TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

METODICKÝ MATERIÁL M 3/2018

JEDNODUCHÉ METODY IDENTIFIKACE POLYMERŮ V MUZEJNÍ PRAXI

© Metodické centrum konzervace Technického muzea v Brně / M 3/2018

Syntetické polymerní materiály se stávají v muzeích novým fenoménem, jelikož jejich počet ve sbírkách neustále roste. Můžeme se s nimi setkat již u předmětů z poloviny 19. století, kdy byl vydán patent na vulkanizaci kaučuku. Ve 2. polovině 19. století byla objevena nitrocelulóza. V pravém slova smyslu jde však o modifikovaný přírodní polymer – celulózu, stejně jako později vyráběný acetát celulózy. Z důvodu poměrně četného výskytu derivátů celulózy v muzejních sbírkách budou také součástí tohoto metodického materiálu. Podobně do této skupiny lze zařadit i vulkanizovaný kaučuk – pryž, nebo kaseinformaldehydové pryskyřice – galalit. Prvním ryze syntetickým materiálem byly pak fenolformaldehydové pryskyřice, jejichž výrobní postup byl objeven v roce 1907. Během období zhruba 100 let došlo k velkému pokroku v oblasti makromolekulární chemie a objevu velkého množství nových materiálů. Syntetické polymery kromě samotného polymerního řetězce obsahují další aditiva, jako jsou změkčovadla, stabilizátory, plniva, retardéry hoření, barviva a pro dosažení kýžených vlastností vznikají různé kopolymery kombinací více různých monomerů (např. ABS, Buna-N – akrylonitril-butadienstyrenovýterpolymer), takže identifikace těchto materiálů je velmi náročná.
Tento metodický materiál je určen k identifikaci polymerních materiálů, které jsou součástí muzejních sbírek, ale rovněž dalších produktů používaných v rámci uchovávání, vystavování nebo manipulace a balení sbírkových předmětů. Obsahuje užitečné informace k historii používání polymerů a přehledu základních typů výrobků. Dále popisuje vybrané metody důkazů jednotlivých polymerů, které jsou určeny pouze pro konzervátory-restaurátory a technology s potřebnou chemickou praxí. Jelikož jsou metody zaměřeny na identifikaci čistých polymerů, je nutné brát v potaz u některých zkoušek možné ovlivnění přítomností aditiv a výztuží (např. obsah plniv při orientačním určování hustoty a chování v plamenu při spalování).
Zkoušky jsou většinou invazivního charakteru, takže je nutné pro každou zkoušku odebrat vzorek o velikosti asi 5 x 5 mm. U sbírkových předmětů musí být zohledněna kritéria jejich historické hodnoty, unikátnosti a etiky práce konzervátora-restaurátora, na základě kterých bude rozhodnuto, zda je možné vzorek materiálu odebrat či nikoliv.

Postup pro identifikaci je rozčleněn následovně:
1. Datace předmětu a označování
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

BEZPEČNOST PŘI IDENTIFIKACI POLYMERŮ

Při provádění testů rozpustnosti, spalovacích zkouškách a kvalitativních důkazových reakcí dbejte následujících bezpečnostních pokynů a seznamte se s nebezpečností látek použitých v tomto materiálu (viz Tab. 1). Spalovací zkoušky a mikrodestilaci provádějte buď v digestoři nebo na dobře větraném prostoru, protože zplodiny hoření a termického rozkladu jsou často toxické nebo karcinogenní látky. Dalším nebezpečím, které je potřeba vzít v úvahu je snadné vznícení některých polymerů (např. nitrocelulóza, polykarbonát, polystyren). Při zkouškách rozpustnosti a důkazových reakcích se používají různě nebezpečné chemické látky (toxické, dráždivé, žíravé), pracujte tedy vždy s ochrannými pomůckami (rukavice a brýle).

Tab. 1: Seznam použitých chemických látek a jejich nebezpečnost

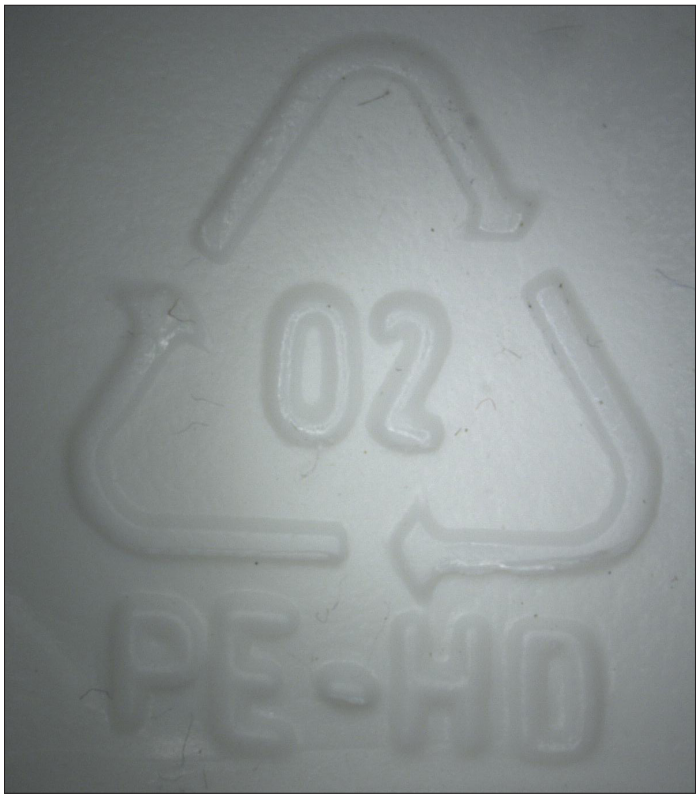
chemická látka	nebezpečnost
aceton	vysoce hořlavá kapalina a páry, výpary dráždí oči, způsobují ospalost a závratě
difenylamin	toxický při požití, vdechnutí, styku s kůží, toxický pro vodní organismy
dimethylformamid	hořlavá kapalina a páry, dráždí oči, zdraví škodlivý při požití, vdechnutí, styku s kůží, může poškodit plod v těle matky
dusitan sodný	oxidační činidlo, toxický při požití a vysoce toxický pro vodní organismy
ethanol	vysoce hořlavá kapalina a páry, způsobuje podráždění očí
ethylacetát	vysoce hořlavá kapalina a páry, výpary dráždí oči, způsobují ospalost a závratě
hydroxid sodný	způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí, korozivní pro některé kovy
chlorid sodný	látka není klasifikovaná jako nebezpečná
chlorid vápenatý	způsobuje vážné podráždění očí
kyselina dusičná	oxidační činidlo, způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí
kyselina chromotropová	způsobuje podráždění dýchacích cest, kůže a očí
kyselina mravenčí	způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí, zdraví škodlivý při požití, toxický při vdechování
kyselina octová	způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí, hořlavá kapalina
kyselina sírová	způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí
lékařský benzín	vysoce hořlavá kapalina a páry, podezření na poškození reprodukční schopnosti, požití může způsobit smrt, dráždí kůži,toxický pro vodní organismy
methanol	toxický při požití, vdechnutí a styku s kůží
octan olovnatý	může poškodit plod v těle matky, podezření na poškození reprodukční schopnosti, může poškodit orgány při delší expozici, vysoce toxický pro vodní organismy
peroxid vodíku	zdraví škodlivý při požití, způsobuje vážné poškození očí
p-NN-dimethylamino-benzaldehyd	látka není klasifikovaná jako nebezpečná
tetrachlormethan	toxický při požití, vdechnutí, styku s kůží, způsobuje vážné podráždění očí, podezřelý karcinogen, toxický při vdechnutí, způsobuje poškození orgánů při delší expozici, nebezpečný pro vodní organismy
xylen	hořlavá kapalina a páry, zdraví škodlivý při vdechování a styku s kůží

1. Datace předmětu a označování

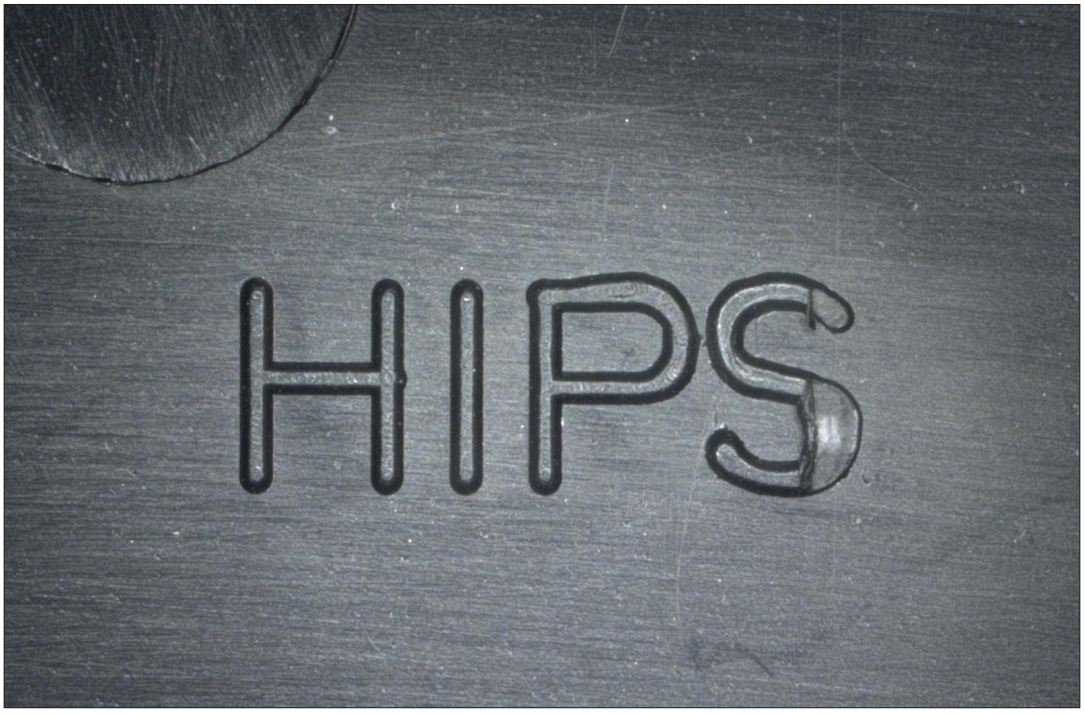
Před započetím invazivních zkoušek na zjištění typu polymeru je vhodné se orientovat dle počátku výroby vybraných materiálů shrnutých v Tab. 2. V tabulce jsou uvedeny i názvy a zkratky, které se pro označování polymerů používají nebo jsou známé z minulosti. Zejména u nových sériově vyráběných výrobků je třeba sledovat vyražené recyklační značky a zkratky (tyto jsou určeny normou ASTM D7611), ukázky jsou na Obr. 1 a 2. Kromě recyklačních symbolů s čísly 1–6 jsou některé ostatní polymery označeny číslem 7, které může být doplněno jejich písmennou zkratkou (např. PC, ABS).

Tab. 2: Přehled počátku výroby polymerních materiálů a označování

počátek výroby	polymer	názvy, zkratky a označení
1839	přírodní polyisopren	NR, PIP, guma, pryž, kaučuk, latex
1870	nitrát celulózy	CN, celuloid, kolodium,
1896	kaseinformaldehydové pryskyřice	galalit, umělá rohovina, Syrolit, Alladinit, Neolyte
1905	acetát celulózy	acetát, Kodacel, Tricel, Celanes, Rayon
1907	fenolformaldehydové pryskyřice	PF, bakelit
1914	syntetický polyisopren	guma, pryž, kaučuk, latex
1928	močovinoformaldehydové pryskyřice	UF, Beattle, Umakart
1931	polystyren	PS, HIPS, EPS
1931	polyvinylchlorid	PVC, Novodur®, Novoplast®, vinyl
1933	polymethylmethakrylát	PMMA, plexisklo, Perspex®
1935	epoxidové pryskyřice	epoxid
1936	nenasycené polyesterové pryskyřice	UP, laminát, plastbeton
1939	polyamid	PA, silon, nylon, chemlon, dederon, perlon, celon, Nomex®, Kevlar®
1939	nízkohustotní polyethylen	PE, LDPE, Mirelon®
1941	polyethylentereftalát	PET, Mylar®, tesil
1941	polytetrafluorethylen	PTFE, teflon, GoreTex®
1943	polysiloxany	SI, Silikon, Silastic®
1950	polyuretan	PU, PUR, molitan, elastan, Desmodur®, Lycra®, Spandex®, Barex®
1956	vysokohustotoní polyethylen	PE, mikrotén, HDPE
1958	polypropylen	PP®
1959	polykarbonát	PC, Merlon®, Lexan®, Makrolon®, Calibre®



Obr. 1: Označení HDPE na předmětu



Obr. 2: Označení houževnatého polystyrenu

2. Typy výrobků z vybraných polymerů

Vzhledem k tomu, že se některé polymerní materiály používají nebo používaly na výrobu specifických předmětů, lze orientačně určit polymer dle charakteru výrobku (Tab. 3)

Tab. 3: Použití polymerů v praxi

polymer	druhy výrobků
přírodní polyisopren	hadice, těsnění, pneumatiky, plynové masky, membrány, pryž na mazání tužkou psaného textu, ochranné rukavice
nitrát celulózy	filmová podložka (cca 1890-1950), laky, panenky, rukojeť nožů, míčky na stolní tenis
kaseinformaldehydová pryskyřice	imitace rohoviny, želvoviny – umělé perly, knoflíky, klávesy klavíru, elektrické izolátory, kulečníkové koule
acetát celulózy	filmová podložka (od r. 1908), textilní vlákna (od r. 1919), hřebeny, obroučky brýlí
fenolformaldehydové pryskyřice	elektrické izolátory, podložka tištěných spojů, zástrčky a vypínače, těla radiopřijímačů, telefonů, kryty pojistek, rukojetě nožů, ozubená kolečka, impregnace papíru a textilií, skříně vojenských polních telefonů
močovinoformaldehydové pryskyřice	elektrické zástrčky, tabatěrky, stínítka lamp, nádobí, kryty radiopřijímačů, telefonů, izolace
polystyren	obalový materiál, tepelné izolace (expandovaný), obaly CD, hračky, modely, potravinové obaly, skříně televizorů, hřebeny na vlasy
polyvinylchlorid	Měkčený (měkké): linoleum, koženka, zahradní hadice, izolace vodičů, ochranné obleky; neměkčené (tvrdé): okenní rámy, vodovodní a odpadní trubky, imitace dřeva, hudební nosiče (gramofonové desky)
polymethylmethakrylát	náhrada skla, trubice, tyče, čočky okna letadel, reklamní panely, součásti elektroniky, nábytek, ochranné brýle, optická vlákna
epoxidové pryskyřice	lepidla, laky, součástí letadel a automobilů, sportovní vybavení
nenasycené polyesterové pryskyřice	trupy lodí, díly karoserie automobilů, lité podlahy
polyamid	textilní vlákna, lana, rybářské vlasce, štětiny kartáčů, kryty elektroniky, pouzdra ložisek a tlumičů, ozubená kolečka
polyetylen (LDPE nebo HDPE)	zipové sáčky, balicí folie, potravinové boxy, kanystry, izolace vodičů, vodovodní a plynové trubky
polyethylentereftalát	lahve (limonády, pivo), filmová podložka, kreditní karty, koberce, fleecová látka, součásti automobilů, trupy lodí, plachty
polytetrafluorethylen	Laboratorní nádobí, povlaky kuchyňského nádobí, vodoodpudivé textilie, izolace vodičů, těsnění, přísada do skluznic lyží
polysiloxany	hadice, elastomery, těsnění, nově elektrické izolátory
polyuretany	textilní vlákna, molitan (čalounění), těsnicí pěny, izolace, guma, koženka Barex®, průmyslové válce, kladky, kola, dopravníkové válce, kolečka na skateboard a horské dráhy
polypropylen	obalový materiál, nárazníky a palubní desky automobilů, termooblečení, umělá tráva, izolace vodičů, obaly potravin, lana, vodovodní trubky
polykarbonát	CD/DVD, střešní krytiny, motocyklové přilby, neprůstřelná skla, talíře, kojenecké lahve

3. Hustota polymeru

Jednou z nedestruktivních metod pro odhad typu materiálu je určení hustoty. Orientačně lze rozdělit polymery podle hustoty dle Tab. 4. Rozdělení do skupin lze provést na základě sledování ponoru ve vodě, nasyceném roztoku NaCl a $CaCl_2$. Výsledky zkoušky na hustotu velmi ovlivňují plniva a změkčovadla, což je nutné brát v potaz.
Postup: Pro orientační určení hustoty si připravíme destilovanou vodu a nasycené roztoky NaCl (36 g na 100 ml) a $CaCl_2$ (75 g na 100 ml) ve vodě v dostatečném množství pro ponor předmětu nebo odebraného vzorku. Materiál vložíme postupně do roztoků dle rostoucí hustoty tak, že jej přitlačíme až ke dnu a budeme sledovat, zda vyplave na povrch. V případě položení materiálu na hladinu by nemusel překonat povrchové napětí roztoku a ponořit se, což by vedlo k mylnému závěru. Proto je vhodné ve vodě či vodném roztoku rozmíchat 1 kapku běžného prostředku na mytí nádobí, který sníží povrchové napětí.

Tab. 4: Hustota polymerů

hustota < 1,0 g cm^{-3}	**hustota 1,0–1,2 g cm^{-3}**	**hustota 1,2–1,5 g cm^{-3}**	**hustota > 1,5 g cm^{-3}**
(plave na vodě)	(plave v nas. NaCl, ve vodě se ponoří)	(plave v nas. $CaCl_2$, v nas. NaCl se ponoří)	(v nas. $CaCl_2$ se ponoří)
polyethylen, polypropylen, pěnový polyuretan, pěnový polystyren, přírodní polyisopren	polystyren, polykarbonát, polymethylmethakrylát, polyamid, epoxidové pryskyřice, polysiloxany	acetát celulózy, kaseinformaldehydové pryskyřice, nenasycené polyesterové pryskyřice	polyethylentereftalát, nitrát celulózy, močovinoformaldehydové pryskyřice, polytetrafluoethylen, polyvinylchlorid, polyuretanové pryskyřice

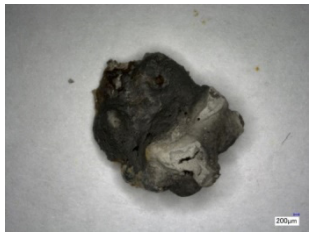
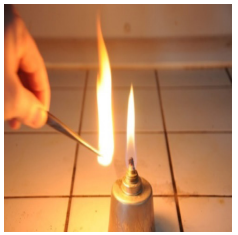
4. Spalovací zkouška

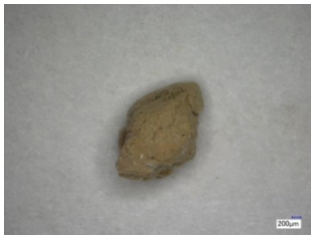
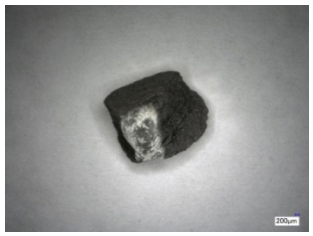
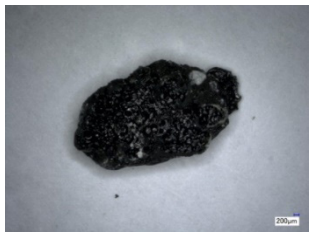
Syntetické nebo modifikované přírodní polymery, jakožto organické látky, převážně všechny hoří. Podle rychlosti hoření, čazení, zápachu, intenzity plamene a zbytků po spálení lze materiál přibližně určit (např. silně čadí polymery obsahující aromatické uhlovodíky jako PS, PET, PC).
Postup: Při zkoušce je spalován kousek zkoumaného materiálu v pinzetě v plamenu kahanu. Před zkouškou je nutné mít pinzetu důkladně vyžíhanou, aby spalování reziduí jiných materiálů nevedlo k mylnému závěru samotné zkoušky. Spalování musí být prováděno v odtahované digestoři nebo na dobře větraném prostoru, protože zplodiny některých polymerních materiálů jsou toxické plyny. Vhodná velikost vzorku pro zkoušku je proužek cca 10 x 5 mm. Spalované vzorky by rozhodně neměly být výrazně větší, jednak z etického hlediska (množství odebíraného materiálu z předmětu mělo být co nejmenší) a jednak z hlediska bezpečnosti při spalování (některé polymery vzplanou velmi bouřlivě, jako např. nitrát celulózy, polykarbonát, polystyren). Při spalování velmi malého vzorku nemusí být postřehnuty sledované vlastnosti. Stejně tak je vhodné provádět zkoušku opakovaně pro zachycení charakteristik spalování.
Zkoumaný materiál se vkládá do okraje nesvítivého okraje plamene kahanu a sleduje se:

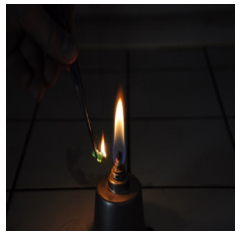
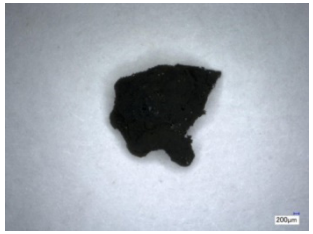
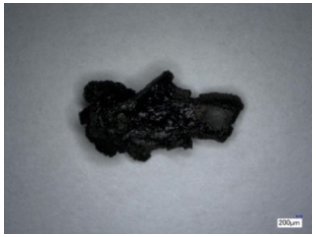
1. Obtížnost zapálení (stupnice 1–3, kde 1 = snadno se zapaluje, 2 = zapálení trvá delší dobu, 3 = nehoří, nebo velmi obtížně se zapaluje a plamen polymeru zhasíná při vyjmutí z plamene kahanu)
2. Hoření samotného materiálu mimo plamen (charakter plamene, doba hoření)
3. Tvorba sazí nebo dýmu – jejich zápach
4. Chování materiálu v plamenu – tavení, vzhled spáleného materiálu

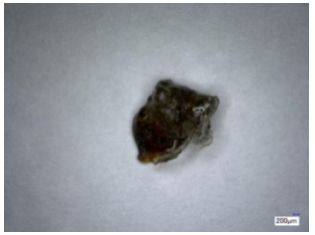
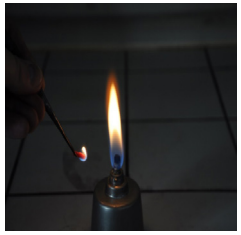
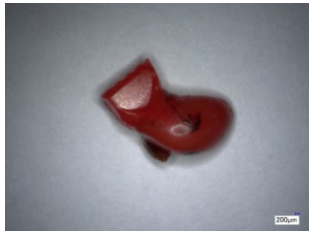
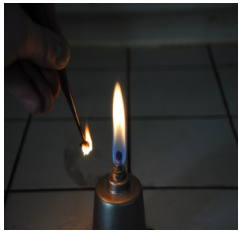
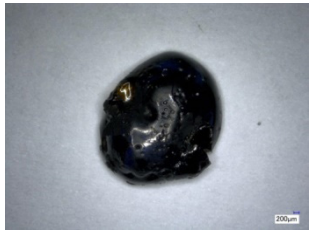
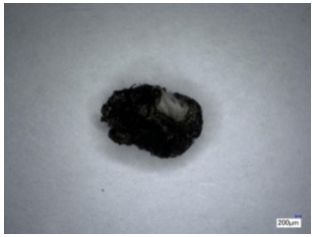
Uvedené charakteristiky jsou shrnuty v Tab. 5.

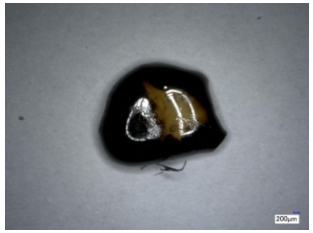
Tab. 5: Spalovací zkouška

polymer	obtížnost zapálení	čadí	zápach	další charakteristika	foto plamene	foto zbytku po spálení
přírodní polyisopren	1	ano	spálená pryž			
nitrát celulózy	1	ne	oxidy dusíku, kafrový zápach			
kaseinformaldehydové pryskyřice	3	ne	připálené mléko			

acetát celulózy	2	ne	kyselina octová			
fenolformaldehydové pryskyřice	3	ne	fenol a formaldehyd	plamen se zháší		
močovinoformaldehydové pryskyřice	3	ne	fenol a močovina	plamen se zháší		
polystyren	1	ano	aromatický	plamen je velmi čadivý, mnoho sazí na hořícím vzorku		

polyvinylchlorid	3	ano	chlorovodík	Neměkčené PVC - plamen plastu zhasíná při vyjmutí z plamene hořáku. Měkčené PVC - plamen plastu hoří při vyjmutí z plamene hořáku (hoří obsažená změkčovadla)		
polymethylmethakrylát	1	ne	nasládlý			
epoxidové pryskyřice	1	ano	aromatický			
nenasycené polyesterové pryskyřice	1	ano	aromatický	tvorba sazí		

polyamid	3	ne	spálená rohovina	plamen se zháší		
polyethylen	2	ne	hořící parafín	roztavený materiál odkapává		
polyethylentereftalát	2	ano	aromatický			
polytetrafluorethylen	3	ne	štiplavý			

polysiloxany	3	ne	bez zápachu	materiál se nadouvá		
polyuretan	1	ano	štiplavý	tvorba bílého dýmu		
polypropylen	2	ne	hořící parafín	roztavený materiál odkapává		
polykarbonát	1	ano	aromatický	tvorba sazí		

5. Mikrodestilace

Doplňující zkouškou k samotnému spalování materiálu je pyrolýzní zkouška. Ta se provádí zahříváním materiálu ve zkumavce v plamenu kahanu. Při zahřívání dochází k termické degradaci polymeru za uvolnění nízkomolekulárních látek ve formě plynů a monomerů, které kondenzují ve formě kapiček na stěnách zkumavky. Stejně tak lze sledovat i obsah plastifikátorů, které také kondenzují na stěně zkumavky. Při pyrolýze je vhodné použít menší vzorek, než při spalování (cca 5 x 5 mm), kvůli nebezpečí prudkého vzplanutí ve zkumavce (např. u nitrocelulózy). Vzorek se v plamenu kahanu zahřívá tak dlouho, dokud nedojde k jeho úplnému odpaření nebo zuhelnatění. Zahřívání provádíme v digestoři nebo v dobře větraném prostoru, protože produkty termického rozkladu jsou toxické nebo karcinogenní látky (zejm. pak aromatické uhlovodíky). Podstatnou součástí pyrolýzy je sledování pH unikajících plynů. Při pyrolýze pak sledujeme následující charakteristiky:

1. Chování při zahřívání
2. pH plynů
3. Charakteristika produktů mikrodestilace

5.1 Chování při zahřívání

Podle toho, jak se polymer chová při zahřívání, lze určit, zda jde o termoplast nebo termoset. Termoplasty jsou polymery připravené polymerizací a při zahřívání se taví, po ochlazení opět ztuhnou. Druhou skupinou jsou pak termosety (vysoce 3D-síťované polymery) připravené polyadičními a polykondenzačními reakcemi, které se při zahřívání netaví a uhelnatí. Do této skupiny patří zejména různé síťované pryskyřice. Polymery jsou rozděleny dle svého charakteru v Tab. 6. Pozornost musíme věnovat polytetrafluorethylenu, který je tepelně velmi odolný a má vysokou teplotu tání, která se blíží již teplotě rozkladu polymeru, takže jeho chování není typické jako u jiných termoplastů.

Tab. 6: Rozdělení polymerů na termoplasty/termosety

Termoplasty (taví se)	Termosety (uhelnatí)
přírodní polyisopren nitrát celulózy acetát celulózy polystyren polyvinylchlorid polymethylmethakrylát polyamid polyethylen polyethylentereftalát polytetrafluorethylen polypropylen polysiloxany polyuretan polykarbonát	kaseinformaldehydové pryskyřice fenolformaldehydové pryskyřice močovinoformaldehydové pryskyřice epoxidové pryskyřice nenasycené polyesterové pryskyřice

5.2 pH plynů po mikrodestilaci

Charakteristika pH plynů je určena vložením navlhčeného univerzálního pH papírku v pinzetě do plynů unikajících z ústí zkumavky. Podle zabarvení indikátoru na papírku pak se můžeme orientovat, o který polymer se může jednat (viz Tab. 7).

V případě acetátu celulózy je vhodnou doplňující zkouškou použití AD Strips® pro důkaz uvolnění acetátové skupiny při pyrolýze materiálu. V tomto případě vložíme suchý indikační papírek v pinzetě do výparů a sledujeme zabarvení z modré do zelené až žluté. Stejně však reagují i jiné kyselé zplodiny pyrolýzy (např. u CN nebo PVC).

Tab. 7: pH plynů po mikrodestilaci

kyselé	neutrální	alkalické
nitrát celulózy	vulkanizovaný polyisopren	fenolformaldehydové pryskyřice
kaseinformaldehydové pryskyřice	polystyren	močovinoformaldehydové pryskyřice
acetát celulózy	polymethylmethakrylát	epoxidové pryskyřice
polyvinylchlorid	polyethylen	polyamid
nenasycené polyesterové pryskyřice	polypropylen	
polyethylentereftalát	polysiloxany	
polytetrafluorethylen	polykarbonát	

5.3 Charakteristika produktů mikrodestilace

Některé polymery se při tepelném rozkladu chovají charakteristicky. Z hlediska bezpečnosti nelze doporučit čichat k uvolňujícím se výparům. U měkčených materiálů dochází k uvolnění změkčovadel ve formě žlutohnědé olejovité kapaliny, která kondenzuje na stěnách zkumavky. V případě polymethylmethakrylátu nastává depolymerizace a na stěnách zkumavky kondenzují čiré kapky monomeru.

6. Rozpustnost v organických rozpouštědlech

Pro identifikaci typu polymerního materiálu lze využít jeho rozpustnosti ve vybraných organických rozpouštědlech. Každý polymer se rozpouští podle struktury řetězce v jiném rozpouštědle a také v různé míře. Nemusí však docházet k rozpouštění v pravém slova smyslu, ale jen k nabotnávání materiálu. Pro zkoušku rozpustnosti byla vybrána následující rozpouštědla: ethanol, aceton, xylen, benzín, dimethyformamid a tetrachlormethan.

Postup: Vzorek materiálu (cca 5 x 5 mm) vložíme do zkumavky a zalijeme jej 1 ml rozpouštědla. Zkumavku uzavřeme zátkou a necháme hodinu stát. Poté vyhodnotíme, zda se materiál rozpouští, bobtná, nebo nedochází k žádné změně. Rozpustnost polymerů v rozpouštědlech je shrnuta v Tab. 8 (písmeno B označuje, že materiál v rozpouštědle bobtná).

Tab. 8: Rozpustnost polymerů v org. rozpouštědlech

polymer	ethanol	benzín	xylen	aceton	tetrachlormethan	dimethylformamid	poznámka
přírodní polyisopren	×	B	B	×	B	×	
nitrát celulózy	✓	×	×	✓	×	×	
kaseinformaldehydové pryskyřice	×	×	×	×	×	×	
acetát celulózy	×	×	×	✓	×	✓	
fenolformaldehydové pryskyřice	×	×	×	×	×	×	
močovinoformaldehydové pryskyřice	×	×	×	×	×	×	
polystyren	×	×	✓	✓	B	✓	
polyvinylchlorid	×	×	B	B	B	B	
polymethylmethakrylát	×	×	×	✓	✓	✓	
epoxidové pryskyřice	×	×	B	B	×	B	
nenasycené polyesterové pryskyřice	×	×	×	×	×	×	po ponoru v acetonu a dimethylformamidu se drolí
polyamid	×	×	×	×	×	×	rozpouští se v kyselině mravenčí
polyethylen	×	×	×	×	×	×	rozpouští se ve vroucím xylenu
polyethylentereftalát	×	×	×	×	×	×	
polytetrafluorethylen	×	×	×	×	×	×	
polypropylen	×	×	×	×	×	×	rozpouští se ve vroucím xylenu ochotněji než polyethylen
polysiloxany	×	B	B	B	B	×	
polyuretan	×	×	×	×	×	B	
polykarbonát	×	×	B	B	B	B	

7. Jednoduché kvalitativní testy na druh polymeru

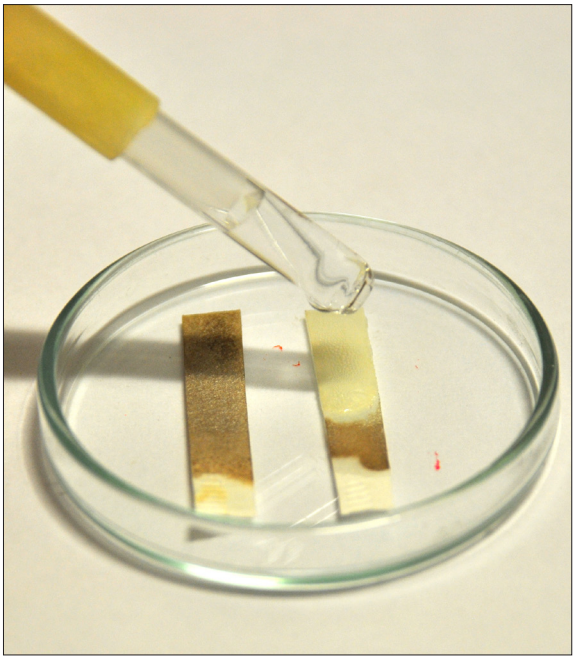
Některé typy polymerů lze dokázat na základě chemické reakce (většinou nějaké funkční skupiny) s chemickými činidly. Vybrané testy jsou shrnuty v následujících odstavcích.

Polyisopren

Identifikaci polyisoprenu lze provést na základě identifikace přítomnosti síry, jež je přítomna ve formě sulfidických můstků v polymerní síti (po vulkanizaci). Zkouška je založena na tvorbě černého sulfidu olovnatého reakcí octanu olovnatého s parami roztavené pryže obsahujícími síru.

Postup: Vzorek o rozměrech cca 5x5 mm vložíme do zkumavky a zahříváme nad plamenem kahanu, dokud nedojde k jeho pyrolýze. Proužek filtračního papíru namočíme do 25% $(CH_3COO)_2Pb$, ten vložíme do zkumavky do plynů vzniklých při pyrolýze (Obr. 3). V případě přítomnosti síry dojde ke zhnědnutí proužku (vznikne PbS). Potvrzení přítomnosti síry doplníme testem s 5% H_2O_2, který kápneme na zhnědnutý proužek papíru. V přítomnosti síry se proužek odbarví (oxidací vznikne bílý $PbSO_4$, viz Obr. 4). Kromě vulkanizované pryže tak mohou reagovat i jiné polymery s obsahem síry (např. polysulfid).

Obr. 3: Tmavnutí octanu olovnatého na papírku

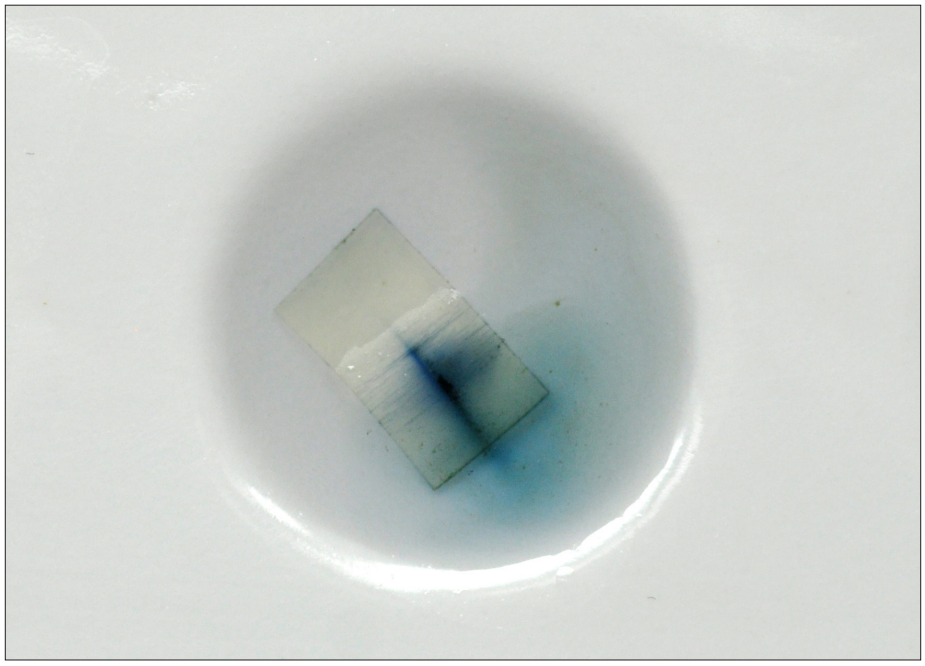


Obr. 4: Odbarvení PbS po reakci s H_2O_2

Nitrocelulóza

Identifikace nitrocelulózy je založena na důkazu přítomnosti nitroskupiny v řetězci. Při testu reaguje nitroskupina s difenylaminem za vzniku modrého zabarvení roztoku.

Postup: Na kapkovací destičku umístíme vzorek materiálu a kápneme na něj 0,5% roztok difenylaminu v 90% H_2SO_4. Při pozitivní reakci se roztok zabarví sytě modře (viz Obr. 5).

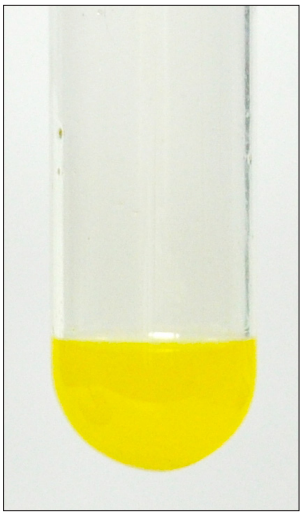


Obr. 5: Modré zabarvení při důkazu nitrocelulózy

Kaseinformaldehydové pryskyřice

Jelikož jsou kaseinformaldehydové pryskyřice (galalit) na bílkovinné bázi, lze pro jeho důkaz použít xantproteinový test.

Postup: Vzorek polymeru (cca 5x5 mm) vložíme do 1 ml konc. HNO_3 a zahříváme nad kahanem, dokud se nerozpustí za vzniku žlutého roztoku (Obr. 6). K roztoku opatrně přikapáváme 15% NaOH, přičemž při nadbytku NaOH se roztok zabarví do temně oranžové barvy (Obr. 7). Stejně tak reagují i další polymery na bílkovinné bázi (např. polyamid).



Obr. 6: Žluté zabarvení rozpuštěného galalitu

Obr. 7: Zabarvení roztoku galalitu po reakci s NaOH

Acetát celulózy

U acetátu celulózy lze využít přítomnost acetátové skupiny, kterou lze dokázat pomocí testu za tvorby ethylacetátu s ovocnou vůní.

Postup: Do zkumavky vložíme cca 0,5 g vzorku a zalijeme 1 ml konc. H_2SO_4. Zkumavku zahříváme nad plamenem kahanu, dokud se vzorek úplně nerozpustí (vznikne hnědý roztok) – v tomto bodě můžeme cítit u ústí zkumavky štiplavý zápach kyseliny octové. Roztok ve zkumavce necháme zchladnout a přidáme k němu pár kapek ethanolu – v přítomnosti acetátové skupiny můžeme u ústí zkumavky cítit ovocný zápach vznikajícího ethylacetátu. Pro lepší průkaznost je vhodné zápach porovnat s čistým ethylacetátem.

Fenolformaldehydové pryskyřice

Fenolformaldehydové pryskyřice lze určit na základě důkazu formaldehydu jeho reakcí s kyselinou chromotropovou (1,8-dihydroxynafthalen-3,6-disulfonová kyselina). Stejnou reakci však dávají i jiné formaldehydové pryskyřice.

Postup: Vzorek polymeru (cca 5x5 mm) vložíme do zkumavky s konc. H_2SO_4 a zahříváme nad plamenem kahanu, dokud se nerozpustí. K roztoku přidáme pár krystalků kyseliny chromotropové a dále zahříváme do vzniku tmavě modrého zabarvení (Obr. 8).

Obr. 8: Pozitivní reakce na přítomnost formaldehydu

Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid má v molekule navázaný chlor, který lze určit Beilsteinovým testem, při kterém se barví plamen v přítomnosti mědi do zelena.

Postup: Měděný drát vyžíháme v plamenu kahanu a pak na něj naneseme malé množství vzorku. Drát se vzorkem vložíme do plamene kahanu a žíháme. Pokud začne plamen svítit jasně zeleně, je ve vzorku přítomný chlor (Obr. 9). Stejně může reagovat i např. chlorprenový kaučuk.

Obr. 9: Pozitivní reakce Beilsteinova testu

Polymethylmethakrylát

Důkaz polymethylmethakrylátu lze provést reakcí jeho monomeru s dusitanem sodným, kdy dojde k modrému zabarvení roztoku.

Postup: 0,5 g vzorku zahříváme ve zkumavce nad plamenem kahanu, dokud nezkondenzují na stěnách zkumavky kapky monomeru (methylmethakrylátu – MMA). Kapalný MMA přelejeme do čisté zkumavky, k němu přidáme 1 ml konc. HNO_3, protřepeme a zředíme 1 ml vody. Do roztoku přikapáváme 5% $NaNO_2$ ve vodě, dokud nevznikne modré zabarvení (Obr. 10).

Obr. 10: Důkaz polymethylmethakrylátu

Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice lze identifikovat na základě reakce důkazu bisfenolu A, který je jejich součástí.

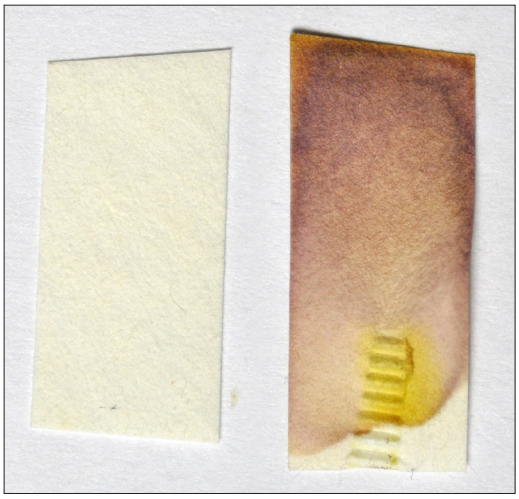
Postup: 0,1 g vzorku rozpustíme v 10 ml konc. H_2SO_4. K roztoku přidáme 1ml konc. HNO_3 a necháme 5 minut reagovat. Po 5 minutách opatrně přikapáváme 5% NaOH, dokud nevznikne na hladině souvislá vrstva (směs nemícháme). Pokud je bisfenol A přítomný, vytvoří se nad roztokem tenká vrstva zabarvena do červena (Obr. 11).

Obr. 11: Důkaz Bisfenolu A

Polyamid

Polyamid lze dokázat reakcí zplodin pyrolýzy s p-*NN*-dimethylaminobenzaldehydem v kyselém prostředí (činidlo na důkaz přítomnosti aminů), kdy dojde k červenofialovému zabarvení roztoku.

Postup: Vzorek o rozměrech cca 5x5 mm vložíme do zkumavky a zahříváme nad plamenem kahanu, dokud nedojde k jeho pyrolýze. Proužek filtračního papíru smočíme dvěma kapkami 15% p-*NN*-dimethylaminobenzadlehydu v methanolu a dvěma kapkami koncentrované HCl. Papírek vložíme do výparů ve zkumavce. Pokud jde o polyamid, dojde k červenofialovému zabarvení papírku (Obr. 12). Podobnou reakci však dává i polykarbonát a kaseinformaldehydové pryskyřice.

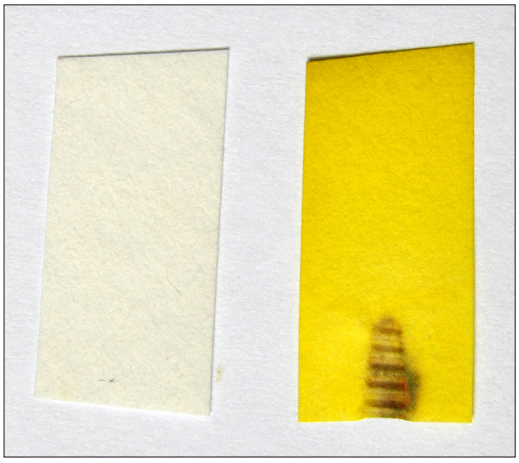


Obr. 12: Důkaz polyamidu (vpravo – zabarvený filtrační papír s p-NN-dimethylaminobenzaldehydem, vlevo – čistý papír)

Polyuretan

Zplodiny pyrolýzy polyuretanu reagují s p-*NN*-dimethylaminobenzaldehydem v kyselém prostředí za vzniku tmavě žlutého zabarvení.

Postup: Vzorek o rozměrech cca 5x5 mm vložíme do zkumavky a zahříváme nad plamenem kahanu, dokud nedojde k jeho pyrolýze. Proužek filtračního papíru smočíme dvěma kapkami 15% p-*NN*-dimethylaminobenzadlehydu v methanolu a dvěma kapkami ledové kyseliny octové. Papírek vložíme do výparů ve zkumavce. Pokud jde o polyuretan, dojde ke žlutému zabarvení papírku (Obr. 13).



Obr. 13: Důkaz polyuretanu (vpravo, vlevo – čistý filtrační papír)

LITERATURA

SHASHOUA, Y. *Conservation of plastics.* Burlington: Elservier, 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.

BETTS, L. *Plastics – Looking at the future and learning from the past*, Londýn: Archetype, ISBN 1904982433, 2008.

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.

Vydalo: Technické muzeum v Brně,
Metodické centrum konzervace, 2018
Purkyňova 105, 612 00 Brno / www.mck.tmbrno.cz
Zpracoval: Mgr. Karel Rapouch