FORUM / 2021 / ROČ. XI / Č. 1

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2021 / Vol. XI / No. 1
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. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces 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, 2021
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

IDENTIFIKACE MATERIÁLU SBÍRKOVÝCH PŘEDMĚTŮ ZE SYNTETICKÝCH POLYMERŮ

Ivana Kopecká

Národní technické muzeum

Ing. Ivana Kopecká po skončení studia na VŠCHT absolvovala ještě několik postgraduálních kurzů. Celou svou profesní kariéru se věnuje chemii restaurování památek a uměleckých děl. Pracovala v technologické laboratoři StRA, v Národním památkovém ústavu a od roku 2008 v Národním technickém muzeu. Věnuje se materiálové analýze a preventivní konzervaci. (ivana.kopecka@ntm.cz)

Článek uvádí různá hlediska, která mohou přispět k identifikaci materiálu sbírkových předmětů vytvořených ze syntetických polymerů. Upozorňuje na nevýhody a nedokonalosti metod, které se dříve k identifikaci polymerů používaly či doporučovaly. Uvádí vhodné aktuální metody instrumentální analýzy včetně příkladů. Příspěvek doplňuje chronologická tabulka zavádění konkrétních polymerů do výroby a tabulka jejich současných i historických komerčních názvů.
Klíčová slova: syntetické polymery, identifikace, FTIR spektrometrie, Ramanova spektrometrie

MATERIAL IDENTIFICATION OF COLLECTION OBJECTS MADE OF SYNTHETIC POLYMERS

The paper presents various criteria that can contribute to the identification of the material of collection items made of synthetic polymers. It draws attention to the disadvantages and imperfections of methods that have previously been used or recommended for the identification of polymers. Lists suitable current methods of instrumental analysis, including examples. The paper is supplemented by a chronological table of the introduction of specific polymers into production and a table of their current and historical trade names.
Keywords: synthetic polymers, identification, FTIR and Raman spectroscopy

Na konci 19. století a v první polovině 20. století v souvislosti s rozvojem chemie jako vědy a s rozvojem průmyslové výroby se na trhu objevily první polymerní materiály. Ty nejstarší byly vyráběny jako levná náhražka vyhledávaných ušlechtilých přírodních materiálů (například celuloid namísto slonoviny nebo želvoviny a první umělá vlákna jako náhražka hedvábí…). Ve srovnání s klasickými materiály nabídly nové a nevídané možnosti jak zpracování, tak užitných vlastností výrobků. Vzápětí pak (a natrvalo) zaujaly významné místo v oblasti moderního designu. Polymery sloužily hlavně pro výrobu širokého spektra relativně levných předmětů spotřebního průmyslu k vybavení domácnosti (nádobí, kuchyňské potřeby, dětské hračky…) Ačkoli tehdy od nich dlouhodobou životnost nikdo neočekával, dnes usilujeme o jejich konzervaci.

V muzeu se můžeme setkat s polymery jako s pomocnými materiály (například ve funkci konsolidantů, laků, ochranných fólií, hydrofobizačních prostředků nebo obalových materiálů), ale také s exponáty vyrobenými ze syntetických polymerů. Přibližně od 50. let minulého století jsou syntetické materiály součástí řady sbírek, ať se jedná o sbírky umělecké (obrazy, plastiky), uměleckoprůmyslové (design, textil) nebo technické (součásti strojů a přístrojů). Zatímco o složení i původu pomocných materiálů máme obvykle jasno, o exponátech ze syntetických materiálů máme někdy jen kusé a nedostatečné informace, včetně informací o jejich materiálovém složení. Lze namítnout, že takové informace nemáme ani o řadě dalších exponátů a nic se neděje, avšak existuje minimálně několik důvodů proto, abychom právě u předmětů ze syntetických polymerů jejich složení znali:

- Syntetické polymery ve srovnání s minerálními materiály degradují velmi rychle a nejrychleji degradují právě ty z pohledu sběratele nejcennější – ty nejstarší, vyrobené bez přídavků antioxidantů, stabilizátorů a dalších látek, které by jejich životnost mohly prodloužit.
- Má-li být sbírkový předmět ze syntetických polymerů konzervován, restaurován a uložen nebo vystavován tak, aby nedocházelo k jeho nevratnému poškození, respektive, aby degradoval co nejpomaleji, podmínky uložení či expozice by měly reflektovat informace o materiálovém složení, o způsobu zpracování (o produkční historii předmětu), o degradačních procesech typických pro daný materiál i o faktorech, které jeho degradaci mohou ovlivnit.
- Je důležité znát rizika a způsob degradace i eventuální produkty degradace konkrétního polymeru, které mohou působit autodegradačně (prodegradačně; tzn., že mohou urychlovat degradaci samotného materiálu, jehož jsou produktem), anebo mohou působit degradačně na své okolí.
- Až na základě znalosti konkrétního materiálu lze zodpovědně vybrat, anebo vyloučit určitý způsob jeho konzervace (čištění, lepení, konsolidace).

- Na základě znalosti materiálového složení je také možné reálně posoudit životnost předmětu, případně včas plánovat konzervaci nebo zhotovení kopie (týká se především nitrocelulózy, acetátů celulózy a některých polyuretanových pěn).

I když se toto pojednání omezí jen na základní typy polymerů vyráběných cca do 80. let minulého století, neboť do této skupiny spadá většina ze současných exponátů, je třeba si uvědomit, že většina z nich může existovat v různých modifikacích (s různými aditivy, plněné různými plnivy, zesílené vlákny…) Ve skutečnosti se tedy jedná o širokou škálu materiálů.

V souvislosti s degradací a ochranou sbírkových předmětů již v polovině minulého století řešili kurátoři a správci muzejních sbírek otázku identifikace polymerních materiálů. V té době byly exaktní metody analýzy tohoto typu pro kulturní instituce jak fyzicky, tak ekonomicky prakticky nedostupné. Byly tedy hledány a doporučovány jednoduché metody identifikace syntetických polymerů, které v některých případech účel splnily, i když za cenu odběru nezanedbatelného množství materiálu a vždy se značnou měrou nespolehlivosti. Od té doby se situace zásadně změnila. Exaktní fyzikálně chemické analytické metody prošly velkým vývojem a v současné době jsou široce dostupné (cena FTIR analýzy tohoto typu se pohybuje řádově ve stovkách korun). Považuji za nutné na tuto skutečnost upozornit, neboť dávno překonané historické metody identifikace syntetických polymerů jsou v muzejní literatuře stále doporučovány. Tento příspěvek je tedy jakousi polemikou se snahou komentovat některé historické přístupy a odůvodnit jejich nespolehlivost (podloženě) a naopak upozornit na exaktní metody analýzy i některá úskalí při přípravě vzorku.

KLASIFIKACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Nejobecnější používané souhrnné názvy jsou: polymery a polymerní nebo makromolekulární látky (tedy látky, jejichž molekuly jsou obrovské, nebo složené z mnoha částí). Pojmenování „umělé hmoty“ a „plastické hmoty“ jsou sice obecně vžitá, ale jsou nesprávná a vágní. Ještě častěji jsou nesprávně používané názvy pro kaučuky. **Kaučuk** je elastomer, polymerní materiál přírodního nebo syntetického původu. **Latex** je surový kaučuk (obsahuje koloidní částice kaučuku); vulkanizací se kaučuk stává **pryží**. Termín „guma“ má své místo pouze v oblasti polysacharidů (například arabská guma), ale jako označení syntetických kaučuků a pryží v odborném jazyce neexistuje!

K třídění polymerních materiálů [Ducháček, 2006; Prokopová, 2007] můžeme přistupovat z různých hledisek. Polymery lze dělit na základě různých kritérií:

a. Podle původu:
- **Přírodní** – polysacharidy, škroby, šelak, celulóza, zesíťované terpenické pryskyřice…
- **Syntetické** – v přírodě nevyskytují a lze je vyrobit pouze chemickou cestou.

b. Podle chování při tepelném namáhání lze rozlišovat:
- **Termoplasty** – zvýšením teploty je lze ze stavu pevného převést do stavu plastického a tato změna je vratná.
- **Reaktoplasty** (starší název byl termosety) – zvýšením teploty je lze převést do plastického stavu, ale tato změna je spojena s chemickou reakcí a není vratná.
- **Elastomery** – za normálních podmínek si udržují elasticitu.

V současné době již existují i polymery, jejichž zařazení by podle některých výše zmíněných kritérií bylo obtížné, avšak tato stať se věnuje polymerům historickým, které jsou dnes součástí muzejních sbírek, a pro ně uvedené dělení postačí.

PROCES IDENTIFIKACE POLYMERU

Při identifikaci materiálu sbírkového předmětu ze syntetických polymerů je nutné mít na paměti, že polymerní materiály obsahují řadu přísad [Shashoua, 2008; Ducháček, 2006; Prokopová, 2007; Martuscelli, 2010]. Přísady mohou v některých případech tvořit více než polovinu hmoty výrobku (například kaučuk představuje méně než 40 % hmoty pneumatiky, ostatní jsou přísady). Některé přísady jako plastifikační činidla, maziva, separační činidla a tepelné stabilizátory upravují fyzikální vlastnosti polymeru při výrobě. Jiné upravují fyzikální vlastnosti hotových výrobků. Jedná se o síťovací nebo vulkanizační činidla, tvrdidla, aktivátory nebo urychlovače síťování a vytvrzování, plniva (většinou tuhé látky – prášky či vlákna), změkčovadla, nadouvadla pro výrobu pěnových a lehčených hmot, pigmenty, retardéry hoření, antistatické prostředky a antidegradanty. Antidegradanty jsou přísady, které polymerní výrobky dlouhodobě chrání před vlivy okolního prostředí (například antioxidanty, světelné stabilizátory proti působení UV záření a antiozonanty pro pryže).

V jednom předmětu můžeme nalézt i kombinaci více syntetických materiálů. Časové období, po které byly nebo jsou vyráběny jednotlivé typy polymerních materiálů, může být velmi široké. Naopak některé polymery byly vyráběny jen po krátkou dobu, než byly nahrazeny novějším, levnějším… zkrátka lepším materiálem, a nebylo jich tedy vyrobeno mnoho.

V počátečním období měly polymery imitovat předměty z ušlechtilých materiálů, což se často velmi dařilo, takže identifikovat syntetický materiál sbírkových předmětů pouze na základě vzhledu lze jen málokdy. Při pokusu o identifikaci materiálu bychom měli vždy vycházet ze všech dostupných pramenů a informací. V první řadě z těch, které je možné získat bez odběru vzorku.

Design předmětu, jeho viditelná označení, ochranné známky či dohledatelné historické informace mohou být prvním vodítkem pro identifikaci materiálu.

- **Styl a design předmětu** [Martuscelli, 2010; Latterman, 2015; Nudell, 2019; Kaner – Ioras – Ratnasingam, 2017; Wiliams, 1996] – umožňuje přibližné datování a v některých případech i vyloučení materiálů, které v dané době ještě neexistovaly a použity být tedy nemohly.
- **Ochranné známky a názvy** [Shashoua, 2008; Ducháček, 2006; Martuscelli, 2010; Bridson, 1999], **patentové údaje, ceníky, propagační a reklamní materiály.** V Tab. 3 jsou uvedeny historické komerční názvy polymerů, s nimiž se ve sbírkách nejčastěji setkáváme. (Recyklační symboly pro jednotlivé polymery lze nalézt běžně na internetu. Používají se však až od roku 1997 a na starších výrobcích z polymerů je nenalezneme.)
- Při identifikaci polymeru může být vodítkem **datace výrobku**, je-li nám známa (zdrojem informací mohou být například faktury nebo staré ceníky). Je možné ji porovnat se známými daty **počátků průmyslové výroby konkrétních polymerů** [Ducháček, 2006; Martuscelli, 2010]. Počátky průmyslové výroby a datum, ke kterému byl polymer objeven, nebo laboratorně syntetizován se mohou nesmírně lišit. (Například PVC byl připraven laboratorně již v roce 1835 (H. V. Regnaut), ale průmyslové využití našel až po roce 1925; nitrát celulózy (střelná bavlna) byl objeven již v roce 1846, ale až v roce 1868 se z něj začaly dělat kulečníkové koule a brýlové obruby, první americká továrna na výrobky CN plastů se datuje do roku 1873 (New Jersey); CN vlákna však byla vyráběna až po roce 1885; polytetrafluorethylen byl syntetizován již v roce 1938 (R. I. Plunkett), ale jeho průmyslová výroba pod značkou Teflon začíná až v roce 1944; polyethylentereftalát byl sice laboratorně připraven již v roce 1941, ale výroba prvních PET lahví se datuje k roku 1973; ačkoli uhlíková vlákna byla syntetizována již v roce 1957, vyrábí se až od roku 1975…) Počátky průmyslové výroby konkrétních polymerů, uvádí Tab. 1 a 2.

Vzhled polymeru

- **Transparentnost** – Pro některé polymery existují omezení, ale řada z nich může být plně transparentní: akrylové polymery a kopolymery (nejrozšířenější je polymetylmetakrylát), polykarbonáty, deriváty celulózy (nitrocelulóza, acetát, butyrát a propionát celulózy, etylcelulóza…), polyvinylacetát, acetaly, alkydové i epoxidové pryskyřice, polystyren, polyestery (z nich například polyetylentereftalát). Transparentní, ale mírně zakalené, jsou polyetylénové a polypropylénové fólie.
- **Typický charakter povrchu** – lesk, povrchové nerovnoměrnosti (například tzv. pomerančová kůra, charakteristická pro aminoplasty (močovinoformaldehydové a melaminformaldehydové pryskyřice, mikrotrhlinky na povrchu, charakteristické pro akryláty).

- **Tvar předmětu a známky produkční historie** (výrobní metody) – k rozlišení některých polymerů v průmyslových výrobcích mohou přispět stopy technologie zpracování, které jsou pro daný polymer charakteristické (například pro polymery, zpracované vstřikováním to mohou být přestřiky, přetoky, otřepy; neúplné výstřiky, propadliny, zvlnění, vrstvení a delaminace, stopy po vyhazovačích, stopy po toku taveniny, studené tokové linie, estetické vady v místě studeného spoje…). Tímto způsobem lze zpracovávat termoplasty – PE, PPE, PC, PS, PA, ABS, PVC, PBT (polybutylentereftalát), PMMA, SAN (styren/akrylonitril), POM (polyoxymetylen nebo polyacetal) a další. Detaily typických znaků produkční historie lze nalézt na internetu [Neuhäusel, 2010].
- **Typické projevy degradace**

Změny barvy jsou, jako většina degradačních projevů polymerů, nevratné [Shashoua, 2008; Doležel, 1991; Martuscelli, 2010; Lavédrine, 2012]. Většina světlých a transparentních polymerů v důsledku vystavení světlu a UV záření žloutne a posléze hnědne. To platí i pro nitrocelulózu (CN). Degradace a tmavnutí CN však pokračuje dál i ve tmě. CN v interiéru vydrží cca 30 let, potom se nenávratně rozpadá. Pestré barvy polymerů naopak na světle blednou. Tento proces je většinou spojen s tzv. křídováním – s poškozením tenké povrchové vrstvy, která rozptyluje odražené světlo. Na povrchu PVC se tvoří nejdříve tmavší skvrny, které se postupně slévají. (U měkčeného PVC probíhá tento proces rychleji, zejména je-li v kontaktu s plasty, schopnými vázat na sebe změkčovadla.) Lesklé povrchy časem „slepnou", šednou a bělají – příkladem mohou být močovino-formaldehydehydové pryskyřice a jimi laminované povrchy (například tzv. Umakart).

Typický zápach unikajících produktů degradace (například ostrý zápach typický pro nitrocelulózu nebo octový pach typický pro acetáty celulózy).

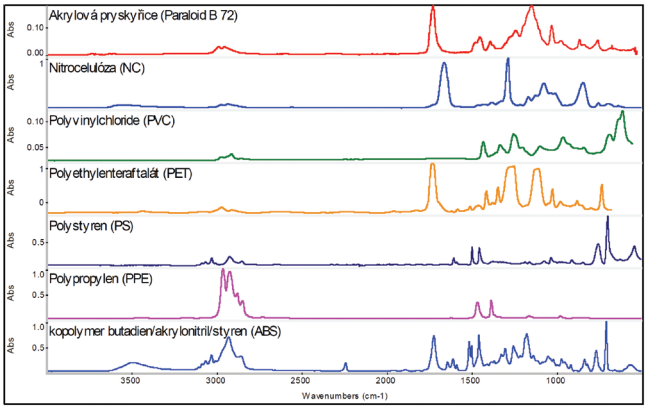
Naopak příkladem extrémně stálého polymeru je Teflon (PTFE), který nejeví žádné známky stárnutí ani po 25 letech expozice.

Analýza s použitím fyzikálních a chemických analytických metod

Pro přesnou identifikaci je třeba přistoupit k **chemické analýze** [Shashoua, 2008; Learner, 2004; Martuscelli, 2010; Lavédrine, 2012]. Fyzikální a chemické analytické metody jsou voleny v případě, kdy nepřímé neinvazivní způsoby identifikace nedaly dostatečně přesnou odpověď. Protože málokterá z chemických analýz, které zde přicházejí v úvahu, je zcela neinvazivní (většinou se předpokládá odběr alespoň malého vzorku), před analýzou je třeba zvážit i význam získané informace o složení materiálu, hodnotu sbírkového předmětu a způsob jakým bude s předmětem dále nakládáno.

Studium materiálu sbírkového předmětu by nemělo přispívat k jeho poškození. Je tedy žádoucí, aby byl odběr na analýzu co nejmenší. Také proto není možné používat historické postupy identifikace polymerů (zkoušky rozpustnosti, změny při zahřívání, hoření apod.). Některé z těchto metod jsou navíc značně subjektivní a zatížené velkou chybou [Braun, 1982]. Proto jsou používány moderní analytické metody, které jsou buď neinvazivní (pokud to umožní velikost zkoumaného předmětu), nebo vyžadují jen velmi malé množství odebraného materiálu. Je třeba podotknout, že i tyto analýzy obvykle dávají jen rámcovou informaci o složení materiálu – například se jedná o „akrylový kopolymer". Informace na této úrovni je však pro pracovníky muzeí a galerií v 99% naprosto dostačující. Kromě původního polymeru a řady aditiv, obsahuje „starý" polymer i řadu degradačních produktů, které vznikly za dobu jeho existence. Vyčerpávající analýza, pokud by vůbec byla možná, by byla časově i ekonomicky velmi náročná (pohybovala by se de facto na úrovni průmyslové špionáže) a předpokládala by i větší odběr vzorku, neboť by se jednalo o odběry pro více analytických stanovení).

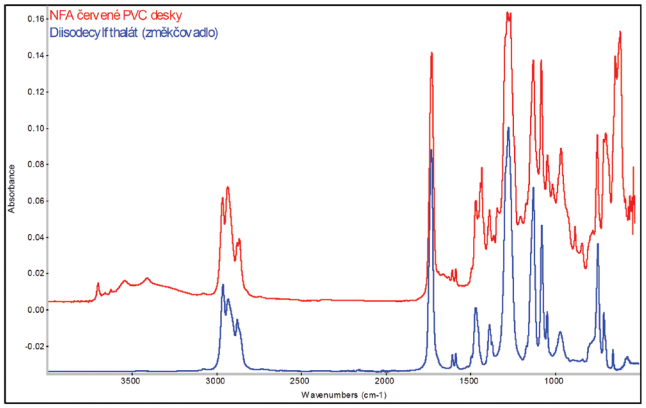
- **Metody molekulární spektroskopie FTIR a Ramanova spektrometrie** [Shashoua, 2008; Learner, 2004; Martuscelli, 2010; Lavédrine, 2012; Kopecká – Svobodová, 2019] jsou v dnešní době relativně dostupné a jsou schopné podat nejobecnější informace o složení prakticky všech syntetických polymerů. Nejvhodnější technikou FTIR analýzy pro většinu možných vzorků z této oblasti je technika ATR (nebo mikroATR), která pracuje s velmi malým pevným vzorkem (cca 5 x 5 µm). Vůči vzorku je tato metoda nedestruktivní a umožňuje i neinvazivní analýzu – bez odběru vzorku, pokud to dovolí rozměry zkoumaného předmětu. Výhodou této metody je i skutečnost, že pro širokou škálu syntetických polymerů existuje řada komerčně dostupných komparačních databází i některé volně přístupné databáze spekter. Jak bylo výše uvedeno, většina výrobků ze syntetických polymerů obsahuje další přísady, z nichž zejména změkčovadla, plniva a pigmenty mohou mít ve spektru významnou odezvu. Při interpretaci spekter je tedy třeba určité zkušenosti (vědět zda mohl být polymer měkčený, jaká jsou/byla nejběžnější změkčovadla, čím může být plněný atd.).

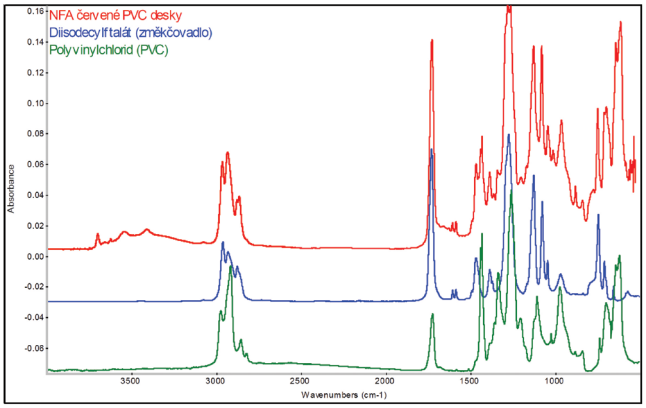


Obr. 1 FTIR spektra běžných polymerů / FTIR spectra of common polymers

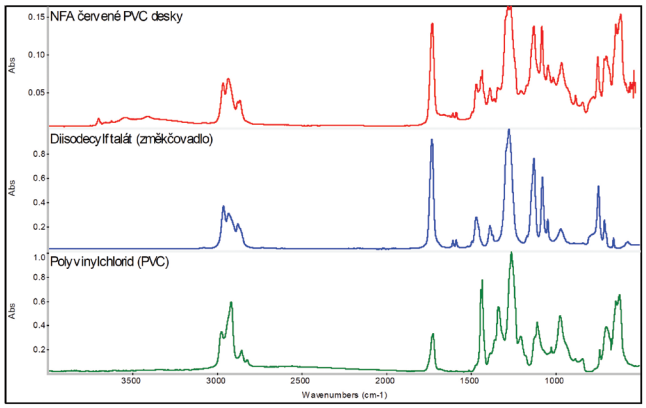
Někdy je nutné vzorek před analýzou upravit tak, aby přítomné přísady interpretaci spekter zbytečně nekomplikovaly. Například změkčovadla mají tendenci migrovat k povrchu výrobku, dokonce mohou na povrchu vytvořit více či méně viditelný povlak. Mohlo by se tak stát, že analytickou technikou FTIR ATR bude na neupraveném vzorku analyzováno pouze změkčovadlo – viz Obr. 2. V takových případech je nutné analyzované místo či odebraný vzorek před analýzou důkladně očistit nepolárním rozpouštědlem (například benzín, toluen, xylen). Při analýze fotonegativů a filmových nebo zvukových nosičů bychom mohli logicky předpokládat, že želatinová vrstva nesoucí záznam se nalézá jen na jedné straně nosiče. Většinou však vrstva želatiny pokrývá obě strany pásu nebo negativu. (Želatina má jinou schopnost sorpce vody než filmová podložka, ať už se jedná o nitrocelulózu nebo acetáty celulózy, a pokud by byla aplikovaná jen na jedné straně pásu, při drobných změnách vlhkosti by se pás či negativ deformoval.) Před analýzou je tedy třeba malou plošku (například na okraji vodicího pásu filmu) opatrně seříznout. Pokud se jedná o kompozitní materiály (například koženky nebo laminát, které kromě polymeru obsahují i vrstvy textilu nebo skleněných vláken), analýza by měla cílit skutečně jen na polymerní složku; podobně při analýze materiálu z několika vrstev (může se jednat o nátěry či fólie na povrchu) je třeba analyzovat každou vrstvu samostatně.

- **Použití Ramanovy spektroskopie** k identifikaci plastů je rovněž možné (viz Obr. 3) [Scepi, 2014]. Ve srovnání s metodou FTIR spektroskopie má však Ramanova spektroskopie řadu omezení. Podmínkou pro vznik Ramanova spektra je polarizovatelnost molekuly. Ramanovou spektroskopií například lze rozlišit polymery chemicky identické, avšak s rozdílnou mírou krystalinity (s rozdílným podílem krystalických oblastí); velmi obtížně lze změřit Ramanova spektra polymerů s vyšším obsahem organických látek (například změkčovadel), která způsobují vysokou fluorescenci.
- **Pro potvrzení přítomnosti nitrocelulózy existuje spolehlivá kapková reakce**, kterou lze doporučit [Rémillard, 2007]. Kapková reakce 0,5% roztokem difenylaminu v koncentrované kyselině sírové za přítomnosti nitroskupiny vyvolá sytě modré zabarvení. Tento test se běžně používá k identifikaci nitrocelulózových negativů nebo pásů zvukových nosičů. Využívá se i proto, že z těchto materiálů obvykle lze odebrat malý vzorek (malý kousek na kraji vodicího pásu), aniž by se poškodil samotný film a záznam na něm.

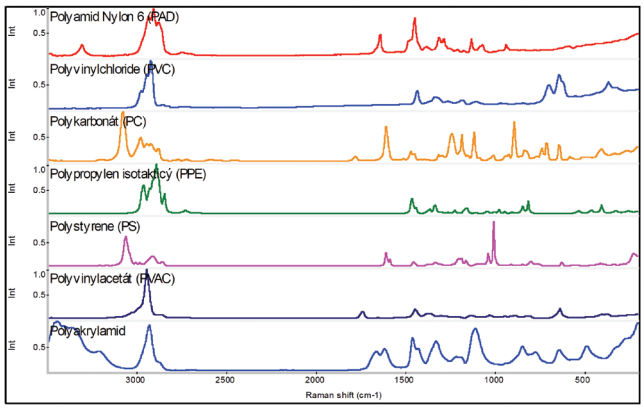




Obr. 2a, b FTIR spectrum měkčeného PVC (desky) spolu se spektry standardů / FTIR spectrum of plasticized PVC and spectra of standards



Obr. 3 Ramanova spektra běžných polymerů / Raman spectra of common polymers



Obr. 4 Ramanova spektra některých běžných polymerů / Raman spectra of some common polymers

- **Pryže (vulkanizované kaučuky)** tvoří pravděpodobně mezi syntetickými polymery ve sbírkách minoritní skupinu. K jejich základní identifikaci se používá opět FTIR spektrometrie, technika ATR, anebo dražší metoda – pyrolýzní plynová chromatografie kombinovaná s hmotovým spektrometrem (pyGC/MS). V tomto případě je vhodné spolupracovat se specializovanými pracovišti, která mají příslušné vybavení i zkušenosti konkrétně s analýzou kaučuků a pryží.

Orientační testy

[Shashoua, 2008; Doležel, 1991; Brown, 1982; Martuscelli, 2010; Rémillard, 2007, Rapouch, 2018]

Ve starších literárních pramenech je popisována řada testů na základě porovnání efektů, které jsou sice logicky podmíněné chemickým složením polymeru, jejichž vyhodnocení je však velmi subjektivní. Některým z nich lze přisoudit pouze orientační význam, a to při klasifikaci jen některých polymerů. S rozšířením chemických a fyzikálních analytických metod, které jsou dnes již fyzicky i finančně běžně dostupné, orientační testy, až na malé výjimky, prakticky ztratily význam, neboť informace, které přinášejí, jsou nepřesné a téměř vždy jsou spojeny s destruktivním zásahem do zkoumaného materiálu.

- **Specifický „pach" při zahřátí (na 50–60 °C).** Obecně lze konstatovat, že všechny polymery na bázi acetátu (polyvinylacetát, acetát celulózy) jsou cítit kysele po octu. Při zahřívání PVC je cítit typický a dráždivý pach chlóru. Ve skutečnosti je uvažovaná teplota příliš nízká proto, aby nastala depolymerace PVC spojená s únikem chlóru. (Přítomnost chlóru lze dokázat zkouškou barvení plamene na modrozelenou žhavením měděného drátku s nánosem polymeru (PVC) – Beilsteinův test). Polyetylen a polypropylen při zahřívání „voní" jako parafin či voskové svíce (rozeznat je od sebe však tímto způsobem nelze). Při zahřívání polystyrenu je cítit styren. Nejstarší výrobky z PS obsahovaly až 2 % monomeru (v moderní výrobě to už dávno neplatí). I při normální teplotě se z PS nezreagovaný monomer styrenu uvolňoval (v koncentracích ppm) [Šuta, 2008] a při zvýšené teplotě se mohl uvolňovat i ve větší míře. Málokdo z laiků však s jistotou čichem pozná styren.
  Rozeznat ostatní běžné polymery podle pachu prakticky nelze. Kromě rozkladných produktů samotného polymeru se při zahřívání uvolňují nebo rozkládají i různé přísady, změkčovadla, plniva apod., což může „pach polymeru" překrýt nebo jinak zásadně změnit. V některých případech literatura uvádí neuvěřitelná přirovnání (například zahřívaný polyester je údajně cítit po malinách, po skořici, anebo jako hořící pryž; polyamid by měl být při zahřívání cítit jako spálená vlna nebo rohovina nebo také jako celer; v jistém metodickém textu se dočteme, že polystyren, polyester, polyetylentereftalát (PET), epoxid i polykarbonát při spalování všechny vydávají „aromatický" zápach). Tato přirovnání sice výmluvně ilustrují fantazii autorů, ale také praktickou nepoužitelnost této metody.
- **Hustota, respektive specifická hmotnost** polymeru sama o sobě také nemůže být vodítkem pro jeho klasifikaci. Hustota polymeru nezávisí jen na chemickém složení, ale také na uspořádání molekul, tedy na stupni krystalizace polymeru a na jeho formě (pevný blok materiálu, film, pěna…). Hustoty jednotlivých typů polymerů se pohybují v určitém intervalu. Většina běžných polymerů má větší hustotu než voda. Pouze PE a PPE jsou o málo lehčí než voda (0,9), a proto na vodě plavou. O málo těžší než voda jsou polystyren, polyamid a akryláty (1,1–1,2). Specifická hmotnost ostatních běžných polymerů se pohybuje v intervalu (1,2–1,8), nejtěžší jsou polyuretany (2,0–2,2).

Výše uvedené hodnoty však platí, samozřejmě, jen pro čisté polymery bez plniv a bez změkčovadel. Pro identifikaci většiny reálných polymerů a kompozitních látek s obsahem polymerů jsou metody založené na měření hustoty polymeru (ponoří se / plave v nějakém roztoku) nepoužitelné, neboť málokdy pracujeme s čistým polymerem a přítomná plniva a další aditiva mohou výslednou hustotu materiálu zásadně ovlivnit. (Jak je uvedeno výše, u měkčených či plněných polymerních výrobků může obsah samotného polymeru činit i méně než 50 %.)

- **Způsob hoření** – prudké až explosivní hoření je charakteristické pro nitrocelulózu, typický pach unikajícího chlóru zase pro PVC. PVC, polykarbonáty, polyamidy a všechny fenolické pryskyřice (fenylformaldehyd, maleinformaldehyd a močovinoformaldehyd) hoří velmi pomalu, anebo se zhášejí. Průběh hoření polymeru (barva plamene, bobtnání polymeru, barva kouře, pach, pH par…) může být rovněž ovlivněn přítomnými příměsmi, plnidly nebo změkčovadly. Kromě toho je většina těchto dějů popsatelná opět jen velmi subjektivně. Literatura sice uvádí rozsahy hodnot pH par jednotlivých spalovaných (čistých) polymerů, tyto hodnoty se však často překrývají a samy o sobě těžko mohou být spolehlivým vodítkem při identifikaci reálných sbírkových předmětů. Nadto se opět jedná o metodu destruktivní, při níž se část objektu nenávratně zničí.
- **Index lomu (dříve refrakční index)** rovněž nemůže být jediným vodítkem k identifikaci polymeru. Pro většinu polymerů (bez přísad) jsou sice hodnoty indexů lomu známé, avšak s polymerem bez přísad se v praxi setkáme málokdy a hodnoty indexu lomu syntetických polymerů se v průběhu jejich stárnutí mohou měnit.

ZÁVĚR

Identifikace materiálu sbírkových předmětů ze syntetických polymerů by v ideálním případě měla být neinvazivní, bez odběru vzorku, ale zároveň spolehlivá. Začíná vždy u historické dokumentace, je-li k předmětu k dispozici, pokračuje eventuálně nalezením obchodních značek na výrobku a hledáním specifických znaků některých polymerů. Pokud tyto informace nejsou dostatečné, končí obvykle chemickou analýzou. Tento text se v přílohách pokouší podat kurátorům co nejširší informace jak o dataci počátků výroby nejstarších syntetických polymerů, tak o jejich historických výrobních označeních. Dále informuje o možnostech i o eventuálních úskalích exaktní analýzy historických polymerů. Týká se především továrních výrobků, kterými mohou být galanterní doplňky, součásti uměleckořemeslných děl, hračky, nádobí, svítidla, přístroje… V případě autorské tvorby ze syntetických materiálů (sochy, 3D předměty a instalace) je situace daleko složitější, neboť umělci často experimentovali (a činí tak dodnes). Zde jsou cestou k identifikaci materiálu pouze exaktní analytické metody.

Tab. 1 Data počátků průmyslové výroby polymerů / Data of beginnings of industrial production of polymers

Doba	Polymer	Typ výrobku
do r. 1800	1493 – objev přírodního kaučuku Evropany (při druhé Kolumbově objevné cestě do Jižní Ameriky) 1736 – první vzorky přírodního kaučuku v Evropě (přivezl je Charles Maria de la Condamine) 1791 – impregnace tkanin kaučukovými roztoky (patent S. Peala)	
1811	první evropská továrna na zpracování kaučuku – Vídeň	pogumovaný textil
1839	vulkanizace přírodního kaučuku	nepromokavé látky, balóny, hračky
1846	nitrát celulózy CN	střelná bavlna
1851	ebonit (kaučuk, plněný sírou)	šperky, střenky nožů
1855	„Bois Durci“ (krev + dřevěný prach)	plakety, hřebeny, izolace
1860	gutaperča	el. izolace
1869	nitrát celulózy CN	kulečníkové koule, brýlové obroučky
1873	první americká továrna na zpracování CN plastů (N. Yersey)	umělá slonovina, želvovina, bižuterie kulečníkové koule, brýlové obroučky, límečky
1885	zvláknění nitrátu celulózy CN	průmyslová výroba umělého hedvábí
1889	nitrát celulózy – fólie CN	fotonegativy, filmy
1890	první továrna na výrobu pneumatik v Birminghamu v Anglii	pneumatiky pro jízdní kola a vozy tažené koňmi
1891	regenerovaná celulóza	měďnaté hedvábí
1892	vlákna xantogenátu celulózy	viskóza
1894	zvláknění acetátu celulózy	umělé hedvábí
1895	přírodní kaučuk	pneumatika pro automobily
1908	acetát celulózy – fólie	„bezpečné“ podložky filmů, negativy
1909	fenolformaldehydové licí hmoty (Bakelit)	el. izolace, rádia, telefony, drobné přístroje a domácí náčiní, kompozitní materiály (laminace, dřevotřísky)
1912	celofán (regenerovaná celulóza)	obalové fólie
1919	kaseinformaldehyd (Galalit)	knoflíky, rukojeti příborů a nářadí
1922	acetát celulózy – odlévací materiál	
1925	polyvinylchlorid – PVC	el. izolace, nepromokavé vrstvy, podlahové krytiny, tapety, hračky, obalový materiál, gramodesky
1926	alkydové pryskyřice	nátěry, kompozitní materiály (laminace)
1929	močovinoformaldehydové hmoty	radiopřijímače, izolace, kuchyňské náčiní, kompozitní materiály (laminace, dřevotřísky)
1929	zpracování přírodního latexu na pěnovou pryž	
1933	polymethylmetakrylát – PMMA	zasklení, bezpečnostní skla, reflektory
1935	ethylcelulóza	nátěry
1936	akrylové polymery a kopolymery	široké spektrum výrobků (pryskyřice, nátěry…)
1936	Polyvinylacetát PVAC	nátěrové hmoty
1937	polystyrén PS	nádoby, kelímky, výlisky
1937	polyvinylacetaly	nátěry, lepidla, fólie do netříštivých skel

1937	polyvinylidenchlorid	bariérové fólie, elektroizolace
1938	polyamidová vlákna (Nylon66) PA, PAD	punčochy, textil, lana, padákové hedvábí, izolace
1939	melamin-formaldehydové pryskyřice	kuchyňské náčiní, kompozitní materiály (laminace, dřevotřísky)
1942	nízkohustotní polyethylen (LDPE, VLDPE, PE)	el. izolace, obalový materiál
1943	polysiloxany	hydrofobizační přísady, oleje, silikonový kaučuk, těsnění, formy, chirurgické implantáty
1944	polytetrafluorethylén PTFE (Teflon)	el. a tepelná izolace, ochranné povrchy
1945	propionát celulózy	fólie, vlákna, brýlové obroučky
1947	epoxidové pryskyřice	nátěry, lepidla, kompozitní materiály (laminace, plněné epoxidy)
1947	polyesterová vlákna PES	textilie tkané i netkané
1948	kopolymer akrylonitril-butadien-styren ABS	hračky, stavebnice LEGO, opláštění pro elektroniku
1949	pěnový (lehčený) polystyren	tepelné izolace, obaly
1954	vysokohustotní polyetylén (HDPE, PE)	el. izolace, tlakové hadice
1954	polyurethany PU, PUR	široká škála výrobků – desky, bloky, lité výrobky
1955	chlorovaný polyetylén CM a chlorsulfonovaný CSM	velmi odolné proti povětrnosti, vysoké T a hoření, olejům a chemikáliím – aplikace v motorovém prostoru, hadice, opláštění vodičů, střešní fólie
1955	polypropylén PP	el. izolace, obalový materiál, konstrukční plast
	polykarbonát PC	zasklení, CD, DVD
1961	polyvinylidenfluorid PVDF	tuhý a odolný konstrukční plast – desky, tyče, trubky
1964	polyfenylenoxid	mikrovlnná izolace, nádrže na horkou vodu
1967	výroba radiálních pneumatik	
1970	polybutylémtereftalát PBT	přesné součásti drobných (kuchyňských) přístrojů, hodin, kluzná ložiska, větrací mřížky automobilů, zásuvky pro elektroinstalace…
1970	paraamid typ PAD (Kevlar K)	ochranné nehořlavé oděvy, neprůstřelné vesty, součást namáhaných konstrukčních kompozitů; často kombinace s CF
1971	uhlíková vlákna CF nebo CFRP (*carbon fibre*; *carbon-fiber--reinforced polymer*)	lana, kompozitní materiály (nárazníky, lodě, vyztužené textilie, rohože, sportovní náčiní)
1973	polyfenylensulfid PPS	vlákna i lisované hmoty; materiál odolný vůči vysokým T i chemikáliím – filtry, sterilizovatelné náčiní, vysoušeče vlasů, vlákna, součásti kompozitů
1973	polyethylémtereftalát PET	láhve
1989	kopolymer ethylen/chlorsulfonovaný ethylen (ECSM)	snížená hořlavost vysoká odolnost proti olejům – aplikace v motorovém prostoru
1992	polyetylén nové generace PE 100RC (crack resistent)	potrubí – velmi odolný plast
1994	polyethylennaftenát (modifikovaný PES)	extrémně pevná vlákna
1999	zpěnovatelný polyetylentereftalát PET	

Tab. 2 Významná data z hlediska historie zpracování kaučuků a výroby pryže / Milestones in the history of rubber processing and rubber production

Rok	Výroba/proces	Typické výrobky
1811	první evropská továrna na zpracování kaučuku – Vídeň	pogumovaný textil
1824		první koženky
1929	pěnová pryž z přírodního kaučuku	hlukově izolační vrstvy
1935	butadien-akrylonitrilový kaučuk („nitrilkaučuk“)	olejovzdorné pryžové výrobky odolné extrémním teplotám (–40 až 108 °C)
1839	vulkanizace přírodního kaučuku	nepromokavé látky, balóny, hračky
1844	vulkanizace kaučuku	
1845		první pneumatiky – pryžové pásky po okrajích kovového kola
1851	kaučuk, plněný sírou = ebonit	šperky, střenky nožů
1888	průmyslová výroba vzduchem plněných pneumatik (první patent 1845, ale nebylo pro něj využití)	pneumatiky pro jízdní kola a vozy tažené koňmi
1895		první vzduchem plněné pneumatiky pro automobily (Michelin)
1909	syntetický butadienový kaučuk	
1910		průmyslová výroba pneumatik pro letadla
1912		průmyslová výroba pryže plněné sazemi
1931	chloroprenový kaučuk	odolný olejům a rozpouštědlům
1935	butadien-styrenový kaučuk	odolný extrémním teplotám
	akrylonitril-butadienový kaučuk	odolný vůči benzínu a olejům
	ABS kaučuk (akrylonitril-butadien-styrenový)	
1940	butylkaučuk BR	
1959	butadienový a izoprenový kaučuk	průmyslová výroba
1983	hydrogenovaný butadien-akrylonitrilový kaučuk	
1984	epoxidovaný přírodní kaučuk	

Tab. 3 Historické názvy a komerční značky běžných polymerů / Historical names and commercial brands of common polymers

Polymer	Zkratka	Názvy a komerční značky
acetát celulózy	AC	Tricel, Celanese, Kodacel, Rayon, Tenite, Similoid, Cellon, Cellit, Trolit,„safety film",„bezpečná podložka"
akrylonitril-butadien-styren	ABS	Absylux, Cycolax, Terulan, Tecaran, Forsan
epoxidy	Epoxy	Araldite, Epoxy BK, ChS Epoxy,
fenolformaldehydová pryskyřice		Bakelite, Carbolite, Catalin, Micarta, Nomex (impregnovaný papír), Tufnol (impregnovaný textil), Durophen, Phenodur, Pertinax
kaseinformaldehydová pryskyřice		Galalith, Lactoid, Erinoid, Galiperle, Globerit, Xylonite, Moskalit, Porcellanite, Syrolit, Lactolithe, Hornit…
melaminformaldehydová pryskyřice		Formica, Melamine
močovinoformaldehydová pryskyřice	UF	Beetle resin
nitrocelulóza	NC	Celluloid, Xylonite, Parkesine, Durofix, nitrocellulose,„nitrocotton",„gun cotton", Pyroxilin,„French ivory"
polyamid	PA, PAD	Nylon (6, 66, 610,11 a 12), Perlon, Silon, Technyl, Zytel, Celon, Chemlon, Dederon, Dutethan, Rilsan, Tecamid, Ultramid, Helanca, Kevlar (*paraamid*)
polyetylen	PE	Ethylux, Hitech, Plastazoate,„polytene", Bralen, Hostalen, Liten, Borecene, Escorene
polyetylentereftalát (patří mezi polyestery)	PET	Cronar, melinex, Mylar, Teijin, Teonex, Tetoron, Dacron, Terylene, Tesil
polykarbonát	PC	Lexan, Makrolon, Merlon, Panlite, Tuffak, Calibre
polymetylmetakrylát	PMMA	Acrylic, Acrylplast, Altuglas, Akrylon, Lucite, Diakon, Perspex, Plexiglas, Plazcryl,
polystyren	PS	Costar, Nunc, Krasten
pěnový polystyren (*expanded polystyrene*)	EPS	Styrafoam, Fome-cor, Neopor, Koplen
polytetrafluoretylen	PTFE	Teflon, Teflex, Gore Tex, Algoflon, Fluon, Hostaflon
polyuretan	PU, PUR	Byflex, Lycra, Spandex, Elastan, Desmodur, Barex pěnové: Molitan, Elastofoam
polyvinylchlorid	PVC	měkčené: Igelit, Novoplast, Hostalit, Verilon, Tygon, Trovicel,„vinyl" neměkčené: Novodur, Vinidur, Vestolit, Neralit, Slovinyl „rigid PVC"

Tab. 4 Symboly polymerů běžných v současné výrobě / Symbols of polymers common in current production

SYMBOL	CHEMICKÝ NÁZEV	PŘÍKLADY OBCHODNÍCH ZNAČEK
ABS	akrylonitril/butadien/styren	LUSTRAN, TERLURAN
ASA	akrylonitril/styren/akrylester	CENTREX, GELOY, LURAN S
COC	cykloolefinový kopolymer	TOPAS, ZEONOR
E-CTFE	ethylen/chlortrifluorethylen kopolymer	HALAR
ETFE	ethylen/trifluorethylen kopolymer	TEFZEL
LCP	polymer s tekutými krystaly	VECTRA, XYDAR, ZENITE
MABS	methylmethakrylát/ABS	TERLUX
PA	polyamid	NYLON, CHEMLON, DURETHAN, RILSAN, SILON, TECAMID, TECHNYL, ULTRAMID, ZYTEL
PA 6	PA – polykaprolaktam	
PA 66	PA – polyhexamethylendiamindiapan	
PA/ABS	blend PA + ABS	TERBLEND N, TRIAX
PBT	polybutylentereftalát	CELANEX, CRASTIN, POCAN, ULTRADUR
PC	polykarbonát	LEXAN, MAKROLON
PC/ABS	blend PC + ABS	BAYBLEND, CYCOLOY
PE	polyethylen	BRALEN, HOSTALEN, LITEN
PE-HD	PE vysokohustotní	BORSTAR, BRALEN, HOSTALEN
PE-LD	PE nízkohustotní	EXCEED, BORECENE, LUPOLEN
PE-LLD	PE lineární nízkohustotní	ERACLEAR, ESCORENE, EXXCEED
PE-UHMW	PE ultravysokomolekulární	HOSTALEN GUR
PEEK	polyetheretherketon	VICTREX PEEK, TECAPEEK
PET	polyethylentereftalát	DACRON, IMPET, RYNITE, TESIL, TERYLENE
PI	polyimid	KAPTON, VESPEL
PMMA	polymethylmethakrylát	PLEXIGLAS, AKRYLON, LUCITE, PERSPEX,
POM	polyoxymethylen (polyacetal)	DELRIN, HOSTAFORM, ULTRAFORM
PP	polypropylen	DAPLEN, MOSTEN, NOVOLEN, METOCENE
PP-LFT	PP vyztužený dlouhými vlákny	CELSTRAN LFT
PPS	polyfenylensulfid	FORTRON, PRIMEF, RYTON, SUPEC
PS	polystyren	POLYSTYROL, KRASTEN
PS-E	PS expandovaný (pěnový)	STYROPOR, KOPLEN, NEOPOR, PERIPOR
PS-X	PS extrudovaný	STYRODUR, STYROFOAM
PTFE	polytetrafluorethylen	TEFLON, ALGOFLON, FLUON, HOSTAFLON
PUR	polyurethan	DESMOFLEX, ELASTOFOAM, MOLITAN
PVC	polyvinylchlorid	VINIDUR, VESTOLIT, NERALIT, SLOVINYL
PVDF	polyvinylidenfluorid	KYNAR, SOLEF
SAN	styren/akrylonitril kopolymer	LURAN, LUSTRAN
SB	styren/butadien kopolymery	STYROCLEAR, STYROLUX

Pozn.: Názvy jsou chráněnými značkami výrobců; někteří výrobci používají jen název firmy s označením číslem nebo písmenem.

Tento příspěvek vznikl za finanční podpory MK ČR v rámci institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Národní technické muzeum (DKRVO, MK000023299).

LITERATURA

- BRAUN, D. *Simple methods for identification of plastics*, C. Hanser Verlag, Munchen, 1982, ISBN. 978-1-56990-526-5, str. 88–102 a str. 80.
- BRIDSON, J. A. *Plastics Materials*. Butterworth Heinemann, 1999, (7th edition). ISBN 0-7506-4132-0.
- DOLEŽEL, B. *Odolnost plastů a pryží*. SNTL, 1991; v edici Makromolekulární látky sv. 32.
- DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. VŠCHT, Praha, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- KANER, J. – IORAS, F. – RATNASINGAM, J. *Performance and Stability of Historic Casein Formaldehyde*. e-plastory, 2017, Nr. 4; ISSN 2190-9598. Dostupné z: http://www.e-plastory.com/index.php/e-plastory/article/view/Kaner/35
- KOPECKÁ, I. – SVOBODOVÁ, E. *Metody průzkumu historických materiálů*, GRADA PUBLISHING, Praha, 2019. ISBN 978-80-271-2240-0, str. 29–40
- KRATOCHVÍL, B. ŠVORČÍK, V. VOJTĚCH, D. Úvod do studia materiálů. VŠCHT, Praha, 2005. ISBN 80-7080-568-4.
- LATTERMANN, G. *Glass and Plastics – a Concise Comparison of Two Kinds of Polymeric Materials*; e-plastory, 2015, Nr. 1; ISSN 2190-9598. Dostupné z: http://www.dg-kunststoffgeschichte.de/de/e-plastory
- LAVÉDRINE, B. – FOURNIER, A. GRAHAM, M. (eds): *Preservation of Plastic Artefacts in Museum Collections*. CTHS, 2012. ISBN 978-2-7355-0770-2.
- LEARNER T. J.S.: *Analysis of Modern Paints*. Getty publication (Research in Conservation) 2004. ISBN 0-89236-779-2.
- MARTUSCELLI E. *The Chemistry of degradation and Conservation of Plastic Artefacts of Pre-synthetics „Era"Based on Natural or Artifical Polymers*. Edizioni Paideia Firenze, 2010. ISBN 978-88-87410-48-8.
- NEUHÄUSEL, E. *Vady výstřiků – 3. díl: Vady vzhledové*. MM průmyslové spektrum 26. 4. 2010 Dostupné z: https://www.mmspektrum.com/clanek/vady-vystriku-3-dil-vady-vzhledove
- NUDELL, A. The *Use of Plastics in Soviet Household Appliances. Plastics Rarities from the Collection of the Moscow Polytechnic Museum*. e-plastory, 2019; ISSN 2190-9598. Dostupné z: http://www.e-plastory.com/index.php/e-plastory/article/view/55
- PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*; VŠCHT v Praze 2007; ISBN 978-80-7080-662-3
- RAPOUCH, K. *Jednoduché metody identifikace polymerů v muzejní praxi*; metodický materiál M3/2018. TMB, Metodické centrum konzervace, 2018. Dostupné z: https://mck.technicalmuseum.cz/wp-content/uploads/2017/12/Polymery.pdf
- RÉMILLARD, F. *Identification of plastics and elastomers miniaturized tests*. Québec: Centre de conservation du Québec, 2007. Dostupné z: https://www.ccq.gouv.qc.ca/fileadmin/images/img_centre-ress/microtest_ang.pdf
- SCEPI, A. *TG, DSC and FTIR techniques applied to the study of Cultural Heritage*. Scolars' Press 2014, ISBN 978-3-639-71152-3.
- SHASHOUA, Y. *Conservation of Plastics*. Elsevier 2008; ISBN 978-0-7506-6-495-0, str. 113–148, tab. 5.2 a 5.3.
- ŠUTA, M. *Chemické látky v životním prostředí a zdraví.* Ekologický institut Veronica, Brno 2008, ISBN 978-80-87308-00-4.
- WILLIAMS Gareth, *Assistant Curator: Plastic, Pop and Mass-produced Design in the V&A's Collections*. Conservation Journal, October 1996, Issue 21. Dostupné z: www.vam.ac.