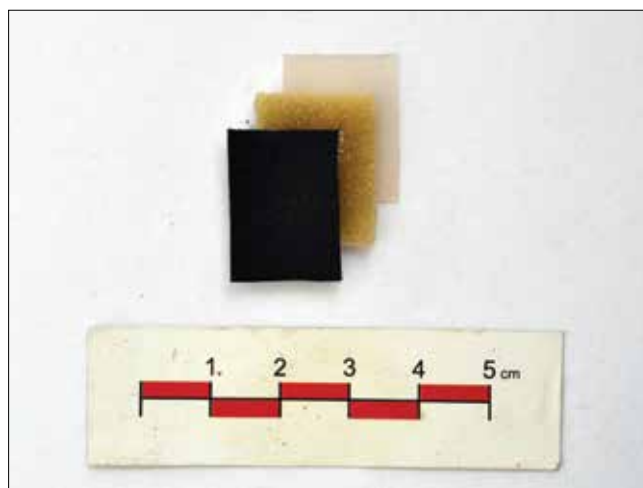
Obr. 4. Místa odběru vzorků – přístrojová deska / Places where the sample are taken – instrument panel



Obr. 5. Místa odběru vzorků – sedadlo a koberec / Places where the sample are taken – seat and carpet



Obr. 6. Místa odběru vzorků – interiér dveří / Places where the sample are taken – door interior



Obr. 7. Složení výplně dveří – koženka, molitan, fólie / Composition of door panel – artificial leather, soft foam, plastic film

Číslo vzorku	Popis	Identifikovaný materiál
1	potah stínítka	PVC
2	kryt stropu	PE/PP
3a	potah stropu – koženka	PVC
3b	potah stropu – textilní podklad	PET
4a	stropní lampa – kryt	PE/PP
4b	stropní lampa – tělo	PS
5	vypínač	PS
6	ovládání ventilace	PS
7a	horní část palubní desky	PVC
7b	lepidlo potahu palubní desky	PU
8	spodní část palubní desky	PE/PP
9	středový kryt volantu	PS
10	volant	PU
11	kryt pod volantem	PE/PP
12	krycí sklo přístrojové desky	PMMA
13	kryt pod přístrojovou deskou	PS
14a	koberec – podklad	PE/PP
14b	koberec – vlas	PET
15a	potah sedadla – koženka	PVC
15b	textilní podklad koženky	PET
16a	lemovka potahu	PVC
16b	textilní potah sedačky	PET
16c	nit pro spojování dílů potahu	PET
17	čalounění sedačky	PU
18	návlek bezpečnostního pásu	PVC
19	bezpečnostní pás	PET
20a	výplň dveří – koženka	PVC
20b	výplň dveří – molitan	PU
20c	výplň dveří – fólie	PVC
21a	těsnění okna – horní část	pryž
21b	těsnění okna – spodní část	PE/PP
22	klika stahovačky okna	PE/PP
23	těsnění dveří	pryž

Tab. 1. Přehled a popis odebraných vzorků / List and description of samples taken



Obr. 8. Koberec pod mikroskopem – podkladová vrstva a vlákna / Carpet under the microscope – foundation layer and fibres

Datace předmětu a označování

Automobil Škoda Favorit byl vyroben v roce 1990. V tomto roce již byly sériově vyráběny všechny dnes běžně užívané polymery. Na součástech interiéru nebyly nalezeny žádné recyklační značky nebo zkratky použitého materiálu, pouze výrobní čísla dílů. Na základě vizuálního průzkumu tedy nelze přesně určit typ některého z polymerů [Cedrych, 1995].

Typy výrobků z vybraných polymerů

Materiály použité pro výrobu součástí interiéru automobilu lze rozdělit do skupin podle typu výrobků. Tyto jsou shrnuty v Tab. 2.

Typ výrobku	Materiál
kryty interiéru, palubní desky, tlačítka a ovladače	PA, PS, PE/PP
sklo přístrojové desky, kryt stropní lampičky	PMMA, PC, PS
čalounění sedaček, stropu a výplně dveří	PU, PVC
volant	PU
textilie, koberce, bezpečnostní pásy	PET, PA
těsnění dveří a oken	pryž, PVC

Tab. 2. Výrobky a používané polymery pro jejich výrobu / Products and used polymers for their production

Hustota polymeru

Ve výběru materiálu se lze přibližně orientovat na základě jeho hustoty. Hustota předmětu nebo vzorku se určí na základě ponoru do tří kapalin o různé hustotě. Lze je rozdělit do následujících skupin:

- plavou ve vodě (hustota $< 1,0 \text{ g cm}^{-3}$) – PE, PP, PU, přírodní kaučuk (neplněný)
- plavou v nasyceném NaCl, ve vodě se ponoří (hustota $1,0\text{--}1,2 \text{ g cm}^{-3}$) – PS, PC, PMMA, PA
- plavou v nasyceném CaCl_2 , v nasyceném NaCl se ponoří (hustota $1,2\text{--}1,4 \text{ g cm}^{-3}$) – kasein- a fenolformaldehydové pryskyřice, acetát celulózy
- plavou v nasyceném CaCl_2 (hustota $> 1,4 \text{ g cm}^{-3}$) – PET, nitrát celulózy, PVC, PTFE

U menších předmětů může být test nedestruktivní, pokud jej lze ponořit do roztoku celý. V případě předmětu větších rozměrů je nutné odebrat vzorek. Komplikací při určování hustoty je obsah aditiv polymeru, jako jsou plniva, změkčovadla nebo vzduch u pěnových materiálů, které výsledky velmi ovlivňují. Výsledky zkoušky pro vzorky interiéru automobilu jsou shrnuty v Tab. 3.

Vzorek	Hustota (g.m^{-3})	Vzorek	Hustota (g.m^{-3})	Vzorek	Hustota (g.m^{-3})
1	1,2–1,5	9	1,0–1,2	16c	< 1,0
2	< 1,0	10	< 1,0	17	< 1,0
3a	< 1,0	11	< 1,0	18	1,2–1,5
3b	1,0–1,2	12	1,0–1,2	19	1,0–1,2
4a	1,0–1,2	13	1,0–1,2	20a	< 1,0
4b	1,0–1,2	14a	< 1,0	20b	< 1,0
5	1,0–1,2	14b	< 1,0	20c	1,2–1,5
6	< 1,0	15a	< 1,0	21a	> 1,5
7a	1,2–1,5	15b	1,0–1,2	21b	< 1,0
7b	< 1,0	16a	1,2–1,5	22	< 1,0
8	1,0–1,2	16b	> 1,5	23	< 1,0

Tab. 3. Hustota vzorků / Density of samples

Spalovací zkouška

Polymerní materiály jsou většinou na organické bázi a hoří (výjimkou jsou např. polysiloxany). Toho lze využít pro identifikaci materiálu, kdy se sleduje jejich chování při spalování. Zkouška se provádí vnášením vzorku v pinzetě do plamene lihového kahanu. Pinzeta musí být před testem vyžehána, aby nedošlo ke kontaminaci a chybné interpretaci při spalování. Vhodná velikost vzorku je $10 \times 5 \text{ mm}$. Spalování je doporučeno provádět v digestoři nebo na dobře větraném prostoru, protože zplodiny hoření jsou často toxické nebo karcinogenní látky. Pozorovanými charakteristikami při spalování jsou:

- obtížnost zapálení (stupnice 1–3, kde 1 = snadno se zapaluje – PS, PU, nitrocelulóza; 2 = zapálení trvá delší dobu – PE, PP, PET; 3 = nehoří, nebo se velmi obtížně zapaluje a plamen se zhasí – PVC, PA, polysiloxany)
- hoření samotného materiálu mimo plamen (charakter plamene, doba hoření)
- tvorba sazí nebo dýmu a jejich zápach (polymery s obsahem aromatického kruhu čadí – např. PS, PU, PET)

Výsledky spalovací zkoušky pro vzorky případové studie jsou shrnuty v Tab. 4. Vzorky měkčeného PVC čadí kvůli obsahu ftalátů. Podobně se chová i pryž, u které při termickém rozkladu vzniká malé procento aromatických sloučenin

Mikrodestilace

Doplňující zkouškou ke spalování je mikrodestilace, neboli tepelný rozklad materiálu. Zkouška se provádí zahříváním vzorku (rozměry cca $5 \times 5 \text{ mm}$) ve zkumavce nad plamenem lihového kahanu, dokud nedojde k jeho rozkladu. V tomto bodě lze určit, zda se jedná o termo-

Číslo vzorku	Obtížnost zapálení	Charakter hoření materiálu	Čadí
1	3	plamen se zhasí	✓
2	2	hoří pomalu a odkapává	✗
3a	3	plamen se zhasí	✓
3b	2	hoří malým plamenem a prská	✓
4a	2	hoří pomalu a odkapává	✓
4b	1	hoří rychle a intenzivně	✓
5	1	hoří rychle a intenzivně	✓
6	1	hoří rychle a intenzivně	✓
7a	3	plamen se zhasí	✓
7b	1	plamen zhasí a odkapává	bílý dým
8	2	hoří pomalu a odkapává	✗
9	1	hoří rychle a intenzivně	✗
10	2	plamen zhasí a odkapává	bílý dým
11	2	hoří pomalu a odkapává	✗
12	2	hoří a nadouvá se	✗
13	2	hoří rychle a intenzivně	✓
14a	2	hoří pomalu a odkapává	✗
14b	3	hoří malým plamenem a prská	✗
15a	3	plamen se zhasí	✓
15b	2	hoří malým plamenem a prská	✓
16a	3	plamen se zhasí	✓
16b	2	hoří malým plamenem a prská	✗
16c	2	hoří malým plamenem a prská	✗
17	1	plamen zhasí a odkapává	bílý dým
18	2	plamen se zhasí	✓
19	2	hoří malým plamenem a prská	✗
20a	3	plamen se zhasí	✓
20b	1	plamen zhasí a odkapává	bílý dým
20c	3	plamen se zhasí	✗
21a	2	hoří rychle a intenzivně	✓
21b	2	hoří pomalu a odkapává	✗
22	2	hoří pomalu a odkapává	✗
23	2	hoří rychle a intenzivně	✓

Tab. 4. Vyhodnocení spalovací zkoušky / Evaluation of combustion test

plast nebo reaktoplast. Termoplast (např. PE, PET, PVC) se při zahřívání taví, reaktoplast uhelnatí (různé pryskyřice, např. epoxidové, fenolformaldehydové nebo kaseinformaldehydové). Dále lze sledovat u změkčených polymerů obsah změkčovadel (zejména u PVC), která během mikrodestilace kondenzují na stěnách zkumavky jako žlutohnědá olejovitá kapalina. Podobné olejovité produkty vznikají i při rozkladu pryže a skládají se z nižších olefinů – štěpných produktů řetězce polyisoprenu. Typicky se chová např. i PMMA, u kterého při pyrolyze kondenzují na stěnách zkumavky čiré kapky monomeru [Osayi, 2018]. Další charakteristikou je pH plynů, které se při tepelném rozkladu uvolní. Kysele např. reagují PVC, PET, PTFE; neutrálně PE, PP, PS, PC; alkalicky PA nebo močovinoformaldehydové pryskyřice. Charakteristiky mikrodestilace vzorků ze škody Favorit jsou shrnuty v Tab. 5.

Rozpustnost v organických rozpouštědlech

K identifikaci polymeru lze využít i jeho rozpustnosti ve vybraných organických rozpouštědlech (např. ethanol, lékařský benzín, aceton, xylén, tetrachlormethan a DMFA – dimethylformamid). Polymery se rozpouští specificky podle charakteru řetězce, zejména pak jeho polarity. Některé polymery, jako PS nebo PMMA, se dobře rozpouští v acetonu a xylenu. Na druhé straně jsou různé pryskyřice, které se v běžných rozpouštědlech nerozpouští vůbec. Například pro PE a PP je typická rozpustnost pouze ve vroucím xylenu. Mezi výše zmíněnými dvěma skupinami polymerů jsou potom ty, které v daných rozpouštědlech pouze botnají. Do této skupiny lze zařadit PVC, PC nebo pryž. Zkouška rozpustnosti se provádí přelitím vzorku o rozměrech $5 \times 5 \text{ mm}$ ve zkumavce 1 cm^3 rozpouštědla. Zkumavka se uzavře zátkou, aby nedošlo k odpaření rozpouštědla, a ponechá se 1 h působit na vzorek.

Číslo vzorku	Zápach plynů	pH plynů	Poznámka
1	ostrý	kyselé	kondenzace změkčovadel
2	parafinový	neutrální	
3a	ostrý	kyselé	
3b	aromatický	kyselé	
4a	parafinový	neutrální	
4b	aromatický	neutrální	
5	ostrý	neutrální	
6	ostrý	neutrální	
7a	ostrý	kyselé	kondenzace změkčovadel
7b	nasládlý	neutrální	
8	parafinový	neutrální	
9	ostrý	neutrální	
10	nasládlý	neutrální	
11	parafinový	neutrální	
12	nasládlý	neutrální	kondenzace monomeru
13	aromatický	neutrální	
14a	parafinový	neutrální	
14b	ostrý	neutrální	
15a	ostrý	kyselé	
15b	aromatický	kyselé	
16a	ostrý	kyselé	kondenzace změkčovadel
16b	ostrý	neutrální	
16c	ostrý	neutrální	
17	ostrý	neutrální	
18	ostrý	kyselé	kondenzace změkčovadel
19	nasládlý	kyselé	
20a	ostrý	kyselé	kondenzace změkčovadel
20b	ostrý	neutrální	
20c	ostrý	kyselé	kondenzace změkčovadel
21a	spálená pryž	kyselé	kondenzace štěpných produktů
21b	parafinový	neutrální	
22	parafinový	neutrální	
23	spálená pryž	kyselé	kondenzace štěpných produktů

Tab. 5. Vyhodnocení mikrodestilace / Evaluation of the micro-distillation test

Poté se sleduje, zda se materiál rozpustil nebo naboltnal. Jelikož tato zkouška vyžaduje podle počtu zkoušených rozpouštědel (výběr cca 6) větší množství vzorku, je vhodné ji provádět na závěr identifikace jako doplňující, pokud nelze na základě předchozích zkoumání materiál určit. Rozpustnost materiálů interiéru automobilu byla sledována u vzorků, kde šlo pravděpodobně o PE/PP (rozpustný ve vroucím xylenu), PS (rozpouští se v acetonu, xylenu a DMFA) a textilní vlákna. Podle Obr. 9, kde lze sledovat hladký povrch vlákna, jde o syntetický materiál, nejspíše PET. Ten nebylo možné dokázat doplňujícím kvalitativním testem. Stejný vzhled měly i ostatní vzorky vláken. Seznam vzorků a provedených zkoušek rozpustnosti je uveden v Tab. 6.

Doplňující kvalitativní zkoušky

Některé polymery lze dokázat specifickou reakcí funkčních skupin řetězce nebo jejich komponent s analytickými činidly. Pro sérii vzorků z interiéru automobilu byly provedeny důkazy na PVC, PMMA, PU a vulkanizovaný polyisopren – pryž. Jejich popis a fotodokumentace jsou uvedeny v následujících odstavcích.

Důkaz PVC

Pro identifikaci PVC lze využít jednoduché zkoušky díky přítomnosti chloru v polymerním řetězci tzv. Beilsteinovým testem. Test se provádí spalováním materiálu na vyžíhaném měděném drátku. Pokud je ve vzorku přítomný halogen – chlor, tak dojde k zelenému zabarvení plamene (Obr. 10). Stejně však mimo PVC mohou reagovat i další materiály jako je chlorprenový kaučuk nebo polymery s obsahem retardérů hoření, ve kterých je přítomný brom. Pozitivně na Beilsteinův test reagovaly vzorky 1, 7a, 16a, 18 a 20c.

Číslo vzorku	Rozpustnost	Pravděpodobný materiál
2	rozpustný ve vroucím xylenu	PE/PP
4a	rozpustný ve vroucím xylenu	PE/PP
4b	rozpustný v acetonu, xylenu a DMFA	PS
5	rozpustný v acetonu, xylenu a DMFA	PS
6	rozpustný v acetonu, xylenu a DMFA	PS
8	rozpustný ve vroucím xylenu	PE/PP
11	rozpustný ve vroucím xylenu	PE/PP
13	rozpustný v acetonu, xylenu a DMFA	
14a	rozpustný ve vroucím xylenu	PE/PP
14b	nerozpustný v ethanolu, lékařském benzínu, acetonu, xylenu, CCl ₄ a DMFA	PET
15b	nerozpustný v ethanolu, lékařském benzínu, acetonu, xylenu, CCl ₄ a DMFA	PET
16b	nerozpustný v ethanolu, lékařském benzínu, acetonu, xylenu, CCl ₄ a DMFA	PET
16c	nerozpustný v ethanolu, lékařském benzínu, acetonu, xylenu, CCl ₄ a DMFA	PET
19	nerozpustný v ethanolu, lékařském benzínu, acetonu, xylenu, CCl ₄ a DMFA	PET
21b	rozpustný ve vroucím xylenu	PE/PP
22	rozpustný ve vroucím xylenu	PE/PP

Tab. 6. Vyhodnocení rozpustnosti vybraných vzorků / Evaluation of the solubility test



Obr. 9. Vlákno šicí nitě – vzorek 16c, 1000x zvětšeno / Fibre of sewing yarn – sample 16c, 1000x magnified



Obr. 10. Důkaz PVC – Beilsteinův test / Proof of PVC – Beilstein test

Důkaz PMMA

Monomer methylnmethakrylát reaguje s dusitanem sodným v kyselém prostředí za tvorby světle modrého zbarvení. Test se provádí zahříváním vzorku ve zkumavce nad lihovým kahanem, dokud nedojde k jeho odpaření a kondenzaci kapek monomeru na stěnách zkumavky. Ke kondenzátu se přidá koncentrovaná HNO_3 a pár kapek 5% NaNO_2 , dokud nedojde k modrému zbarvení roztoku (Obr. 11). Testem s dusitanem sodným byl identifikován vzorek 12 (krycí sklo přístrojové desky) jako PMMA.

Důkaz PU

Zplodiny po termickém rozkladu polyuretanu reagují s *p-N, N*-dimethylaminobenzaldehydem v kyselém prostředí za tvorby žlutého zbarvení. Při důkazu se nejdříve provede pyrolýza vzorku ve zkumavce. Do plynů ve zkumavce se vloží proužek filtračního papírku smočeného dvěma kapkami 15% roztoku činidla v methanolu a dvěma kapkami ledové kyseliny octové. Pokud se jedná o polyuretan, tak se papírek zbarví dožluta. Pozitivní reakci poskytly vzorky 7b, 10, 17 a 20b (Obr. 12).

Důkaz pryže

Identifikaci pryže (vulkanizovaného polyisoprenu) lze provést nepřímo jako důkaz na přítomnost síry. Síra při vulkanizaci vytváří polysulfidické můstky mezi řetězci polyisoprenu, čímž vznikne prostorová síť a materiál si zachovává elasticitu. Důkaz síry se provádí reakcí s octanem olovnatým za tvorby šedohnědého zbarvení vznikem PbS . Po přidání zředěného peroxidu vodíku zbarvení zmizí. Stejnou reakci dávají všechny materiály s obsahem síry, jako např. polysulfidový kaučuk. U vzorku je opět

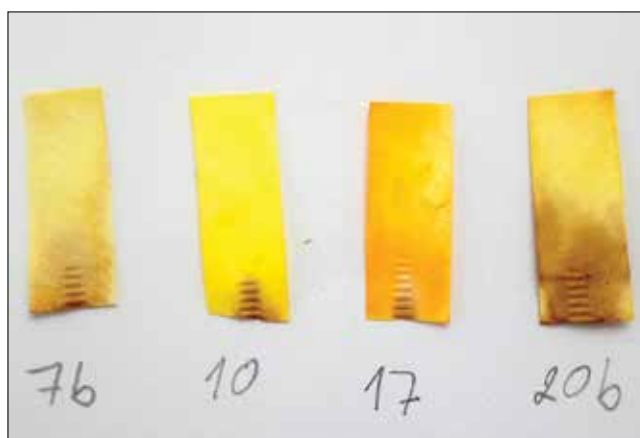
nutné provést jeho pyrolýzu ve zkumavce. Do vzniklých zplodin se vloží proužek filtračního papíru smočeného kapkou 25% octanu olovnatého. V přítomnosti síry se papírek zbarví do šedohnědého odstínu (Obr. 13), po následném přikápnutí 10% H_2O_2 se papírek odbarví (Obr. 14). Přítomnost síry byla prokázána u vzorků 21a a 23.

FTIR ANALÝZA VZORKŮ

Pro ověření správnosti identifikace byla doplněna analýza vybraných vzorků metodou infračervené spektroskopie (dále FTIR) v laboratoři Polymer Institute Brno, odštěpného závodu Unipetrol RPA, s. r. o. Vzorky, které vykazovaly při identifikaci stejný charakter, byly sjednoceny do skupin a z nich bylo vybráno po jednom vzorku na FTIR analýzu. Druhy identifikovaných polymerů a k nim přiřazené vzorky jsou shrnuty v Tab. 7. Vzorky, které byly analyzovány, jsou vyznačeny tučně. Jelikož ve skupině PET se chovaly vzorky mírně odlišně, byly z této skupiny analyzovány vzorky dva. Na Obr. 15 a 16 jsou uvedeny příklady spekter pro vzorky 10 – PU a 19 – PET. Při srovnání spekter FTIR analýzy s výsledky identifikace pomocí jednoduchých zkoušek bylo zjištěno, že s malými odchylkami byly správně určeny všechny materiály. Problém však nastává u kombinovaných polymerů (vzorek 5 – PS a polyfenylenoxid), kde nelze přesně identifikovat komponenty materiálů. U vzorku 20c byla potvrzena přítomnost změkčovadel – ftalátů, které byly pozorovány při mikrodestilaci vzorku jako olejovitý kondenzát na stěnách zkumavky. U vzorku 23 – pryže, nebylo kvůli vysokému obsahu sazí jako plniva možné pomocí FTIR identifikovat polymerní řetězec.



Obr. 11. Důkaz PMMA – reakce s dusitanem sodným / Proof of PMMA – reaction with sodium nitrite



Obr. 12. Důkaz PU – reakce s *p-N,N*-dimethylaminobenzaldehydem / Proof of PU – reaction with *para*-Dimethylaminobenzaldehyde



Obr. 13. Důkaz přítomnosti síry v pryži – ztmavnutí octanu olovnatého / Proof for the presence of sulphur in rubber – darkening of lead (II) acetate



Obr. 14. Doplnující důkaz přítomnosti síry v pryži – odbarvení působením H_2O_2 / Supplementary proof for the presence of sulphur in rubber – decolouration through H_2O_2

Identifikovaný materiál	Vzorek	Výsledek FTIR analýzy
PE/PP	2, 4a, 8, 11, 14a, 21b, 22	PP + PE
PS	4b, 5, 6, 9, 13	PS + polyfenylenoxid
PVC	1, 3a, 7a, 15a, 16a, 18, 20a, 20c	PVC měkčené ftaláty
PET	3b, 14b, 15b, 16b, 16c, 19	PET/PET
PU	10, 17, 20b	PU
PMMA	12	PMMA
pryž	7b, 21a, 23	vlivem překryvu nadbytkem plniva (sazí) nelze určit

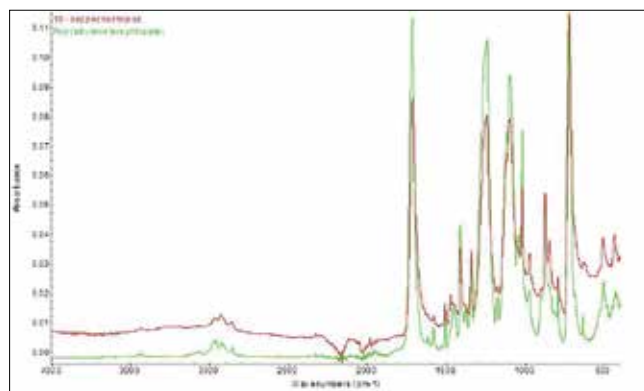
Tab. 7. Identifikace materiálů pomocí FTIR spektroskopie / Identification of materials by means of FTIR spectroscopy

ZÁVĚR

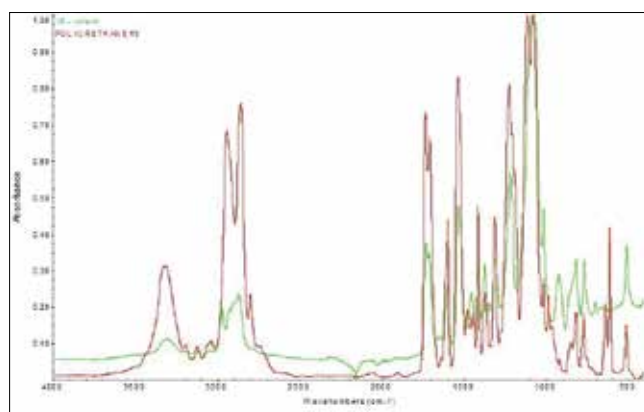
Polymery jsou velkou skupinou novodobých materiálů, jejichž počet neustále roste i v muzejních sbírkách. Pro konzervátorskou-restaurátorskou práci je nutné určit jejich druh, aby bylo možné vybírat vhodné metody čištění (zejm. použití vhodných roztoků a rozpouštědel) nebo lepidla pro konsolidaci, ale také přístup k materiálům z hlediska preventivní konzervace. Pro mnohé soukromníky a muzea je analýza materiálů pomocí instrumentální analýzy (infračervená nebo Ramanova spektroskopie) finančně náročná, proto lze v některých případech využít jednoduchých fyzikálně-chemických zkoušek. Materiál lze určit již na základě charakteristického vzhledu a použití nebo podle uvedených symbolů a označení z výroby. Pokud však nejsme schopni na základě vizuálního průzkumu rozhodnout, o jaký polymer se jedná, je nutné přistoupit k identifikaci za pomoci jednoduchých zkoušek. Ty však již vyžadují odběr vzorku materiálu a jeho destrukci (spalovací, mikrodestilační nebo důkazové zkoušky). Postup identifikace by měl být od co nejméně invazivních testů (vizuální průzkum, hustota) až po destrukční (spalování, zkoušky rozpustnosti). Při odběru je nutné dbát etických zásad pro práci konzervátora-restaurátora, aby byl odebraný materiál co nejmenší a na neviditelném místě předmětu. Pro každou zkoušku je zapotřebí vzorek o velikosti cca 5 x 5 mm. Test na rozpustnost polymeru vyžaduje největší množství vzorku (podle počtu použitých rozpouštědel), proto je vhodné jej provádět až nakonec, kdy na základě ostatních zkoušek nelze polymer stále určit. Největší problém identifikace je složení samotného materiálu, který neobsahuje pouze polymerní řetězec, ale řadu dalších aditiv, jako jsou plastifikátory, retardéry hoření, aktivátory polymerace, plniva, pigmenty a další. Často se místo jednoduchého polymeru používají kopolymery, které vznikají kombinací dvou a více monomerních jednotek.

Identifikace polymerů pomocí jednoduchých testů byla odzkoušena na modelovém předmětu – interiéru automobilu Škoda Favorit 136L vyrobeného v roce 1990. Z vozu byly odebrány vzorky součásti palubní desky, ovladačů, volantu, výplně dveří, čalounění sedačky, koberce a bezpečnostního pásu. Mnohé vzorky sestávaly z více materiálů, čímž narostl počet vzorků z 23 na 33. Na základě zkoušek součásti identifikovány následovně:

- Koženkové potahy (palubní deska, stínítko, výplně dveří, stropu a součást potahu sedačky) – textilní podklad z PET potažený PVC
- Volant – PU
- Koberce – PE/PP podklad a vlákna z PET
- Výplňový materiál čalounění – PU
- Krycí sklo přístrojové desky – PMMA
- Ovladače a tlačítka na palubní desce – PS
- Kryty interiéru, kliky stahování oken a součásti palubní desky – PE/PP
- Těsnění – pryž, PE/PP
- Bezpečnostní pás – PET



Obr. 15. FTIR spektrum tkaniny bezpečnostního pásu vyrobeného z PET / FTIR spectrum of the garment of the safety-belt made from PET



Obr. 16. FTIR spektrum PVC fólie / FTIR spectrum of PVC plastic film

Všechny vzorky jsou shrnuty v Tab. 1. Celkově bylo určeno 7 druhů polymerů, jejichž složení bylo potvrzeno u vybraných vzorků pomocí infračervené spektroskopie. Po srovnání výsledků bylo zjištěno, že všechny materiály byly identifikovány správně. Docházelo však k menším odchylkám vlivem příměsí v některých materiálech (např. PS obsahoval polyfenylenoxid, PP byl kombinován s PE v houževnatém heterofázovém kopolymere propylenu s ethylenem). U PVC byla dokázána přítomnost ftalátů jako změkčovadla. V případě vzorků z pryže nebylo možné kvůli překryvu vysokým obsahem plniva pomocí FTIR určit polymerní součást a tedy i druh použitého kaučuku (přírodní, syntetický, kopolymer butadien-styrenový kaučuk). Závěrem lze shrnout, že identifikace plastů pomocí jednoduchých fyzikálně-chemických zkoušek vyžaduje sice více času, určitou praxi a znalosti, ale pro základní materiály je spolehlivá.

Práce vznikla v rámci institucionální podpory dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Technického muzea v Brně, IP DKRVO 2019.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PE – polyethylen
 PP – polypropylen
 PS – polystyren
 PU – polyuretan
 PET – polyethylentereftalát
 PVC – polyvinylchlorid
 PMMA – polymethylmethakrylát
 PA – polyamid
 PTFE – polytetrafluorethylen
 DMFA – dimethylformamid
 FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

LITERATURA

- RAPOUCH, K.: *Jednoduché metody identifikace polymerů v muzejní praxi* [online] dostupné z: <https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Polymery.pdf>. Citováno: 2. 5. 2019.
- SHASHOUA, Y.: *Conservation of plastics*. Burlington: Elsevier, ISBN 978-0-7506-6495-0, 2008.
- LAVÉDRINE, B. FOURNIER, A. – GRAHAM, M.: *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*, Brusel: Comité des travaux historiques et scientifiques, ISBN 978-2-7355-0770-2, 2012.
- RAPOUCH, K. – POSPÍŠIL, L. – VRÁTNÍČKOVÁ, Z.: Průzkum a možnosti konzervace pryže na plynových maskách. In: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů* (VAVROVÁ, P. RAPOUCH, K. eds.). Brno: Technické muzeum v Brně, 2018, s. 42-51. ISBN 978-80-87896-55-6.
- STRÁNSKÝ, Z. a kol.: *Analýza organických sloučenin*, Olomouc: Rektorát Univerzity Palackého v Olomouci, 1981.
- BRAUN, D.: *Simple methods for identification of plastics*. Mnichov: Hanser Publishers, ISBN 978-1-56990-542-5, 2013.
- RÉMILLARD, F.: *Identification of plastics and elastomers – miniaturized tests*. Québec: Centre de conservation du Québec, 2007.
- VERLEYE, G. A. L. – ROEGES N. P. G – DE MOOR, M. O.: *Easy identification of plastics and rubbers*. Shawbury: Smithers Rapra Technology, ISBN 978-1859572689, 2001.
- ROFF, W. J. – SCOTT, J. R.: *Fibres, Films, Plastics and Rubbers: A handbook of Common Polymers*. London: Butterworths, ISBN 0-408-15960 X, 1971.
- CEDRYCH, R. M.: *Škoda Favorit, Forman, Pick-Up – úplný popis vozů od počátku do ukončení výroby*. Praha: Grada Publishing, ISBN 80-7169-196-8, 1995.
- OSAYI, J. I. DARAMOLA – M. O. OSIFO, P – VAN DER WALT I. J – OGBEIDE, E.: *Evaluation of pyrolytic oil from used tires and natural rubber (Hevea brasiliensis)* [online] dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/323593141_Evaluation_of_pyrolytic_oil_from_used_tires_and_natural_rubber_Hevea_brasiliensis/download. Citováno: 6. 5. 2019.