

VPLYV VONKAJŠÍCH FAKTOROV NA
DEGRADÁCIU POLYMÉRNÝCH MATERIÁLOV
ZASTÚPENÝCH V ZBIERKACH MODERNÉHO
A SÚČASNÉHO UMENIA

LITERÁRNA REŠERŠ

SIMONA KLEMPOVÁ

Obsah

1	Úvod	3
2	Teoretická časť	5
2.1	Syntetické polymérne materiály v pamäťových a fondových inštitúciách	5
2.2	Súčasný stav zbierok moderného a súčasného umenia v slovenských pamäťových a fondových inštitúciách	5
2.3	Výroba a formulácie mäkkého polyvinylchloridu	6
2.3.1	<i>Historický vývoj polyvinylchloridu a mäkkého polyvinylchloridu</i>	6
2.3.2	<i>Polymér polyvinylchlorid</i>	14
2.3.3	<i>Mäkký polyvinylchlorid</i>	23
2.3.4	<i>Pomocné a prídavné látky pre PVC</i>	24
2.3.5	<i>Degradácia mäkkého polyvinylchloridu</i>	33
2.3.6	<i>Preventívna ochrana mäkkého polyvinylchloridu</i>	43
3	Experimentálna časť	44
3.1	Príprava modelových vzoriek	44
3.1.1	<i>Suroviny</i>	44
3.1.2	<i>Suchá zmes</i>	45
3.1.3	<i>Granulát</i>	46
3.2	Modelové vzorky	46
3.2.1	<i>Urýchlené svetelné starnutie</i>	48
3.2.2	<i>Urýchlené tepelné starnutie</i>	49
3.2.3	<i>Klimatizovanie</i>	49
3.3	Metódy hodnotenia stavu modelových vzoriek	49
4	Výsledky a diskusia	52
4.1	Vizualizácia farebnej zmeny modelových vzoriek	52
4.2	UV-Vis spektroskopia	55
4.3	Ramanova spektroskopia	75

4.4	Py-GC/MS	77
5	Záver	82
6	Zoznam použitej literatúry	83
7	Prílohy	91
	Príloha A: ATR-FTIR spektrá.....	92
	Príloha B: Ramanove spektrá	96
	Príloha C: Optická mikroskopia.....	101

1 Úvod

Polymérne materiály sú materiály spravidla pozostávajúce z polyméru – makromolekulárnej látky prírodného alebo syntetického pôvodu, zloženej z opakujúcich sa štruktúrnych jednotiek menších molekúl, tzv. monomérov, zvyčajne navzájom viazaných kovalentnými väzbami, a prísad. Podľa elasticko-plastických vlastností sa delia na termoplasty, reaktoplasty a elastoméry. Termoplasty, ako napr. polystyrén, polyolefíny (polyetylén, polypropylén), nylon, polyvinylchlorid či polyetyléntereftalát, možno pôsobením vyšších teplôt opakovane taviť, a tým uviesť do plastického stavu, kedy je možné meniť ich tvar, ktorý sa ochladením zase stabilizuje za vzniku tuhého materiálu s určitým stupňom elasticity. Dôvodom tohto správania sa je, že pri ich zahrievaní nedochádza k zmenám ich chemickej štruktúry. Naopak, pri reaktoplastoch, ako napr. pri polyesterových, epoxidových či fenolformaldehydových živiciach, vytvrdzovaním pôsobením tepla či sieťovacích činidiel počas ich tvarovania dochádza medzi reťazcami makromolekúl k vytváraniu priečných chemických väzieb, čo má za následok obmedzenú pohyblivosť reťazcov, a tým aj prakticky neelastické správanie a znemožnenie ich opätovného uvedenia do plastického stavu. Elastoméry, ktorých charakteristickými predstaviteľmi sú prírodný a syntetický kaučuk, sú na rozdiel od termoplastov a reaktoplastov ľahko deformovateľné už pri pôsobení malej vonkajšej sily a po prerušení pôsobenia deformujúcej sily majú schopnosť vrátiť sa do pôvodného stavu (Shashoua, 2008; Speight, 2011; McKeen, 2017; Liptáková, 2012; Eyerer, 2010).

Napriek tomu, že polymérne materiály ľudia využívajú už tisícročia, história syntetických polymérnych materiálov siaha len do začiatku 20. storočia, kedy boli syntetické polymérne materiály, ako bakelit a syntetický kaučuk, prvýkrát pripravené (Morawetz, 2000). K ďalším objavom a následnému navrhnutiu postupu priemyselnej výroby nových syntetických polymérnych materiálov, ako polyvinylchloridu (1930), polymetylmakrylátu (1933), polystyrénu (1935), nylonu (1938), polyetylénu (1942), polyuretánov (1943) či polypropylénu (1954), výrazne prispeli aj obe svetové vojny, rovnako ako aj objasnenie teórie chemických reakcií organických zlúčenín v medzivojnovom období, vďaka čomu sa stal ďalší vývoj syntetických polymérov viac systematickým (Burford, 2019; Chalmin, 2019; Speight, 2011; Feldman, 2008; Rasmussen, 2018, Shashoua, 2008; Crawford, 2017). Po záplave domácností, pracovísk a skoro každého priemyselného odvetvia syntetickými polymérnymi materiálmi si našli tieto materiály cestu aj k umelcom, ktorí reagovali na materiálóvu „revolúciu“ prebiehajúcu vo vtedajšej spoločnosti. Umelecké diela a predmety historického, vedeckého či kultúrneho

záujmu, zhotovené zo syntetických polymérnych materiálov, ale rovnako aj z polo-syntetických polymérnych materiálov (deriváty celulózy a vulkanizovaný prírodný kaučuk), dnes preto tvoria v mnohých svetových pamäťových a fondových inštitúciách podstatnú časť zbierok moderného a súčasného umenia, ktorej ale nebola doteraz venovaná dostatočná pozornosť. Viaceré polymérne materiály, spočiatku považované za relatívne stabilné materiály, začali v zbierkach veľmi rýchlo degradovať, čo viedlo k nenávratnej strate veľkého množstva predmetov, pričom ich degradácia často súvisí práve aj s prísadami, spomínanými na začiatku kapitoly, modifikujúcimi ich spracovateľské či úžitkové vlastnosti. Od prísad sa síce vyžaduje stabilita pri podmienkach spracovania a pri podmienkach, ktorým je vystavený polymérny materiál počas jeho využívania, a v neposlednom rade aj schopnosť zostať vo formulácii polymérneho materiálu po celú dobu životného cyklu výrobku tvoreného daným polymérnym materiálom, teda v polymérnom materiáli nemigrovať a ani sa z neho neodparovať, ale je potrebné si uvedomiť, že väčšina polymérnych materiálov je navrhnutá tak, aby sa ich životnosť pohybovala niekde medzi jedným až päťdesiatimi rokmi, a keďže väčšina predmetov z polymérnych materiálov umiestnených v zbierkach pamäťových a fondových inštitúcií je podstatne staršia, často dochádza k vyčerpaniu prísad ešte pred tým, než sa predmety dostanú do samotných zbierok, a preto sa koncom 20. storočia odborníci z oblasti ochrany kultúrneho dedičstva pustili do materiálového prieskumu zbierok moderného a súčasného umenia s cieľom identifikácie konkrétnych polymérnych materiálov prítomných v zbierkach a následného stanovenia ich stupňa degradácie, aby sa mohlo pristúpiť k ich nevyhnutnej ochrane (Mustalish, 2004; Baker, 2010; Martuscelli, 2010).

2 Teoretická časť

2.1 Syntetické polymérne materiály

v pamäťových a fondových inštitúciách

Prvé rozsiahle materiálové prieskumy zamerané na identifikáciu, kvantifikáciu a zhodnotenie stavu polymérnych materiálov prítomných v zbierkach moderného a súčasného umenia boli vykonané až koncom 20. storočia. Prieskumy vykonané v dvoch britských múzeách (Victoria and Albert Museum a British Museum) poukázali na nestabilitu piatich polymérnych materiálov, a to mäkkého polyvinylchloridu, nitrátu celulózy, acetátu celulózy, polyuretánov (najmä vo forme polyuretánovej peny) a vulkanizovaného kaučuku. Nestabilita polymérnych materiálov na báze celulózy bola očakávaná, keďže nitrát aj acetát celulózy patria medzi prvé človekom vyrábané polo-syntetické polymérne materiály, ktorých formulácie boli nedostatočne stabilizované a vo veľkej miere experimentálne, ale problematika nestability polyvinylchloridu a polyuretánov – syntetických polymérnych materiálov komerčne dostupných až približne koncom prvej polovice 20. storočia – je menej preskúmaná. Nestabilita všetkých piatich polymérnych materiálov bola zistená aj pri prieskume zbierok Dánskeho národného múzea a Škótskeho národného múzea. Táto skupina polymérnych materiálov okrem toho patrí do skupiny malígnych materiálov, z ktorých sa pri ich degradácii uvoľňujú látky škodlivé pre okolité materiály. K podobným záverom prišli aj posledné rozsiahle prieskumy zbierok vykonané v rámci medzinárodného projektu s názvom Popart – Preservation of Plastic Artefacts in Museums (Rychlý, 2018; Williams, 2002; Shashoua 2008; Madden, 2014; Keneghan 2012; Keneghan 1996).

2.2 Súčasný stav zbierok moderného a súčasného umenia v slovenských pamäťových a fondových inštitúciách

V slovenských pamäťových a fondových inštitúciách zatiaľ nebol vykonaný materiálový prieskum zbierok moderného a súčasného umenia, ale zo záznamov o výskyte polymérnych

materiálov v informačnom systéme ESEZ 4G, v súčasnosti používanom 80 slovenskými múzeami, vyplýva, že medzi osem najviac zastúpených druhov polymérnych materiálov v zbierkových fondoch moderného a súčasného umenia slovenských múzeí patrí kaučuk (10 %), bakelit (7 %), koženka – polyvinylchlorid a/alebo polyuretán (2%), epoxid (2 %), polyester (2 %), polystyrén (1 %), polyvinylchlorid (1%) a polykarbonátový substrát – CD nosiče (1 %). Avšak až 74 % materiálov bolo označených len pojmom plast alebo syntetický materiál a súčasný stav predmetov nebol zhodnotený vôbec (Gabčová, 2020).

2.3 Výroba a formulácie mäkkého polyvinylchloridu

Základnou zložkou formulácií polymérnych materiálov, a teda aj *mäkkého polyvinylchloridu* (ďalej len „PVC-P“), podľa materiálových prieskumov patriaceho medzi najviac zastúpené a najviac ohrozené syntetické polymérne materiály v zbierkach, je samotný *polymér – polyvinylchlorid* (ďalej len „PVC“), ktorý ale v čistom stave – rovnako ako väčšina polymérov – nemá ideálne vlastnosti na výrobu produktov, preto okrem polyméru zohrávajú dôležitú úlohu vo formuláciách PVC-P aj *prísady*, ktoré jednak zlepšujú spracovateľské vlastnosti PVC a jednak poskytujú variabilitu vo vlastnostiach výsledného syntetického polymérneho materiálu, čím sa rozširujú možnosti jeho aplikácií (McKeen, 2017; Shashoua, 2008; Ambrogio, 2017).

2.3.1 Historický vývoj polyvinylchloridu a mäkkého polyvinylchloridu

Homopolymér PVC ako hlavná zložka formulácií PVC-P pozostáva z monoméru chlóréténu, známeho pod triviálnym názvom *vinylchlorid*, ktorého syntéza zahriatím 1,2-dichlórétánu, pripraveného chloráciou etylénu, s hydroxidom draselným v alkohole bola prvýkrát zdokumentovaná už v roku 1835 francúzskym chemikom H. Regnaultom, ale polymerizačná schopnosť vinylchloridu nebola úplne známa až do roku 1872, kedy nemecký chemik E.

Baumann pri vystavení skúmaviek naplnených vinylchloridom pôsobeniu priameho slnečného žiarenia pozoroval tvorbu bielej zrazeniny – homopolyméru PVC. O pripravený polymér však v 19. storočí ešte nebol pre všeobecný nedostatok vedomostí o syntetických polyméroch záujem. Zlom nastal až na začiatku 20. storočia, kedy nadprodukcia acetylénu prinútila výskumných pracovníkov v priemyselnom sektore hľadať nové možnosti uplatnenia prebytočného acetylénu, čo značne prispelo k urýchleniu objavenia nového spôsobu prípravy vinylchloridu z acetylénu a chlorovodíka v prítomnosti katalyzátora chloridu ortuťnatého a za pôsobenia tepla, ktorý bol v roku 1912 patentovaný nemeckým chemikom F. Klattem, zamestnancom nemeckej spoločnosti Chemische Fabrik Griesheim-Elektron. Práve tento spôsob prípravy vinylchloridu sa stal základom jeho výrobného procesu používaného desiatky rokov. V ďalšom patente z roku 1913 F. Klatte uviedol zoznam zmäkčovadiel, ktoré bolo možné použiť pri mäkkčení PVC, ako napr. gáfor, krezoly, naftoly či trifenylfosfát, teda zmäkčovadlá, bežne používané v danom období pri mäkkčení nitrocelulózy. V ďalšom patente spoločnosti Chemische Fabrik Griesheim-Elektron z roku 1914 boli zase uvedené hlavné iniciátory radikálovej polymerizácie používané prakticky až dodnes, ako napr. organické peroxidy, ozonidy, anhydridy organických kyselín v kombinácii s kyslíkom alebo s kyslíkom produkujúcimi zlúčeninami, ako sú perboráty či perkarbonáty, z ktorých F. Klatte neskôr systematickým výskumom vybral benzoyl peroxid ako najideálnejší iniciátor polymerizácie vinylchloridu. Po patentoch F. Klatteho nasledovali ďalšie patenty zaoberajúce sa taktiež prevažne polymerizáciou vinylchloridu a premenou pripraveného PVC na užitočný materiál pomocou prísad či pôsobením rozpúšťadiel, čerpajúc tak poznatky práve z výrobných technológií derivátov celulózy. V tom istom období, kedy F. Klatte navrhol výrobu PVC termopolymerizáciou namiesto dovtedy využívannej fotopolymerizácie, ruský chemik I. Ostromislensky skúmal už možnosti polymerizácie vinylchloridu v roztoku a vo svojom patente uviedol aj zoznam vhodných rozpúšťadiel: brómbenzén, benzén, toluén, xylén a sírouhlík (Seymour, 1989; Mulder, 2001; Patrick, 2004; Shashoua, 2001; Kaufman 1968). Avšak veľkovýroba PVC na konci prvej svetovej vojny ešte neprichádzala do úvahy pre ťažkosti spojené najmä so spracovaním PVC, ktorého teplota degradácie je blízka jeho teplote mäknutia, čo v dôsledku obmedzení vtedy dostupných výrobných zariadení, neschopných udržať presné hodnoty teplôt, viedlo buď k jeho nedostatočnému zmäknutiu alebo jeho degradácii. Okrem toho bol samotný polymér PVC ako materiál na výrobu produktov pre jeho nadmernú krehkosť a nízku tepelnú stabilitu nepoužiteľný (Mulder, 2001; Patrick, 2004; Shashoua, 2001). A napriek tomu, že počas prvej svetovej vojny nastal istý pokrok vo výrobných technológiách polymérov a že výskumní pracovníci z už spomínanej spoločnosti Chemische Fabrik Griesheim-Elektron a ruský chemik I. Ostromislensky intenzívne skúmali spôsoby spracovania PVC na využiteľný

materiál, záujem o tento syntetický polymér v priemyselnom sektore krátko po skončení prvej svetovej vojny začal upadať. Výskum I. Ostromislenskeho bol pre nepokoje odohrávajúce sa v Rusku v roku 1917 ukončený. Spoločnosť Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, ktorá sa v roku 1925 stala súčasťou spoločnosti I.G. Farben, sa rozhodla projekt Klatteho taktiež ukončiť a navyše o rok neskôr stratil platnosť aj jeho patent, a tak si PVC-P musel počkať ešte niekoľko rokov, než sa z prostredia laboratória dostal do prostredia komerčného. Našťastie, napriek všeobecne upadajúcemu záujmu o PVC v priemyselnom sektore krátko po skončení prvej svetovej vojny sa mu niektorí výskumní pracovníci naďalej venovali (Mulder, 2001), pričom medzivojnové obdobie možno považovať za jedno z najdôležitejších období v histórii jeho vývoja, a to predovšetkým z hľadiska polymerizácie vinylchloridu, ale rovnako aj mäkkenia PVC. V 20. rokoch 20. storočia významne prispeli k rozvoju v oblasti polymerizácie PVC aj vedecké práce H. Staudingera – otca makromolekulovej chémie, ktorými položil základy makromolekulovej chémie, vďaka čomu mohli výskumní pracovníci pri výrobe PVC postupovať viac systematicky.

Začiatkom medzivojnového obdobia sa výskumní pracovníci venovali najmä polymerizácii vinylchloridu v roztoku, ktorá mala úplne nahradiť neefektívnu fotopolymerizáciu a problematickú termopolymerizáciu, ale pre svoje mnohé nevýhody, spočívajúce hlavne v namáhavom odstraňovaní rozpúšťadla, mala len obmedzenú možnosť aplikácie pri budúcej veľkovýrobe PVC, až na niektoré špeciálne prípady, napr. pri výrobe lakov na báze PVC, kde bolo možné použité rozpúšťadlo ponechať, a preto sa hľadali iné spôsoby polymerizácie vinylchloridu (Kaufman, 1968). Koncom 20. rokov 20. storočia sa začali skúmať možnosti výroby PVC emulznou polymerizáciou v takej podobe, ako ju poznáme dnes, a bola to práve emulzná polymerizácia, ktorá bola začiatkom 30. rokov 20. storočia vybraná ako hlavný technologický postup pri spustení pilotnej výroby PVC a o pár rokov neskôr aj jeho veľkovýroby nemeckou spoločnosťou I.G. Farben, v danom období zodpovednou za najväčší podiel komerčne vyrábaného PVC na území Nemecka. Emulzná polymerizácia bola zvolená ako hlavný technologický postup aj pri spustení pilotnej výroby PVC v USA pred začiatkom druhej svetovej vojny a vo Veľkej Británii počas druhej svetovej vojny (Seymour, 1989; Patrick, 2004; Kaufman, 1968; Titow, 1984), kde pre dostupnosť kaučuku pred začiatkom druhej svetovej vojny nebola ešte motivácia pracovať na vývoji PVC na rozdiel od USA, kde bol motiváciou dlhoročný záujem o nahradenie prírodného kaučuku syntetickým materiálom, a Nemecka, ktoré chcelo byť nezávislé od dodávateľov prírodného kaučuku (Kaufman, 1968). V 40. rokoch 20. storočia začali výskumní pracovníci vo Veľkej Británii a v USA testovať pri výrobe PVC už aj suspenznú polymerizáciu. Dôvodom ich záujmu o suspenznú polymerizáciu bola potreba nahradiť kaučuk

PVC-P s vysokou čistotou pri výrobe produktov v kabelárskom priemysle, keďže Japonsko v tomto období okupovalo hlavné lokality na Ďalekom východe, odkiaľ sa prevažne kaučuk do USA a Veľkej Británie dovážal, a preto sa používanie suspenznej polymerizácie spočiatku rozšírilo len na území USA a Veľkej Británie, pričom v Nemecku naďalej dominantným technologickým postupom výroby PVC zostala napriek mnohým výhodám suspenznej polymerizácie emulzná polymerizácia. V prvej polovici 50. rokov 20. storočia suspenzná polymerizácia ale nakoniec postupne dosiahla komerčnú dominanciu po celom svete (Shashoua 2001; Nass, 1998; Mulder, 2001; Kaufman, 1968), o čom svedčia aj publikácie vydané v druhej polovici 20. storočia. W. V. Titow v publikácii z roku 1984 uvádza, že suspenznou polymerizáciou sa celosvetovo vyrábalo v 80. rokoch 20. storočia až 80 % PVC z celového množstva komerčne produkovaného PVC, zatiaľ čo emulznou polymerizáciou sa vyrábalo len 10 až 15 %, polymerizáciou v bloku (Titow, 1984), na ktorej sa v komerčnom sektore začalo pracovať už v 30. rokoch 20. storočia (Nass, 1998), len okolo 10 % a najmenšie množstvo – menej ako 3 % – sa vyrábalo polymerizáciou v roztoku, ktorá sa neskôr takmer výhradne používala len na výrobu kopolymérov PVC a produktov na báze PVC určených na povrchové úpravy materiálov (Titow, 1984). L. Nass v publikácii z roku 1998 uvádza veľmi podobné údaje, ale týkajúce sa len amerického trhu v 90. rokoch 20. storočia, kedy sa suspenznou polymerizáciou komerčne vyrábalo až 75 % PVC, emulznou polymerizáciou sa vyrábalo len 12 %, polymerizáciou v bloku 10 % a 3 % sa vyrábali mikrosuspenznou polymerizáciou (Nass, 1998).

V medzivojnovom období okrem vylepšenia polymerizácie vinylchloridu, ako už bolo raz spomenuté, nastal pokrok aj v mäkkčení PVC rozšírením zoznamu zmäkčovadiel použiteľných pri jeho mäkkčení, k čomu 20. rokoch 20. storočia prispel aj I. Ostromislensky, aj keď väčšina navrhovaných zmäkčovadiel, dovtedy používaných pri mäkkčení nitrocelulózy, sa nakoniec ukázala ako nevhodná na použitie pri mäkkčení PVC, a tak sa časom zoznam skrátil na dve najvhodnejšie zmäkčovadlá, a to trikrezylfosfát (TCP), spomínaný v patente z roku 1929 v súvislosti s mäkkčením vinylových polymérov, a dibutylftalát (DBP), spomínaný v patente z roku 1930. Ftaláty sa prvýkrát objavili ako zmäkčovadlá pre deriváty celulózy už v patente z roku 1920 a od tohto roku do začiatku druhej svetovej vojny boli patentované viaceré zmäkčovadlá na báze ftalátov určené na mäkkčenie PVC, medzi nimi aj difenylftalát (DPhP), patentovaný americkou spoločnosťou Eastman, či dietylftalát (DEP), patentovaný americkou spoločnosťou U.S. Industrial Alcohols, ale po roku 1933, kedy PVC-P nadobudol z komerčného hľadiska význam, sa do konca druhej svetovej vojny požívali pri jeho výrobe najmä už spomínaný TCP a DBP. Tieto zmäkčovadlá aj spolu s o-nitrodifenyléterom uviedol v svojom patente z roku 1932 J. E. Wolfe z americkej spoločnosti B.F. Goodrich. Patent J. E. Wolfa je považovaný

za prvý patent výroby tvarovateľného PVC bez použitia rozpúšťadla, ale hlavné zásluhy za komercializáciu PVC-P sa pripisujú W.L. Semonovi, taktiež zamestnancovi americkej spoločnosti B.F. Goodrich. W.L. Semon v svojom patente z roku 1932 uviedol rovnaké zmäkčovadlá ako J.E. Wolfe, pričom PVC mal byť podľa jeho patentu rozpustený v niektorom zo zmäkčovadiel pri zvýšenej teplote a následne ochladený za vzniku elastického materiálu (Kaufman, 1968), ktorý už v 30. rokoch 20. storočia americká spoločnosť B.F. Goodrich začala predávať pod obchodným názvom Koroseal – PVC mäkkčený predovšetkým pomocou TCP (Seymour, 1989; Brous, 1935; Kaufman, 1968). V roku 1935 nastal vďaka už spomínanému W.L. Semonovi a nezávisle od neho G. Wickovi z nemeckej spoločnosti I.G. Farben ďalší pokrok v mäkkčení PVC. W.L. Semon a G. Wick sa pokúšali mäkkčiť PVC jeho miešaním so zmäkčovadlami v miešačke pri zvýšenej teplote namiesto mäkkčenia PVC len jeho rozpúšťaním v zmäkčovadle pri zvýšenej teplote, čo otvorilo dvere novým možnostiam, predovšetkým miešaniu PVC aj s inými prísadami. Ich patentami boli položené základy výroby PVC-P v USA a v Nemecku, v krajinách v tomto období patriacich medzi hlavných výrobcov PVC-P na svete. K ďalšiemu významnému rozšíreniu zoznamu zmäkčovadiel prišlo až po skončení druhej svetovej vojny (Seymour, 1989; Patrick, 2004; Kaufman, 1968).

V medzivojnovom období boli taktiež navrhnuté viaceré spôsoby stabilizácie PVC, keďže na začiatku jeho výroby o jeho degradácii nevedeli takmer nič, prvé pokusy stabilizovať PVC boli založené na empirickom skúmaní. Koncom 20. rokov 20. storočia intuitívne prišli na to, že s nestabilitou PVC súvisí voľná kyselina pochádzajúca z procesu polymerizácie, ktorej množstvo vo výslednom polymérnom materiáli bolo síce malé, ale pri vystavení polymérneho materiálu extrémnejším podmienkam malo nepriaznivý vplyv na jeho stabilitu, a preto sa v patente nemeckej spoločnosti I.G. Farben z roku 1928 uvádza použitie amínov vo formulácii PVC za účelom jeho stabilizácie a v patente americkej spoločnosti Carbide & Carbon Chemicals z roku 1931 sa okrem amínov uvádza aj použitie anorganických zlúčenín, ako napr. oxidov alkalických kovov, oxidov ťažkých kovov či uhličitanov, ale tento spôsob stabilizácie nenadobudol v povojnovom období v oblasti priemyselnej výroby PVC veľký význam, hoci v Nemecku od roku 1932 až do povojnového obdobia bolo práve oštiepenie emulzného PVC ešte pred jeho sušením počas jeho výroby roztokom zásaditej látky (napr. uhličitanu sodného) dominantným spôsobom jeho stabilizácie, išlo tak o tzv. predstabilizovaný PVC, čo ale v mnohých prípadoch nestačilo a výsledný PVC napriek stabilizácii podliehal značnej degradácii. Najväčší pokrok v oblasti stabilizácie PVC nastal na území USA. Väčšina navrhnutých stabilizátorov pre PVC v medzivojnovom období americkou spoločnosťou Carbide & Carbon Chemicals, ako napr. olovnaté stabilizátory, ako je síran olovnatý, bázičský síran

olovnatý či siričitan olovnatý, uvedené v patente z roku 1934, kovové mydlá, predovšetkým olovnaté a kademnaté, ako je olovnatý oleát, kademnatý laurát či kademnato-olovnatý stearát, alebo organokovové zlúčeniny na báze olova alebo cínu, uvedené už v patente z roku 1936, sa používala aj v druhej polovici 20. storočia. Okrem tepelnej stabilizácie sa v americkej spoločnosti Carbide & Carbon Chemicals zaoberali aj svetelnou stabilizáciou PVC a v jednom z patentov z roku 1934 uviedli viaceré príklady svetelných stabilizátorov, medzi nimi aj eugenol, metylsalicylát či guajakol, ktoré ale ako svetelné stabilizátory PVC nenadobudli žiadny význam. V USA, ale aj vo Veľkej Británii sa už prvej polovici 20. storočia používali stabilizátory, z ktorých sa mnohé používajú dodnes, zatiaľ čo v Nemecku sa pravdepodobne z politických dôvodov, keďže väčšina patentov na stabilizáciu PVC olovnatými stabilizátormi patrila práve USA a Veľkej Británii, alebo nedostatku olovnatých solí v danom období vyhýbali použitiu olovnatých stabilizátorov – najrozšírenejších tepelných stabilizátorov v USA a vo Veľkej Británii. Nemci navrhli vlastné tepelné stabilizátory, ktorými stabilizovali už predstabilizovaný PVC a z ktorých ako jediné významné z hľadiska stabilizácie PVC sa ukázali zlúčeniny 2-fenyлиндol a 1,3-difenyľmočovina (Kaufman, 1968; Nass, 1998).

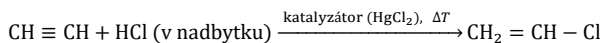
Pokrok v oblasti výroby PVC-P nepochybne súvisel aj s postupným rozširovaním jeho aplikácii od začiatku medzivojnového obdobia, kedy sa okrem prvých aplikácii PVC-P pri výrobe tlmiacich tesnení a vnútorného opláštenia nádrží v chemickom priemysle začal používať aj pri výrobe izolácii káblov, na ktoré sa v 30. rokoch 20. storočia práve spolu s oplášteniami nádrží v chemickom priemysle a flexibilnými potrubiami spotrebovalo najviac vyrobeného PVC-P (Kaufman, 1968), podlahovej krytiny, strešných membrán, záhradných hadíc, koženky (čalúnenie vozidiel, oblečenie, niektoré časti topánok či remienky na hodinky), podrážok na topánky, pršiplášťov, obrusov, sprchových závesov, nafukovacích výrobkov, fliaš, medicínskych pomôcok (krvné vaky, transfúzne vaky či hadičky) a lepiacich pásov (Shashoua, 2008; Kaufman 1968; Damage, 2012). Výroba PVC-P neustále rástla, aj keď všetky problémy spojené s jeho aplikáciou ešte neboli zďaleka vyriešené. K rastu jeho produkcie do veľkej miery prispela aj druhá svetová vojna, v ktorej si relatívne nehorľavý a trvácny PVC-P s dobrými izolačnými vlastnosťami a odolnosťou proti vlhkosti a rôznym chemikáliám našiel uplatnenie pri výrobe vojenského vybavenia, pričom šarže nižšej kvality, nespĺňajúce náročné vojenské kritéria kvality, často skončili práve vo výrobkoch určených pre civilistov, sťažujúcich sa vtedy na ich krehkosť a zápach, vznikajúci v dôsledku straty prchavých zmäkčovadiel. Na tento problém, samozrejme, spoločnosti zaoberajúce sa jeho výrobou ihneď reagovali. Pristúpili zodpovednejšie k označovaniu výrobkov štítkami, na ktorých boli odporúčania pre spotrebiteľov, ako správne zaobchádzať s daným výrobkom, a pracovali aj na vývoji nových zmäkčovadiel,

čo je dôvodom najväčšiu nárastu dostupných zmäkčovadiel v danom období. Mäkčenie polymérnych materiálov sa medzitým stalo samostatným odvetvím. Medzi reagujúcimi spoločnosťami bola vtedy aj už spomínaná americká spoločnosť B.F. Goodrich, ktorá dala chemikovi T.L. Greshamovi taktiež za úlohou nájsť zmäkčovadlá s vhodnejšími vlastnosťami. T. L. Gresham otestoval viac ako tisíc zlúčenín a nakoniec zo všetkých otestovaných zmäkčovadiel vybral práve dioktylfталát (DOP), patentovaný v roku 1943 (Kaufman, 1968). Zmäkčovadlo na báze DOP bolo od 50. rokov 20. storočia podľa dostupných zdrojov celosvetovo najpoužívanejšie univerzálne zmäkčovadlo vo formuláciách PVC-P a taktiež bolo identifikované aj vo viacerých predmetoch z PVC-P umiestnených v zbierkach pamäťových a fondových inštitúcií (Shashoua, 2001; Shashoua 2008). S ďalším zlepšením výrobnéj technológie a vlastností výsledného PVC-P, ale aj znížením jeho ceny prišlo v 50. rokoch 20. storočia k ešte väčšiemu nárastu jeho produkcie, a výroba PVC, ktorý bol spočiatku vyrábaný len v troch krajinách (USA, Veľká Británia a Nemecko), sa rozšírila aj do Francúzska, Talianska, Japonska, Belgicka, Švédska, Nórska, Švajčiarska, Holandska a krajín sovietskeho bloku (viď tab. 1) a dodnes patrí medzi najdôležitejšie syntetické polymérne materiály vôbec (Mulder, 2001; Patrick 2004; Nass, 1998; Kaufman, 1968).

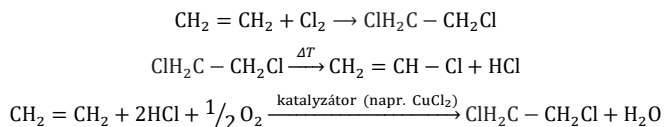
Tab. 1: Množstvo celosvetovo vyrobeného polyvinylchloridu za rok 1958 (Mulder, 2001)

Krajina	Výrobná kapacita v tonách za rok
USA	360 000
Nemecko	90 000
Krajiny sovietskeho bloku	85 000
Veľká Británia	65 000
Francúzsko	49 000-62 000
Taliansko	45 000
Japonsko	35 000
Belgicko	15 000
Švédsko	7 000
Nórsko	5 000
Švajčiarsko	5 000
Holandsko	3 000

Ďalšie zásadné zmeny v oblasti výroby PVC nastali až v polovici 60. rokov 20. storočia, kedy sa zmenila surovina na výrobu PVC. V tomto období sa začal rozvíjať petrochemický priemysel, vďaka čomu boli látky ako etylén dostupné vo veľmi veľkých množstvách, čím sa etylén stal lacnejšou surovinou ako dovtedy používaný acetylén, a tak sa namiesto postupu výroby vinylchloridu z acetylénu a chlorovodíka, preferovaného do začiatku 60. rokov, ktorý navyše prebiehal v prítomnosti katalyzátora na báze toxickéj ortuti:



začal vinylchlorid vyrábať pyrolýzou 1,2-dichlóretánu (Mulder, 2001; Patrick 2004; Nass, 1998; Kaufman, 1968) pri teplote približne 300 až 600 °C (Gilbert, 2017), pripraveného chloráciou alebo oxychloráciou etylénu, najčastejšie ich kombináciou, kedy sa pri oxychlorácii využíval recyklovaný chlorovodík z pyrolýzy 1,2-dichloreťanu:



A napriek tomu, že v 60. rokoch 20. storočia nadobudol v priemyselnom sektore význam aj nemäkčený polyvinylchlorid (ďalej len „PVC-U“), ktorým sa dovtedy zaoberali hlavne na území Nemecka, spotreba a množstvo vyrobeného PVC-P bola v porovnaní so spotrebou a množstvom vyrobeného PVC-U v 20. storočí oveľa vyššia, čo čiastočne vysvetľuje, prečo PVC-P patrí medzi najviac rozšírené syntetické polymérne materiály v zbierkach moderného a súčasného umenia (Mulder, 2001; Shashoua, 2001). Spotreba PVC v druhej polovici 20. storočia naďalej rástla, až na 70. roky, kedy prišlo po objavení karcinogenity vinylchloridu a pre prebiehajúcu ropnú krízu na istý čas k poklesu jeho spotreby (Titov, 1984).

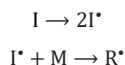
Na území Československa bol spočiatku PVC vyrábaný najmä v Chemických závodoch Wilhelma Piecka v Novákoch, kde sa vyrábal približne od roku 1948, a neskôr bol známy pod obchodným názvom Slovinyl. PVC bol najskôr vyrábaný emulznou polymerizáciou, pričom v 60. rokoch 20. storočia sa začal vyrábať aj suspenznou polymerizáciou, a v katalógu výrobkov z obdobia Československej federatívnej republiky (1990-1992) je v ponuke už aj mikrosuspenzný PVC (Bucák 1989; Katalóg výrobkov). Koncom 60. rokov Chemické závody rovnako ako spoločnosti iných krajín reagovali na zmeny prebiehajúce v chemickom priemysle a prešli na kombinovaný postup výroby vinylchloridu z acetylénu a etylénu. Od roku 1977 sa stala najväčším výrobcom plastov a elastomérov v Československej socialistickej republike spoločnosť Chemopetrol, ktorá od roku 1975 produkovala v koncernovom podniku Spolana v Neratoviciach suspenzný PVC pod obchodným názvom Neralit (Katalóg plastů a elastomerů, 1983). Z PVC-P sa na území Československa podľa informácií uvedených v katalógoch výrobkov z 80. a 90. rokov spomínaných spoločností vyrábali predovšetkým záhradné hadice, podlahové krytiny, profily, nízkomäkčené odpadné a drenážne rúry, tlmiace tesnenia, tesnenia pre tepelnoizolačné nápojové fľaše, tesniace profily do chladničiek a mrazničiek, korunkové uzávery na fľaše nealkoholických nápojov, fľaše, podložky, izolácie elektrických káblov, obalové

fólie, stavebné fólie, zmršťovacie hadičky, držadlá, rukoväte, polotovary na výrobu hračiek, holeňové časti obuvi či podošvy pre obuv (Katalog plastů a elastomerů, 1983; Katalóg výrobkov).

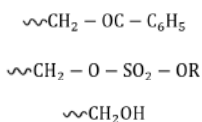
2.3.2 Polymér polyvinylchlorid

Polymér PVC, v ktorom sa pravidelne opakuje štruktúrna jednotka:

kde n je stupeň polymerizácie, v komerčnom PVC nadobúdajúci hodnotu 500 až 1500, čo zodpovedá teoretickému rozsahu hodnôt molekulovej hmotnosti okolo 31000 až 94000 (Titow, 1984), sa pripravuje *radikálovou polymerizáciou*, pozostávajúcou z troch fáz: iniciácia, propagácia a terminácia. Vo fáze *iniciácie* dochádza reakciou voľných radikálov, vytvorených rozpadom reaktívneho iniciátora I (zväčša acylperoxidu alebo peroxykarbonátu), s monomérom vinylchloridom M ku vzniku radikálu R^{\bullet} vstupujúceho do fázy propagácie, pričom táto metóda iniciácie vedie počas polymerizácie k zavedeniu fragmentov iniciátora do štruktúry koncov reťazca PVC (Liptáková, 2012; Wypych, 2020; Nass 1998):



Okrem fragmentov iniciátora môžu byť zavedené do štruktúry koncov reťazca PVC aj fragmenty emulzných či suspenzných činidiel, prípadne iných zlúčenín pridávaných do reakčnej sústavy. Príklady takto vzniknutých koncových skupín sú:

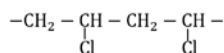


kde R je alkylový radikál (Titow, 1984).

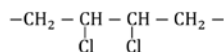
Vo fáze *propagácie* dochádza k reakcii radikálu R^{\bullet} s ďalším monomérom za vzniku rastového radikálu P^{\bullet} :



Vzniknutý rastový radikál P• následne reaguje s ďalšími prítomnými molekulami monoméru, čím dochádza k narastaniu dĺžky polymérneho reťazca, na ktorý sa monomér aduje dvoma spôsobmi, a to *hlava k päte*:

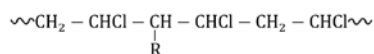


alebo *hlava k hlave*:

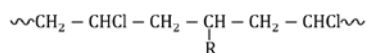


Zvyčajne prevažuje štruktúra hlava k päte, ale v niektorých ojedinelých prípadoch sa môžu formovať aj štruktúry hlava k hlave, ktoré prispievajú k tvorbe defektov. Vo fáze propagácie okrem *rastových reakcií* môžu prebiehať aj *prenosové reakcie*, konkurujúce rastovým reakciám a vyvolané zámerné či náhodne prenosovými činidlami, ktorými môžu byť prítomné nečistoty, rozpúšťadlo, ale aj samotný iniciátor, monomér či vznikajúci polymér. Prenosové reakcie vedú k zániku aktívneho centra na rastúcom polymérnom reťazci a k tvorbe častice, iniciujúcej rast nového reťazca (Liptáková, 2012; Wypych, 2020; Nass 1998).

V komerčne vyrábanom PVC sa zvyčajne nachádza 0,5 až 20 vetvení na 1000 atómov uhlíka, pričom sa predpokladá, že na každom piatom atóme uhlíka z tisíc je prítomná metylová skupina a na približne každom druhom atóme uhlíka z tisíc je naviazaný bočný reťazec pozostávajúci z viac ako piatich atómov uhlíka. Najpravdepodobnejšie štruktúry vetvenia sú:

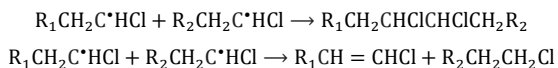


a

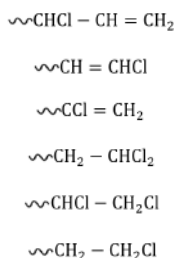


kde R je $-\text{CH}_2 - \text{CHCl}\sim$ alebo $-\text{CH}_3$ (Titow, 1984).

Poslednou fázou radikálovej polymerizácie je *terminácia*, počas ktorej dochádza k zániku rastových polymérnych radikálov za vzniku nereaktívnych produktov, a to buď mechanizmom vzájomného prepojenia dvoch rastových radikálov jednoduchou kovalentnou väzbou (*kombinácia*) alebo mechanizmom prenosu atómu, najčastejšie vodíka, z jedného rastového radikálu na druhý za vzniku dvojitej väzby v jednom z reťazcov (*disproporcionácia*), pričom kombinácia prevažuje (Liptáková, 2012; Wypych, 2020; Nass 1998):



Počas terminácie taktiež môže dochádzať reakciou s monomérom a/alebo časticami vznikajúcimi počas polymerizácie k zavedeniu ďalších typov koncových skupín do reťazca polyméru (Titow, 1984):



Polymér PVC je možné pripravovať už spomínanými piatimi technologickými postupmi: polymerizácia v roztoku, polymerizácia v bloku, emulzná polymerizácia, suspenzná polymerizácia a mikrosuspenzná polymerizácia.

Polymerizácia v roztoku je charakteristická tým, že je monomér aj vznikajúci polymér alebo len monomér rozpustný v použiteľnom rozpúšťadle, v ktorom polymerizácia prebieha. Okrem rozpúšťadla sú v typickej reakčnej sústave polymerizácie v roztoku aj iniciátory. Polymerizáciou v roztoku sa dá získať produkt s relatívne vysokou čistotou a taktiež tento technologický postup poskytuje dobrú kontrolu nad molekulovou hmotnosťou výsledného polyméru. Výhodou polymerizácie v roztoku oproti staršej fotopolymerizácii a termopolymerizácii je práve prítomnosť rozpúšťadla, ktoré znižovaním viskozity reakčnej sústavy umožňuje lepší odvod tepla a ktoré po ukončení syntézy môže byť pri niektorých polymérnych materiáloch na báze PVC ponechané alebo býva odstránené, čo je ale pomerne náročný proces, a aj preto z hľadiska komerčnej výroby PVC-P polymerizácia v roztoku nemala veľký význam, keďže sa touto metódou v 20. storočí komerčne vyrábalo len malé percento PVC z celkového množstva vyrobeného PVC, pričom týmto technologickým postupom sa vyrábali prevažne kopolyméry PVC a produkty na báze PVC určené na povrchové úpravy materiálov (Titow, 1984; Kaufman, 1968; Liptáková, 2012). Dnes polymerizácia v roztoku pri výrobe PVC z komerčného hľadiska nemá takmer žiadny význam (Wypych, 2020).

Polymerizácia v bloku patrí medzi najjednoduchšie technologické postupy polymerizácie z hľadiska zloženia reakčnej sústavy, ktorá pozostáva len z monoméru a iniciátora, najčastejšie acylperoxidu alebo peroxykarbonátu, vďaka čomu nie je potrebná príprava roztoku, voda,

sušenie, separácia a ani čistenie vody po syntéze polyméru. Je veľmi efektívna z hľadiska veľkosti výťažku a dá sa ňou pripraviť polymér s vysokou čistotou (Wypych, 2020; Titow 1984). Samotný proces polymerizácie v bloku pozostáva z dvoch štádií, pričom v 30. rokoch 20. storočia, kedy sa polymerizácia v bloku začala komerčne využívať, prebiehala syntéza len v jednom reaktore, ale v roku 1962 sa začali využívať už dva reaktory. V prvom štádiu prebiehajúcim v prvom reaktore zvyčajne pri teplote 60 až 70 °C (Wypych, 2020) dochádzalo k vzniku častíc polyméru PVC, ktoré boli pre nerozpustnosť PVC vo svojom monoméri vyzrážané z kvapalnej fázy reakčnej sústavy pozostávajúcej z monoméru vinylchloridu. Reakčná sústava bol v tomto štádiu intenzívne premiešavaná, aby prišlo k dobrému rozdispergovaniu vznikajúcich častíc v objeme monoméru a taktiež aby sa zabezpečil požadovaný tvar a uniformita týchto častíc (Titow, 1984). Pri relatívne nízkom stupni premeny okolo 7 až 12 % (Nass, 1998) bola už veľká časť nezreagovaného kvapalného monoméru absorbovaná do poréznej štruktúry častíc polyméru, čím dochádzalo k zvyšovaniu viskozity reakčnej sústavy, ktorej hodnota bola natoľko veľká, že neumožňovala efektívne miešanie reakčnej zmesi daným typom miešadla s danou intenzitou miešania, a preto bolo v tejto fáze potrebné premiestniť reakčnú zmes do druhého reaktora. Počas jej prenosu do druhého reaktora bolo do nej pridané ďalšie množstvo monoméru a iniciátora (Titow, 1984), ale vzhľadom na rozdielne teploty štádií bol pridaný do reakčnej zmesi iný typ iniciátora ako v prvom štádiu, resp. kombinácia dvoch až troch iniciátorov s dlhším polčasom rozpadu v porovnaní s iniciátormi z prvého štádia, keďže v druhom reaktore polymerizácia pokračovala pri teplote 50 až 60°C (Wypych, 2020) za neustáleho jemného premiešavania. V druhom reaktore dochádzalo k ďalšiemu rastu zrn polyméru až za vzniku suchého prášku. Polymerizácia bola ukončená na vopred učenom stupni premeny (zväčša okolo 80 %) odvádzaním nezreagovaného monoméru vinylchloridu (Titow, 1984). Zvyškový vinylchlorid bol oddelený od vzniknutého polyméru pri zvýšenej teplote okolo 90 až 100 °C priamo v druhom reaktore alebo v oddelenej nádobe pomocou striedania prítomnosti inertného plynu (Nass, 1998), najčastejšie dusíka (Wypych 2020), plniaceho funkciu nosného plynu (Titow, 1984), a vakuu. Neskôr sa ako nosné médium pre zvyškový monomér využívala aj para (Nass, 1998). Výsledný polymér bol nakoniec preosiaty, aby sa z neho odstránili väčšie častice polyméru (Gilbert, 2017). V 70. rokoch 20. storočia sa prvý reaktor vzhľadom na vyššiu rýchlosť prvého štádia prebiehajúceho v prvom reaktore začal používať v kombinácii s niekoľkými reaktormi druhého štádia (Nass, 1998) a taktiež nastalo rozšírenie jeho výroby z Francúzska do ďalších krajín po odkúpení licencie minimálne dvadsiatimi spoločnosťami po celom svete od francúzskej spoločnosti Pechiney-St Gobain (Gilbert, 2017), dnes známej pod názvom Arkema (Wypych, 2020), ktorá postup polymerizácie v bloku zdokonalila a ktorá

bola jedinou spoločnosťou na svete, kde sa do polovice 60. rokov 20. storočia komerčne vyrábali polyméry technologickým postupom polymerizácie v bloku (Gilbert, 2017). Nevýhodou polymerizácie v bloku je dlhé zahrievanie pri odstraňovaní zvyškového monoméru z polyméru, čo môže ovplyvniť farbu a stabilitu vzniknutého polyméru, komplikované odstraňovanie pary či inertného plynu zo zvyškového monoméru (Wypych, 2020) a vysoká rýchlosť polymerizácie v prvom štádiu, majúca za následok uzatváranie rastového radikálu vo vyzrážanom polyméri, čo sa prejaví spomalením terminácie (Liptáková, 2012). Pri polymerizácii v bloku sa uprednostňovala diskontinuálna výroba (Wypych, 2020). Veľkosť takto pripravených častíc polyméru je podobná veľkosti častíc suspenzného polyméru, až na ich tvar, ktorý je skôr sférický, a ich vyššiu objemovú hmotnosť. Častice polyméru pripraveného polymerizáciou v bloku sa vyznačujú vysokou transparentnosťou (Patrick, 2004).

Reakčná sústava pri *emulznej polymerizácii* je zvyčajne tvorená vodou, monomérom vinylchloridom, emulgátorom či emulgátormi, spravidla aniónovými povrchovo aktívnymi látkami (Patrick, 2004), ako napr. sekundárnymi alkylsulfonátmi alebo alkalickými soľami alkylsulfátov (Gilbert, 2017), a iniciátorom rozpustným vo vode, ako napr. peroxidom vodíka, komplexným redoxným systémom typu $H_2O_2/FeSO_4$ /kyselina askorbová (Titow, 1984; Wypych, 2020), tvoriacim voľné radikály vo vodnej fáze počas iniciácie polymerizácie (Titow, 1984), peroxidisíranom amónnym či peroxidisíranom draselným samotným alebo v kombinácii s redukčným činidlom (Titow, 1984; Wypych, 2020), napr. bisulfitmi alebo železnatými soľami (Gilbert, 2017), ktoré urýchľujú fázu iniciácie polymerizácie, a tým napomáhajú k znížovanej teplote polymerizácie. Súčasťou reakčnej sústavy môžu byť aj pufre či regulátory molekulovej hmotnosti polyméru (Gilbert, 2020). Napriek tomu, že história emulznej polymerizácie siaha až do obdobia približne 10. rokov 20. storočia, v takej podobe, ako ju poznáme dnes, bola prvýkrát zdokumentovaná až na prelome 20. a 30. rokov 20. storočia v americkom (U.S.P. 1,732,795) a nemeckom (DRP 558,890) patente, v ktorých boli prvýkrát ako emulgátory uvedené povrchovo aktívne látky, konkrétne oleát draselný, oleát amónny, oleát sodný a butylnaftalénsulfonát sodný, namiesto dovtedy používaných hydrofilných ochranných koloidov (želatíny, vaječného albumínu, škrobového mlieka či krvného séra), čo skôr zodpovedalo princípom neskôr objavenej suspenznej polymerizácie. Ako iniciátory boli v týchto patentoch uvedené vo vode rozpustné a v monoméri rozpustné peroxidy. Ďalší pokrok v emulznej polymerizácii nastal v roku 1931 vďaka patentu H. Fikentschera, pracujúceho pre nemeckú spoločnosť I.G. Farben, v ktorom sa ako iniciátory uvádzajú taktiež aj vo vode aj v monoméri rozpustné zlúčeniny, a napriek tomu, že si v tomto období ešte neboli vedomí dôležitosti použitia vo vode rozpustného iniciátora pre potreby emulznej polymerizácie, vo všetkých príkladoch formulácii reakčnej sústavy

emulznej polymerizácie uvedených v patente boli práve iniciátory rozpustné vo vode, a tak naozaj išlo o emulznú polymerizáciu a nie o suspenznú polymerizáciu, ako by tomu bolo pri použití v monoméri rozpustného iniciátora. Ako emulgátory sa v patente uvádzajú sodné soli esterov mastných kyselín s hydroxyalkylsulfónovými kyselinami. H. Fikentscher taktiež navrhol aj zavedenie pufrov do reakčnej sústavy. V patentoch z 30. rokov 20. storočia sa uvádzajú aj metódy koagulácie emulzie použitím predovšetkým síranu hlinitého. Od začiatku 30. rokov 20. storočia sa zoznam možných emulgátorov výrazne rozšíril, pričom od roku 1931 nemecká spoločnosť I.G. Farben používala ako emulgátor predovšetkým oxyoktadekansulfonát sodný. Vďaka vedeckej práci H. Fikentschera z roku 1938, opisujúcej princíp emulznej polymerizácie, ktorá poskytla kľúč k pochopeniu celého procesu, prišlo k ďalšiemu vylepšeniu emulznej polymerizácie, a emulzná polymerizácia sa pre svoje mnohé výhody v porovnaní s polymerizáciu v bloku a polymerizáciu v roztoku stala dominantným technologickým postupom výroby PVC (viď kapitola 1.2.1). Zo všetkých experimentálnych formulácií reakčnej sústavy emulznej polymerizácie bola v roku 1932 v Nemecku zvolená ako optimálna tá, ktorá pozostávala z deionizovanej vody, monoméru vinylchloridu, ktorý je vo vode málo rozpustný, už spomínaného oxyoktadekansulfonátu sodného (emulgátor), fosforečnanu sodného (pufer) a peroxidu vodíka (iniciátor), pričom neskôr sa využíval ako iniciátor aj peroxidisíran sodný. Do rotujúceho autoklávu, kde polymerizácia prebiehala, sa najprv priviedol emulgátor v deionizovanej vode s pufrom a až následne skvapalnený monomér vinylchlorid a iniciátor. Autokláv bol vybavený miešadlom, zabezpečujúcim dispergovanie monoméru vinylchloridu na veľmi jemné kvapôčky (Kaufman, 1968), migrujúce z vodnej fázy do vnútra micíel, vytváraných po dosiahnutí kritickej micelárnej koncentrácie molekulami emulgátora orientovaného hydrofilnou časťou smerom von a hydrofóbnou časťou smerom do vnútra micíel. Vo vnútri micíel následne vznikala aktívna monomerná fáza, a do tejto fázy vzhľadom na oveľa vyššiu koncentráciu micíel v porovnaní s koncentráciou kvapôčok monoméru, prítomných vo vodnej fáze, difundovali voľné radikály, vzniknuté rozpadom iniciátora vo vodnej fáze a iniciujúce polymerizačnú reakciu, rýchlejšie. Monomér spotrebovaný v reakcii bol nahradzovaný ďalším monomérom, difundujúcim z vodnej fázy do vnútra micíel a vznikajúce kvapôčky polyméru postupne počas polymerizácie narastali, a preto bolo občas potrebné na udržanie stability emulzie pridať ďalšieho množstva emulgátora (Liptáková, 2012; Nass, 1998; Gilbert, 2017). Polymerizácia prebiehala pri reakčnej teplote 40 až 50 °C (Kaufman, 1968), pričom v publikácii z roku 1984 sa uvádza už reakčná teplota v rozmedzí 40 až 60 °C (Titow, 1984). Autokláv musel byť pre exotermickú povahu reakcie chladený (Nass, 1998). Reakcia bola ukončená pri stupni premeny zväčša okolo 80 až 90 % odvádzaním nezreagovaného

vinylchloridu zo vzniknutej emulzie kvapôčok PVC, nazývanej aj latex (Kaufman, 1968; Titow 1984; Gilbert 2017, Wypych 2020). Do tejto emulzie sa následne pridával síran hlinitý za účelom koagulácie vzniknutého polyméru (Kaufman, 1968), hoci polymér je možné využiť aj vo forme spomínaného latexu, ale preferovaná bola práve suchá forma PVC (Nass, 1998). Po koagulácii PVC sa na odstránenie nezreagovaného vinylchloridu používala zväčša vákuová filtrácia, neskôr nahradená centrifugáciou (Kaufman, 1968). V publikácii z roku 1998 sa uvádza, že odstraňovanie nezreagovaného vinylchloridu od vzniknutého polyméru prebiehalo v druhej polovici 20. storočia v stripovacej nádobe, kde bol latex odplynený a následne zahriaty preplachovacím plynom (Nass, 1998). Sušenie polyméru od zvyškov vody najskôr prebiehalo v peciach pôsobením tepla, neskôr pri zníženom tlaku a koncom 30. rokov 20. storočia už prebiehalo sušenie v rozprašovacích sušiarňach, kde bol latex „atomizovaný“ na jemné kvapôčky, čím prišlo k zväčšeniu jeho plochy, vďaka čomu sa voda z polyméru v horúcom prostredí sušiarne rýchlo odparila. Suchý polymér sa následne usádzal na stenách či na dne sušiarne. Nevýhodou tejto metódy výroby PVC bola kontaminácia polyméru neprchavými zložkami reakčnej zmesi, predovšetkým emulgátormi a puframi, a preto sa v tomto období začal klásť väčší dôraz na používanie čo najmenšieho množstva týchto neprchavých zložiek v reakčnej sústave alebo na používanie zložiek, ktoré príliš neovplyvnia vlastnosti výsledného polyméru (Kaufman, 1968). Počas sušenia polyméru navyše dochádzalo k agregácii čiaštočiek polyméru, zodpovednej práve za nepravidelný tvar čiaštočiek so strednou veľkosťou okolo 40 až 50 μm , a preto sa často ešte pred ich finálnym triedením upravovali mletím (Nass, 1998; Gilbert, 2017, Patrick, 2004). Uvedeným postupom emulznej polymerizácie vinylchloridu sa od roku 1938 v Nemecku vyrábal PVC pre rastúci dopyt vo veľkých množstvách a rôznych triedach kvality, líšiacich sa predovšetkým hodnotou K, ktorá je priamo úmerná polymerizačnému stupňu a s jej s rastúcou hodnotou narastá tuhosť polymérneho materiálu. K hodnota vtedy komerčne vyrábaného PVC v Nemecku sa, neberúc do úvahy laky, menila v rozmedzí 60 až 80 v závislosti od aplikácie výsledného polymérneho materiálu (extrudované rúrky – 60 až 63, koženka – 65 až 75, opláštenie káblov – 61 až 71, náhrada kaučuku – 65 až 75 a dosky vysokej pevnosti – 78 až 80). V tomto období bola v priemysle viac využívaná diskontinuálna výroba, hoci v Nemecku pracovali už aj na vývoji kontinuálnej výroby PVC emulznou polymerizáciou, v porovnaní s ktorou bola diskontinuálna výroba najmä pre možnosť prípravy rôznych tried kvality PVC výhodnejšia (Kaufman, 1968), čo sa nezmenilo ani v období druhej polovice 20. storočia, kedy bola kontinuálna emulzná polymerizácia prevádzkovaná len veľmi malým počtom spoločností, a aj to predovšetkým v Nemecku (Titow, 1984). V USA a vo Veľkej Británii po spustení výroby PVC emulznou polymerizáciou koncom druhej polovice 20. storočia používali postup veľmi

podobný tomu v Nemecku len s menšími rozdielmi, predovšetkým vo formulácii reakčnej sústavy, napr. vo Veľkej Británii ako iniciátor používali peroxidisíran amónny hneď od samotného počiatku výroby a ako emulgátor Lissapol C, ktorého zloženie je chránene zákonom, pričom neskôr prešli na iný a efektívnejší emulgátor (Kaufman, 1968). Výhodou emulznej polymerizácie je vysoká rýchlosť polymerizácie, možnosť dobrého teplotného riadenia procesu, možnosť prípravy PVC s vysokou molekulovou hmotnosťou (Liptáková, 2012), rovnako ako pri polymerizácii v bloku a suspenznej polymerizácii závislou najmä od teploty polymerizácie (Nass, 1998), a s úzkou distribúciou molekulových hmotností (Liptáková, 2012). Hlavnou nevýhodou emulznej polymerizácie je znečistenie PVC emulgátorom, ktoré nepriaznivo ovplyvňuje jeho priehľadnosť a elektroizolačné vlastnosti (Gilbert, 2017).

Reakčná sústava *suspenznej polymerizácie* je tvorená disperzným prostredím – vodou, monomérom vinylchloridom, veľmi málo rozpustným v disperznom prostredí, iniciátorom rozpustnom vo vinylchloride (Liptáková, 2012), patriacim predovšetkým do skupiny organických peroxidov (Patrick, 2004), ako napr. diacyl peroxidov, peresterov či peroxydikarbonátov (Nass, 1968), a stabilizátorom či stabilizátormi suspenzie (Liptáková, 2012), najčastejšie čiastočne hydrolyzovaným polyvinylalkoholom alebo derivátmi celulózy (Nass, 1998; Wypych, 2020; Gilbert, 2017), zabráňujúcimi zhlukovaniu kvapiek monoméru, v ktorých prebieha polymerizácia a ktoré sú rozptýlené v disperznom prostredí intenzívnym miešaním (Liptáková, 2012). Okrem týchto zložiek môže reakčná zmes obsahovať aj pufre (Patrick, 2004), ako napr. uhličitan sodný (Gilbert, 2017). Prvýkrát bola suspenzná polymerizácia spomínaná v patente britskej spoločnosti Imperial Chemical Industries z roku 1933, ale ešte nie v súvislosti s výrobou PVC. Pri výrobe PVC bolo využitie suspenznej polymerizácie zaznamenané až v patente z roku 1935, kde bol ako stabilizátor suspenzie uvedený čiastočne hydrolyzovaný polyvinylalkohol. Tento patent značne prispel k začatiu veľkovýroby PVC suspenznou polymerizáciou nemeckou spoločnosťou Wacker začiatkom druhej svetovej vojny. Výroba prebiehala diskontinuálne v rotujúcom autokláve s miešadlom pri teplote 40 až 60 °C za prítomnosti polyvinylalkoholu ako stabilizátora disperzie a benzoyl peroxidu ako iniciátora polymerizácie (Kaufman, 1968). V publikácii z roku 1998 sa uvádza teplota suspenznej polymerizácie v rozmedzí 45 až 75 °C (Nass, 1998). V literatúre z druhej polovice 20. storočia sa taktiež uvádza rozdelenie stabilizátorov suspenzie na primárne, ovplyvňujúce veľkosť častíc vznikajúceho polyméru, ako napr. deriváty celulózy alebo polyvinylalkoholy so stupňom hydrolyzy 75 až 90 %, a sekundárne, ovplyvňujúce porozitu polyméru, ako napr. povrchovo aktívne látky s hydrofilno-lipofilnou rovnováhou okolo 4 až 10 či polyvinylalkoholy so stupňom hydrolyzy 25 až 40 % (Nass, 1998; Wypych, 2020). Autokláv musel byť po začatí suspenznej polymerizácie rovnako ako pri emulznej polymerizácii pre

exotermickú povahu reakcie chladený (Nass, 1998). Vzhľadom na istý konflikt v záznamoch sa nevie, či bola polymerizácia v počiatkoch výroby PVC zastavená pri stupni konverzie okolo 65 % alebo 90 až 95 % odvdzaním nezreagovaného vinylchloridu. V literatúre z druhej polovice 20. storočia sa uvádza stupeň konverzie okolo 80 až 90 % (Titow, 1984). Vzniknutá kaša polyméru sa po skončení polymerizácie nechala usadiť, prefiltrovala sa a následne sa premyla vodou. Usádzanie sa výslednej kaše polyméru je jednou z hlavných výhod suspenznej polymerizácie oproti emulznej polymerizácii, kde po skončení polymerizácie zostane stabilná emulzia, z ktorej sa polymér odstraňuje podstatne ťažšie. Po premytí výslednej kaše vodou sa voda od polyméru oddelila centrifugáciou (Kaufman, 1968). V druhej polovici 20. storočia sa nezreagovaný vinylchlorid odstraňoval už pomocou pary pri zvýšenej teplote priamo v reaktore alebo v oddelenej špeciálnej nádobe (Titow, 1984; Nass, 1998). Sušenie vlhkého polyméru prebiehalo v horúcom vzduchu pri teplote 80 až 100 °C. Týmto postupom sa vyrábalo v začiatkoch veľkovýroby PVC v Nemecku len 7 % komerčne vyrábaného PVC, keďže dominantným technologickým postupom výroby PVC v Nemecku na rozdiel od USA a Veľkej Británie bola emulzná polymerizácia. Vo Veľkej Británii sa počas druhej svetovej vojny na stabilizáciu suspenzie používala v Imperial Chemical Industries polyakrylová kyselina, polymetakrylová kyselina alebo polyestery, a na iniciáciu polymerizácie sa používal benzoyl peroxid. Polymerizácia prebiehala v autokláve pri teplote 55 °C a výsledný polymér bol spracovaný podobným spôsobom ako v Nemecku (Kaufman, 1968). Výhodou suspenznej polymerizácie je rovnako ako pri emulznej polymerizácii možnosť dobrého teplotného riadenia procesu, ale zároveň býva výsledný polymér znečistený látkami, prídavanými do reakčnej sústavy na zlepšenie priebehu polymerizácie (Liptáková, 2012). Takto pripravený polymér ma strednú veľkosť častíc okolo 100 až 150 μm a častice polyméru sú nepravidelného tvaru (Patrick, 2004).

Mikrosuspenzná polymerizácia je veľmi podobná emulznej polymerizácii (vid' tab. 2). Reakčná sústava pozostáva z vody, vinylchloridu, iniciátora rozpustného vo vinylchloride, ako napr. lauroyl peroxidu, a emulgátora, ako napr. alkyl aryl sulfonátov alebo alkyl sulfonátov (Wypych, 2020), pričom reakčná zmes najprv podlieha dispergácii v homogenizátore za vzniku malých kvapôčok a až potom je privedená do autoklávu, kde sa zahreje za miešania na teplotu polymerizácie za vzniku stabilnej emulzie – latexu, ktorý sa ďalej spracováva rovnako ako latex vzniknutý pri emulznej polymerizácii (Wypych, 2020; Gilbert, 2017; Titow 1984). Veľkosť častíc takto pripraveného polyméru vo vzniknutom latexe je približne 0,1 až 1,5 μm a podobne ako polymér pripravený emulznou polymerizáciou sa využíva najmä na výrobu plastisolu (Patrick, 2004). História používania mikrosuspenznej polymerizácie pravdepodobne siaha len do 70. rokov 20.storočia vzhľadom na to, že Kaufman ju vo svojej práci z roku 1968 (Kaufman,

1968) ešte nespomína a najstaršie patenty dostupné v online databázach patentov, zaoberajúce sa mikrosuspenznou polymerizáciou pri výrobe PVC, sa datujú práve do začiatkov 70. rokov 20. storočia.

Tab. 2: Typická formulácia reakčnej sústavy rozdielnych typov technologických postupov polymerizácie (Wypych, 2020)

zložka reakčnej sústavy	technologický postup polymerizácie		
	emulzná polymerizácia	suspenzná polymerizácia	mikrosuspenzná polymerizácia
	hmotnostné diely zložiek na 100 hmotnostných dielov vinylchloridu		
vinylchlorid	100	100	100
voda	110-180	120	137
iniciátor rozpustný vo vode	1,0-1,2	-	-
iniciátor rozpustný vo vinylchloride	-	0,03-0,16	0,2
emulgátor	1-2	-	1
stabilizátor suspenzie	-	0,05-0,10	-

2.3.3 Mäkčený polyvinylchlorid

Mäkčený polyvinylchlorid sa pripravuje miešaním PVC s prísadami. Hlavnými prísadami sú zmäkčovadlá a tepelné stabilizátory a okrem týchto prísad môže PVC-P obsahovať aj masťová, antioxidanty, svetelné stabilizátory, UV stabilizátory, biostabilizátory, retardéry horenia, plnivá, farbivá alebo pigmenty, prípadne ďalšie prísady určené do špeciálnych aplikácií PVC-P, ako napr. antistatické činidlá (Gilbert, 2017; Shashoua, 2008; Čaučík, 1985). Miešanie PVC s prísadami môže prebiehať buď za studena pri teplote do približne 50 °C v nízkorychlostných miešačkách za vzniku skôr vlhkej zmesi, ktorá zväčša nie je dôkladne rozdispergovaná a v následnom kroku jej spracovania tavením dochádza k jej ďalšiemu miešaniu a mäčkaniu, alebo za horúca pri teplote približne 100 °C v zahrievaných nízkorychlostných alebo vysokorychlostných miešačkách spravidla spojených ešte so studenou miešačkou za vzniku suchej a sypkej práškovej zmesi alebo suchého a sypkého aglomerátu. Vzniknutá suchá zmes sa môže ešte spracovať granulovaním. Takto pripravená suchá zmes alebo granulát sa následne spracováva vo forme taveniny najčastejšie vytláčaním (hadice, tesnenia, fólie či oplášťovania káblov), valcovaním (podlahové krytiny či koženka), lisovaním, pretláčaním, vstrekaním, vyfukovaním (rôzne fólie a polotovary na výrobu tašiek) a vytlačiacim vyfukovaním alebo vstrekovacím vyfukovaním (duté výrobky, ako napr. fľaše a nádoby). Fólie a dosky z PVC-P sa ďalej môžu spracovávať tvarovaním, najčastejšie vákuovým, na rôzne obalové materiály alebo časti obalov. PVC sa môže taktiež spracovávať jeho dispergovaním v zmäkčovadle samotnom alebo v zmäkčovadle v kombinácii s rozpúšťadlom za vzniku plastisolu, ktorý sa ďalej spracováva predovšetkým odlievaním (časti obuvi) a namáčaním

(rukavice s alebo bez textilného podkladu) (Titow, 1984; Liptáková, 2012). Technológie používané spočiatku na spracovanie PVC-P pochádzali z priemyslu spracovania kaučuku a derivátov celulózy, pričom postupne dochádzalo k vylepšovaniu týchto technológií a ich prispôsobovaniu sa potrebám PVC (Kaufman, 1968).

2.3.4 Pomocné a prídavné látky pre PVC

2.3.4.1 Zmäkčovadlá

Zmäkčovadlá, ktorých množstvo sa v PVC-P pohybuje v rozmedzí od 20 do 100 dsk (Shashoua, 2001; Katalóg plastů a elastomerů, 1983), sú zväčša organické látky a ich hlavnou úlohou je zvýšiť flexibilitu PVC (Čaučík, 1985). Zmäkčovadlá sa delia na *vnútorné* a *vonkajšie*, ale vzhľadom na to, že vnútorne mäkký PVC sa pripravuje kopolymerizáciou vinylchloridu s iným monomérom za vzniku kopolymérov PVC, bude táto kapitola venovaná len vonkajším zmäkčovadlám (Daniels, 2009). Vonkajšie zmäkčovadlá možno ďalej rozdeliť na *primárne* (dobře kompatibilné s PVC), rozpúšťajúce PVC a vyvolávajúce želatináciu, ktoré sa môžu využívať na zmäkčovanie PVC samostatne bez prídavku iných zmäkčovadiel, a *sekundárne* (horšie kompatibilné s PVC), nerozpúšťajúce PVC, ktoré sa musia využívať len v kombinácii s primárnymi zmäkčovadlami. Do prvej skupiny zmäkčovadiel patria zlúčeniny s polárnou skupinou viazanou na nepolárnom zvyšku, teda zlúčeniny tzv. polárno-aromatického typu, v ktorých je benzénové jadro polarizovateľné vplyvom π -elektrónov. Molekula primárneho zmäkčovadla, prejavujúca sa ako dipól, je vťahovaná medzi póly reťazca PVC a prenáša medzi reťazcami PVC príťažlivé sily, vďaka čomu dochádza k vzniku podobnej štruktúry ako vo vulkanizovanom kaučuku, ale s tým rozdielom, že vznikajúce priečne väzby majú fyzikálny charakter a nie chemický ako vo vulkanizovanom kaučuku. Patria sem estery kyseliny ftalovej či tirkrezylfosfát, patriaci do skupiny arylesterov kyseliny fosforečnej. Molekuly sekundárnych zmäkčovadiel sa taktiež skladajú z polárnej a nepolárnej časti, ale ich nepolárna časť nie je schopná polarizácie. Sú to látky polárno-alifatického typu. Napriek tomu, že dipól prítomnej polárnej skupiny je vťahovaný medzi makromolekuly PVC, alifatická časť molekuly zmäkčovadla tienením polárnej skupiny bráni prenášaniu príťažlivých síl medzi makromolekulami PVC, preto tieto zmäkčovadlá veľmi ľahko migrujú z PVC-P na jeho povrch. Patria sem estery alifatických kyselín s alifatickými alkoholmi alebo alkylestery kyseliny fosforečnej, ako napr. trioktylfosfát (Čaučík, 1985).

Najviac využívanými primárnymi zmäkčovadlami vo formuláciách PVC-P pred rokom 1950 boli trikrezylfosfát (TCP) a veľmi prchavé ftaláty – dibutylftalát (DBP) a (Gilbert, 2017; Wilkes, 2005) a di-izobutylftalát (DIBP) (Titow, 1984), po roku 1950 nahradené menej prchavým DOP, ktorý bol z hľadiska spotrebovaného objemu v druhej polovici 20. storočia najviac používaným univerzálnym primárnym zmäkčovadlom do všetkých aplikácií PVC-P. Prvé miesto by si pravdepodobne udržal až do súčasnosti, keby v 80. rokoch 20. storočia Národný inštitút pre výskum rakoviny v USA nevyslovil pochybnosti o jeho zdravotnej neškodlivosti. Napriek tomu, že rozsiahle toxikologické testy nakoniec ukázali, že DOP nepredstavuje vôbec až také zdravotné riziko, ako sa spočiatku nazdávali, jeho spotreba začala pre negatívne vnímanie verejnosti neskôr výrazne klesať (Gilbert, 2017; Wilkes, 2005; Čaučík, 1985). V Európe bol neskôr označený za reprodukčne toxickú látku, následkom čoho bolo jeho použitie v hračkách, medicínskych pomôckach a v produktoch určených pre potravinársky priemysel úplne zakázané, rovnako ako aj použitie v porovnaní s DOP menej používaného diizooktylftalátu (DIOP), považovaného z hľadiska vlastností za ekvivalent k DOP (Titow, 1984). DOP aj DIOP boli nahradené diizononylftalátom (DINP), diizodecylftalátom (DIDP), bis(2-propylheptyl)ftalátom (DPHP), bis(2-etylhexyl)tereftalátom (DEHT) a neftalátovými zmäkčovadlami, ktoré postupne vytlačili DOP zo všetkých aplikácií PVC-P, a to najmä v Európe. Najviac používané zmäkčovadlá sa z hľadiska spotrebovaného objemu stali práve spomínané univerzálne primárne zmäkčovadlá DINP, DIDP a DPHP, pričom DINP a DIDP boli spomínané Titowom už začiatkom 80. rokov ako vtedy už dostupné a používané zmäkčovadlá pre PVC (Gilbert, 2017; Rijavec, 2020; Titow, 1984), patriace do skupiny esterov kyseliny ftalovej, v 80. rokoch 20. storočia ešte stále tvoriacich najväčší podiel z celkovej spotreby zmäkčovadiel, 70 až 75 %, (Čaučík, 1985), pričom viac ako 90 % zmäkčovadiel bolo spotrebovaných v oblasti mäkkčenia PVC (Rijavec, 2020). Druhou najviac používanou skupinou zmäkčovadiel, tvoriacou 5 % z celkovej spotreby zmäkčovadiel, boli estery kyseliny fosforečnej (Čaučík, 1985), z ktorých najdôležitejšie boli práve málo prchavé a nehorľavé triarylfosfáty, v minulom storočí tvoriace 80 až 90 % z celkovej spotreby esterov kyseliny fosforečnej v oblasti mäkkčenia PVC (Titow, 1984) a používané najmä v extrémne namáhaných výrobkoch z PVC-P (Čaučík, 1985). Hlavným predstaviteľom triarylfosfátov bol už spomínaný TCP (Titow, 1984), ktorý bol ale zo zdravotného hľadiska menej výhodný ako estery kyseliny ftalovej (Čaučík, 1985). Zvyšok z celkovej spotreby zmäkčovadiel tvorili špeciálne skupiny zmäkčovadiel, ako napr. estery alifatických dikarboxylových kyselín (sekundárne zmäkčovadlá), estery kyseliny citrónovej (primárne zmäkčovadlá), estery kyseliny trimelitovej (primárne zmäkčovadlá), epoxidované mastné kyseliny (sekundárne zmäkčovadlá), epoxidované estery mastných kyselín (primárne/sekundárne zmäkčovadlá), polyestery (primárne

zmäkčovadlá) či estery alkylsulfónových kyselín s fenolmi a krezolmi (primárne zmäkčovadlá) (Čaučík, 1985; Titow, 1984), veľmi populárne v Nemecku v období pred, počas a pár rokov po druhej svetovej vojne (Kaufman, 1968; Wilkes 2005).

2.3.4.2 Mastivá

Mastivá, ktorých množstvo vo formuláciách PVC-P je menšie ako 0,5 dsk (Čaučík, 1985) a ktorými sa literatúra prakticky až do 60. rokov 20. storočia nezaoberala (Titow, 1984; Čaučík, 1985), sú pomocné látky, uľahčujúce spracovanie PVC-P tým, že upravujú jeho tokové vlastnosti v stave taveniny a taktiež aj adhéziu tejto taveniny k inými materiálom. Rozdeľujú sa na *vonkajšie* s obmedzenou znášanosťou s PVC, znižujúce trenie a adhéziu medzi taveninou PVC-P a pracovným povrchom spracovateľského stroja či foriem, a *vnútorné* s dobrou znášanosťou s PVC, znižujúce vnútorné trenie taveniny PVC-P. Avšak žiadne masivo nepôsobí nikdy vždy čisto ako vonkajšie alebo vnútorné. Vo formuláciách PVC-P sa používali takmer výhradne vonkajšie mastivá, ako napr. polyetylénový vosk či parafín (Čaučík, 1985; Titow, 1984), keďže v PVC-P ako vnútorné masivo slúži práve prítomné zmäkčovadlo (Gilbert, 2017).

2.3.4.3 Tepelné stabilizátory

Tepelné stabilizátory – zlúčeniny schopné v rôznom rozsahu zvýšiť odolnosť polymérneho materiálu proti pôsobeniu tepla oddialením alebo spomalením priebehu tepelných degradačných procesov, čím obmedzia nežiaduce následky tepelnej degradácie, patria vzhľadom na citlivosť PVC proti pôsobeniu tepla medzi najdôležitejšie prísady prítomné vo formuláciách PVC-P, a preto sa pridávali hneď v začiatočnom štádiu miešania PVC so zmäkčovadlami, aby sa zabránilo degradácii PVC v neskorších štádiách miešania, prebiehajúcich už pri zvýšenej teplote (Patrick, 2004). Rozdeľujú sa zvyčajne na dve skupiny, a to *primárne* a *pomocné*. Za primárne stabilizátory sú zväčša považované zlúčeniny obsahujúce kov, ktoré sú spravidla súčasťou každej formulácie PVC-P. Medzi najdôležitejšie primárne stabilizátory využívané vo formuláciách PVC-P patrili predovšetkým olovnaté stabilizátory, stabilizátory na báze bárnatých, kademnatých, zinočnatých a vápenatých solí organických kyselín či alkyfenolov, ale aj organociničité stabilizátory. Menej používané tepelné stabilizátory boli organické stabilizátory, predovšetkým zlúčeniny dusíka, a v patentovej literatúre boli spomínané aj stabilizátory na báze

antimónu, horčíka, draslíka, stroncia, hliníka či bóru, ktoré ale v praxi nenadobudli príliš veľký význam. Pomocné stabilizátory na báze organických zlúčenín, ako napr. epoxidové zlúčeniny, organické fosfity či polyoly, sa používali v kombinácii s primárnymi stabilizátormi zväčša za účelom zvyšovania ich stabilizačného účinku (Čaučík, 1985).

Olovnaté stabilizátory, ktorých základnou funkciou je viazať HCl uvoľňovaný pri tepelnej degradácii PVC (Čaučík, 1985), patria medzi najstaršie stabilizátory PVC vôbec. Stabilizátory na báze olova, ako napr. oxid olovnato-olovičitý, bázičný uhličitan olovnatý či bázičný kremičitan olovnatý (Perry, 1982), sa používali už od 30. rokov 20. storočia, teda už od počiatkov komerčnej výroby PVC (Mesch, 2000; Dworkin, 1989), a ešte aj začiatkom 80. rokov 20. storočia predstavovali olovnaté stabilizátory v Európe 50 % až 60 % z celkovej spotreby stabilizátorov, pričom na území ČSSR bol ich podiel z celkovej spotreby ešte väčší – až okolo 82 % (Čaučík, 1985), ale pre ich toxicitu sa neskôr ich použitie obmedzilo len na formulácie PVC-P určené na výrobu oplášťovania káblov (Mesch, 2000). Ich použitie bolo taktiež obmedzené ich pigmentačným efektom, ako dôsledkom ich nerozpustnosti v PVC, a preto sa bežné olovnaté stabilizátory nemohli používať pri výrobe transparentných výrobkov z PVC-P. Rovnako sa nemohli využívať ani pri výrobe výrobkov, prichádzajúcich do kontaktu so zlúčeninami síry, ktoré by mohli viesť ku vzniku tmavých škvŕn PbS. Medzi najdôležitejšie olovnaté stabilizátory, ktoré boli komerčne používané už od 40. rokov 20. storočia, patrili tribázičný síran olovnatý, dibázičný fosfit olovnatý, dibázičný ftalát olovnatý, neutrálny stearát olovnatý, dibázičný stearát olovnatý, dibázičný uhličitan olovnatý a ich zmesi (Čaučík, 1985; Perry, 1982), pričom olovnaté stearáty pre ich malý tepelnostabilizačný účinok mali v olovnatých stabilizačných systémoch väčšinou na báze olovnatých síranov skôr úlohu mastív (Titow, 1984). Ich odporúčané množstvo vo formuláciách PVC-P sa pohybovalo v rozmedzí od 0,5 do 2 dsk a boli dostupné predovšetkým vo forme prášku (Wypych, 2020), hoci pre ich toxicitu výrobcovia ponúkali neskôr aj olovnaté stabilizátory v bezprašných formách, napr. vo forme granúl, šupiniek či perličiek, kde bol olovnatý stabilizátor zmiešaný spolu so stearanom olovnatým a mastivami, alebo dokonca v kvapalnej forme, pozostávajúcej z olovnatých solí alkylfenolov, epoxidovaných mastných kyselín alebo rozvetvených mastných kyselín a z pomocných stabilizátorov, ako napr. organických fosfitov či epoxidových zlúčenín. Uvedené kvapalné olovnaté stabilizátory nemali pigmentačný účinok, a tak sa mohli používať dokonca aj na výrobu transparentných výrobkov z PVC-P (Čaučík, 1985). Olovnaté stabilizátory sa využívali vo formuláciách PVC-P určených predovšetkým na výrobu opláštení káblov, profilov, fólií, platní, záhradných hadíc (Wypych, 2020), ale aj podošiev na topánky a technických súčiastok, ako napr. tesnení (Katalog plastů a elastomerů, 1983).

Od začiatku 50. rokov 20. storočia sa vo veľkej miere začali komerčne využívať aj *kovové mydlá* – stabilizátory na báze solí kovov Ba, Cd, Zn a Ca s organickými kyselinami alebo alkylovanými fenolmi (Perry, 1982; Čaučík, 1985; Titow, 1984; Dworkin, 1989; Mesch 2000), často práve v kombinácii s pomocnými stabilizátormi, ako napr. organickými fosfitmi či epoxidovými zlúčeninami, vylepšujúcimi ich stabilizačný účinok. Po olovnatých stabilizátoroch boli druhou najviac využívanou skupinou tepelných stabilizátorov vo formuláciách PVC-P a toto miesto si udržali aj v 80. rokoch 20. storočia, kedy tvorili 30 až 36 % z celkovej spotreby stabilizátorov v západnej Európe, hoci v ČSSR len okolo 5 % (Čaučík, 1985). Dominovali vo všetkých aplikáciách PVC-P okrem opláštení káblov, kde sa najviac využívali spomínané olovnaté stabilizátory (Mesch, 2000; Patrick, 2004). Samostatne sa zlúčeniny uvedených kovov za účelom stabilizácie nevyužívali, ale využíval sa viacfunkčný synergický stabilizačný účinok kombinácii kationov týchto kovov, ako napr. Ba-Cd, Ba-Cd-Zn, Ca-Zn či Ba-Zn. Bárnaté a vápenaté zlúčeniny boli považované za pomalé stabilizátory so slabým ochranným účinkom proti zmene pôvodnej farby polymérneho materiálu, poskytujúce polymérnemu materiálu dlhodobú ochranu proti pôsobeniu tepla, zatiaľ čo kadménaté a zinočnaté zlúčeniny sa pri tepelnej degradácii správajú opačne, vďaka čomu sa ich kombináciou získal stabilizátor, ktorý zabezpečil zachovanie pôvodnej farby polymérneho materiálu, ale zároveň aj jeho dlhodobú ochranu. Do približne 90. rokov 20. storočia bola najpoužívanejšia kombinácia kovov Ba a Cd (Mesch, 2000; Čaučík, 1985). Na začiatku sa používali najmä soli kyseliny laurovej a stearovej, dostupné v práškovej forme, ale časom sa zistilo, že migrujú k povrchu PVC-P, a takisto ich nebolo možné použiť na výrobu transparentných výrobkov, a tak sa začali využívať ich kvapalné formy – soli nižších alebo rozvetvených organických kyselín a alkylovaných fenolov, ktoré sa s PVC znášajú oveľa lepšie ako soli kyseliny laurovej a stearovej (Čaučík, 1985). Ich odporúčané množstvo vo formuláciách PVC-P sa pohybovalo v rozmedzí 0,5-4 dsk (Wypych, 2020). Používali sa vo formuláciách PVC-P určených na výrobu dekoračných fólií, poľnohospodárskych fólií, profilov, rúrok, platní, hadíc (Wypych, 2020; Čaučík, 1985), holenných častí obuvi či technických dielov, ako tesnení alebo držiadiel (Katalog plastů a elastomerů, 1983). Najviac využívaná netoxická kombinácia kovov v zdravotne nezávadných aplikáciách PVC-P, ako napr. hračkách, obaloch na potraviny či transfúzných súpravách, ale aj v PVC povlakoch na poťahové textílie, bola kombinácia Ca a Zn (Titow, 1984; Dworkin, 1989), pri ktorých bolo ale použitie pomocných stabilizátorov vzhľadom na ich nízku teplostabilizačnú účinnosť nevyhnutné (Titow, 1984). Stabilizátory na báze Ca a Zn sa používali v odporúčanom množstve 0,75-4 dsk (Wypych, 2020).

Začiatkom 50. rokov 20. storočia sa taktiež začali komerčne využívať *organociničité stabilizátory*, ktorých tepelnostabilizačné účinky boli známe už v 30. rokoch 20. storočia (Perry, 1982; Mesch, 2000; Dworkin, 1989). Patрили medzi najúčinnnejšie a najuniverzálnejšie stabilizátory PVC s viacfunkčným tepelnostabilizačným účinkom. Boli treťou najviac využívanou skupinou tepelných stabilizátorov. Začiatkom 80. rokov 20. storočia tvorili v západnej Európe 11 % z celkovej spotreby stabilizátorov a v ČSSR okolo 10 %. Dominantné postavenie mali v tejto skupine dialkylciničité zlúčeniny R_2SnY_2 , kde R bol väčšinou alkyl, a to predovšetkým butyl a v menšej miere aj oktyl a metyl. Podľa štruktúry substituenta Y sa ďalej organociničité stabilizátory rozdeľovali na sírne a bezsírne. Zo sírnych boli v komerčnej sfére najdôležitejšie alkylciničité estery a soli merkaptokarboxylových kyselín, najmä dialkylciničité estery kyseliny merkaptooctovej a 3-merkaptopropiónovej, dialkylciničité soli vyšších tiolov a polymérne alebo cyklické soli kyseliny 3-merkaptopropiónovej. Zo skupiny bezsírných organociničitých stabilizátorov boli najdôležitejšie dialkylciničité monoalkylestery a soli kyseliny maleínovej a dialkylciničité soli monokarboxylových kyselín, najmä laurovej, pričom do roku 1970 bol najrozšírenejším a najúčinnnejším organociničitým stabilizátorom dibutylciničitý izooktylmerkaptacetát a po tomto roku sa pre zvýšenú cenu cínu navrhol celý rad nových stabilizátorov na báze cínu, ktoré boli pre nižší obsah cínu cenovo výhodnejšie, ale približne rovnako účinné. Používali sa buď ako čisté látky alebo ako zmesi sírnych a bezsírných organociničitých stabilizátorov, ale aj ako zmesi organociničitých stabilizátorov a pomocných stabilizátorov, ako napr. tiozlučenín, epoxidových zlúčenín či organických fosfitov, a neskôr aj v kombinácii s kovovými mydlami (Čaučík, 1985), predovšetkým na báze zinku a horčíka (Wypych, 2020), a keďže nemajú vlastný mastiaci účinok aj v kombinácii so všetkými bežnými mastivami. Sírne organociničité stabilizátory boli najúčinnnejšie zo všetkých stabilizátorov bežne používaných vo formuláciách PVC-P z hľadiska farebnej stability a dehydrochlorácie. Používali sa do všetkých aplikácií PVC-P (Čaučík, 1985; Titow, 1984) od podošiev na obuv, tlmiacich tesnení, podložiek (Katalog plastů a elastomerů, 1983), fólií, platní, profilov, obalov na potraviny cez kreditné karty až po povrchové úpravy textílií. Bolo možné ich použiť aj pri výrobe vysoko transparentných výrobkov. Ich nevýhodou bol zápach sírnych zlúčenín, vznikajúci počas spracovania PVC-P, často uvoľňovaný aj finálnymi výrobkami z PVC-P, a taktiež to, že ich nebolo možno použiť vo formuláciách PVC-P v kombinácii s pigmentami na báze Pb a Cd, s ktorými síra tvorí sfarbené sulfidy. Bezsírne organociničité stabilizátory síce nezapáchajú a ani pri ich použití nehrozí vznik sfarbených škvrn na materiáli, ale sú oveľa menej účinné z hľadiska tepelnej stabilizácie. Pre svoju vyššiu svetelnostabilizačnú účinnosť v porovnaní so sírnymi organociničitými stabilizátormi boli vhodné najmä na vonkajšie

aplikácie, ako napr. do poľnohospodárskych fólií či fasádnych obkladov (Čaučík, 1985; Titow, 1984). Organociničité stabilizátory boli dostupné v kvapalnej forme a v menšom rozsahu aj v tuhej forme (Titow, 1984; Wypych, 2020) a ich odporúčané množstvo vo formuláciách PVC-P bolo 0,35-2 dsk (Wypych, 2020). Všeobecne bola ich najväčšou nevýhodou vysoká cena v porovnaní s ostatnými stabilizátormi (Čaučík, 1985; Titow, 1984).

2.3.4.4 Antioxidanty

Antioxidanty sú látky, ktoré sa pridávajú do PVC-P najmä za účelom spomalenia dehydrochlorácie, vyvolanej pôsobením kyslíka, a zabránenia oxidácii zmäkčovadiel (Čaučík, 1985). Delia sa na *primárne*, považované za zachytávače voľných radikálov, z ktorých najčastejšie využívané boli 4,4'-alkylidénbisfenoly, napr. bisfenol A, a *stéricky* tienené fenoly, a *sekundárne*, schopné rozložiť hydroperoxy na nereaktívne produkty, z ktorých najčastejšie využívané boli najmä terciárne fosfity, prejavujúce sa komplexotvorným účinkom (Titow, 1984; Čaučík, 1985). Ich odporúčané množstvo vo formuláciách PVC-P bolo 0-0,1 dsk (Shashoua, 2008).

2.3.4.5 Svetelné stabilizátory a UV absorbéry

Určitú ochranu PVC-P proti svetelnej degradácii poskytovali už prítomné antioxidanty a tepelné stabilizátory, najmä tepelné stabilizátory na báze Ba a Cd spolu s organickými fosfitmi a epoxidovými zlúčeninami, ale do výrobkov z PVC-P, určených do náročnejších podmienok, ako napr. do obkladov budov či poľnohospodárskych fólií, bolo často potrebné pridať aj svetelné stabilizátory. Pre tento účel sa vo formuláciách PVC používali najmä pigmenty, ako napr. rutilový TiO₂, ZnO a niektoré oxidy železa, a UV absorbéry (Čaučík, 1985), ako napr. modifikované benzofenóny (hlavne alkoxy deriváty 2-hydroxybenzofenónu alebo 2,2'-dihydroxybenzofenónu) a benzotriazolové deriváty, ktoré absorbujú a disipujú dopadajúce UV žiarenie predtým, než stihne iniciovať degradáciu PVC-P, a to bez toho, aby sami podliehali deaktivčným chemickým zmenám. Ich odporúčané množstvo vo formuláciách PVC-P bolo 0,2-0,8 dsk (Titow, 1984).

2.3.4.6 Retardéry horenia

PVC je síce pre prítomný chlór za normálnych podmienok relatívne nehorľavý, ale jeho mäkkčením sa horľavosť v závislosti od povahy a množstva zmäkčovadla zvyšuje (Čaučík, 1985), preto bolo použitie retardérov horenia v niektorých aplikáciách PVC-P, ako napr. v oplášteniach káblov, dopravníkových pásoch či v strešných membránach, nevyhnutné (Titow, 1984). Ako retardéry horenia sa používali do formulácií PVC-P najmä zlúčeniny na báze fosfátov so zmäkčovacím účinkom, ako napr. krezydifenylfosfát, xylenyldifenylfosfát, tris(izopropylfenyl)fosfát, etylhexyldifenylfosfát, decyldifenylfosfát, oktyldifenylfosfát, trioktylfosfát, 2,2-bis[4-(dibrómpropoxy)-3,5-dibrómfenyl]propán, bis(2,3-dibrómpropyl)dichlórpropylfosfát či tris(brómkrezy)fosfát spolu s oxidom antimonitým, ale aj chlórovaný parafín s miernym zmäkčovacím účinkom spolu s hydratovaným boritanom zinočnatým, ďalej hydratovaný oxid hlinitý, hydratovaný oxid hlinito-sodný a tetrahalogénsilán (Čaučík, 1985), pričom použitie fosfátov bolo preferované najmä do transparentných výrobkov, v ktorých by bol pigmentačný účinok niektorých uvedených oxidov kovov nežiaduci (Titow, 1984). Ich odporúčané množstvo vo formuláciách PVC-P bolo 2-150 dsk (Shashoua, 2008).

2.3.4.7 Biostabilizátory

Biostabilizátory sa začali vo formuláciách PVC-P využívať prakticky až v druhej polovici 20. storočia, keďže spočiatku sa biodegradácii syntetických polymérnych materiálov všeobecne nevenovala príliš veľká pozornosť a priemysel zaoberajúci sa ich výrobou taktiež nebol ochotný venovať sa tejto problematike, a aj preto nie sú počiatky komerčného zavádzania biostabilizátorov do formulácií syntetických polymérnych materiálov v literatúre príliš dobre zdokumentované, ale isté zmienky o ich používaní vo formuláciách syntetických polymérnych materiálov existujú. Najprv išlo prevažne o biocídne látky, ktoré sa predtým bežne používali na ochranu prírodných materiálov. V jednej z prvých literárnych rešerší, venujúcej sa ochrane syntetických polymérnych materiálov pred biodegradáciou, z 60. rokov 20. storočia sa uvádza aj krátky zoznam dovtedy bežne používaných biocídnych látok: N-(trichlórrometyltio)-4-4-cyklohex-1-én, 2-dikarboximid, meďnatý naftenát, meďnatý komplex 8-hydroxycholínu, pentachlórphenol, tetrametyltiuriam disulfid, ale aj organické zlúčeniny ortuti. Na začiatku bolo ich odporúčané množstvo vo formuláciách syntetických polymérnych materiálov 0,25-5 dsk, čo je dnes považované za pomerne veľké množstvo. Používanie viacerých uvedených látok bolo pre ich škodlivé účinky neskôr zakázané. V roku 1965 bol spoločnosťou Scientific Oil and

Chemical Company Inc. predstavený prvý biostabilizátor 10,10'-oxybisfenoxarzín (OBPA) navrhnutý špeciálne pre použitie vo formuláciách syntetických polymérnych materiálov, na začiatku používaný najmä do formulácii PVC-P (Dylingowski, 2004), ktorý môže byť práve pre prítomné zvyšky emulgátorov alebo suspenzných činidiel, zmäkčovadlá, najmä niektoré estery alifatických dikarboxylových kyselín, epoxidované estery mastných kyselín, epoxidované mastné kyseliny a polyestery, mastivá na báze mastných kyselín alebo esterov mastných kyselín, ale taktiež aj tepelné stabilizátory, ako napr. kovové mydlá na báze mastných kyselín, predstavujúce dobrý zdroj potravy pre mikroorganizmy, náchylný na biologickú degradáciu (Martuscelli, 2010; Dylingowski; 2005). Použitie biostabilizátorov bolo dôležité najmä pre výrobky z PVC-P určené do vlhkého prostredia, ako napr. poľnohospodárske fólie, záhradne hadice či plachty (Čaučík, 1985). V roku 1973 bol zaregistrovaný ďalší biostabilizátor 2-N-oktyl-4-izotiazolín-3-on (OIT), ktorý sa aj spolu s OBPA používa až dodnes (Dylingowski, 2005). Okrem už uvedených biostabilizátorov, z ktorých med'natý komplex 8-hydroxycholínu so širokým spektrom účinnosti mal pre jeho pigmentačný účinok (žltozelené sfarbenie) len obmedzené možnosti aplikácii (Titow, 1984; Čaučík, 1985) a z ktorých OBPA sa využíval najmä do opláštení káblov z PVC-P, sa používal do rôznych aplikácií PVC-P aj N-(trihalogénmetyltio)ftalimid, do výrobkov z PVC-P určených do domácnosti zase difenylantimón-2-etylhexanoát (Čaučík, 1985) a do aplikácii, kde sa vyžadovala nízka toxicita, ako napr. do detských plienkových nohavičiek či podlahových krytín, 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydifenyléter (Titow, 1985). Biostabilizátory sa pridávali do formulácií PVC-P vo forme roztokov vytvorených rozpustením aktívnej látky v rozpúšťadle, zmäkčovadle alebo pomocnom stabilizátore a ich odporúčané množstvo bolo 0,1-2 dsk (Titow, 1984; Čaučík, 1985).

2.3.4.8 Plnivá

Hlavnou úlohou plnív, vo formuláciách PVC-P prítomných v množstvách 0-100 dsk (Čaučík, 1985; Shashoua, 2008), je zníženie ceny výsledného PVC-P, ale používajú sa aj za účelom ovplyvnenia jeho vlastností (Titow, 1984). Z hľadiska spotrebovaného množstva a počtu aplikácii bol vo formuláciách PVC-P najviac využívaný uhličitan vápenatý (najmä v oplášteniach káblov), ktorého prídavkom možno čiastočne nahradiť aj biele pigmenty, zlepšiť tvarovú stabilitu PVC-P za tepla, znížiť vylúhovateľnosť iných prísad prítomných vo formulácii PVC-P vodou a taktiež zvýšiť tepelnostabilizačný účinok tepelných stabilizátorov viazaním HCl uvoľňovaného pri tepelnej degradácii PVC. Okrem uhličitanu vápenatého sa ako plnivo používal aj kaolín

(taktiež najmä v oplášteniach káblov, ale aj v podlahových krytinách a výrobkoch do domácnosti), ktorý síce zlepšuje chemickú stabilitu a elektrické vlastnosti PVC, ale má taktiež v tomto prípade nevýhodnú schopnosť viazať nadmerné množstvá zmäkčovadiel. Medzi ďalšie často používané plnivá patril azbest, sadze, kremičitany, hydratovaný oxid hlinitý, mastenec, dolomit či ferit bária (Čaučík, 1985; Titow, 1984).

2.3.4.9 Pigmenty a farbivá

Na farbenie PVC-P sa používali anorganické a organické pigmenty a taktiež farbivá, ktorých množstvo vo formuláciách PVC-P sa líšilo v závislosti od aplikácie (Shashoua, 2008). Medzi najčastejšie využívané biele anorganické pigmenty patril sulfid zinočnatý, ktorý ale nebolo možné použiť vo formuláciách PVC-P stabilizovaných zlúčeninami olova či cínu, keďže s nimi reaguje za vzniku sfarbených sulfidov, ďalej oxid titaničitý a oxid zinočnatý. Z pestrých anorganických pigmentov boli najviac využívané kadmiové pigmenty, teda sulfidy a/alebo selenidy kadmia stabilizované zinkom (od zelenožltej po tmavočervenú farbu), ďalej oxidy železa (žltá, červená, hnedá a čierna farba), chrómanové pigmenty, ako napr. chrómová žltá (zmes chrómanu a síranu), a molybdénová červená (zmes chrómanu, síranu a molybdénanu), taktiež často stabilizovaná prídavkom zinku a hliníka. Na čierne a sivé odtiene sa používali predovšetkým sadze (Čaučík, 1985).

Medzi najčastejšie využívané organické pigmenty patrili monoazopigmenty (žltá až hnedá farba), diazopigmenty (žltá až červená farba), izoindolíny (zelenožltá až modročervená farba), perylénové deriváty (červená, fialová a čierna farba), antrachinónové (červená až modrá farba) a indigoidné pigmenty (modrá farba), chinakridónové pigmenty (červená až fialová farba), ftalokyaníny (modrá a zelená farba) či dioxazín fialové pigmenty (Titow, 1984; Čaučík, 1985).

Najčastejšie využívanými skupinami farbív boli najmä azofarbivá (mono a diazo) a antrachinónové, kovokomplexné, indolínové či nigrozínové farbivá (Čaučík, 1985).

2.3.5 Degradácia mäkčeného polyvinylchloridu

Pod degradáciou PVC-P sa rozumie akákoľvek zmena, majúca nepriaznivý vplyv na jeho vlastnosti či funkčnosť. Avšak jedným z hlavných problémov pri všetkých syntetických

polymérnych materiáloch v oblasti kultúrneho dedičstva je práve stanovenie miery degradácie, ktorá je ešte akceptovateľná, pretože zmeny vlastností, ako napr. farby, lesku povrchu či jeho textúry, môžu byť pri niektorých materiáloch považované za vysoko cenené prejavy starnutia, prispievajúce k autenticite daného predmetu, zatiaľ čo pri PVC-P môžu byť tie isté zmeny považované za veľmi negatívne prejavy degradácie.

Degradácia PVC-P sa môže objaviť v dvoch fázach jeho životného cyklu, a to vo fáze výroby, v ktorej je vystavený vysokým teplotám pri spracovaní, čo môže viesť k jeho tepelnej degradácii, a vo fáze funkčného obdobia, kedy je vystavený vonkajším vplyvom prostredia, pričom mnohé z vonkajších, ale aj vnútorných činiteľov degradácie, súvisiacich so zložením a štruktúrou PVC-P, môžu mať synergický alebo antagonistický účinok, čo robí štúdium jeho degradačných procesov komplexným analytickým problémom. Vo všeobecnosti je najzávažnejším problémom pri degradácii syntetických polymérnych materiálov rýchlosť prechodu z indukčného štádia degradácie, v ktorom nie sú pozorovateľné na materiáli žiadne fyzikálne či chemické zmeny, do štádia degradácie, v ktorom nastáva už jeho nenávratné poškodenie. Takto zdegradovaný PVC-P je potom vo väčšine prípadov už veľmi málo odolný proti konzervačným zásahom, ktoré by mali viesť k jeho záchrane, a preto je dôležité pochopenie degradačných procesov v ňom prebiehajúcich, aby mohla byť navrhnutá účinná stratégia jeho preventívnej ochrany (Shashoua, 2008; Care, 2010; Fenn, 2018).

Najväčším nedostatkom PVC-P je jeho veľmi malá odolnosť proti pôsobeniu tepla, vedúceho k jeho tepelnej degradácii, a migrácia zmäkčovadiel, ktorá má podľa doterajších štúdií spolu s tepelnou degradáciou hlavný podiel na degradácii PVC-P uchovávaného v interiéri pri izbovej teplote (Rijavec, 2020).

2.3.5.1 Migrácia a strata zmäkčovadiel

Väčšina zmäkčovadiel používaných v minulosti vo formuláciách PVC-P patrila do skupiny prchavých či čiastočne prchavých organických látok s tendenciou migrovať difúziou z objemu PVC-P na jeho povrch, pričom na povrchu PVC-P pri izbovej teplote takéto zmäkčovadlo často vytvára tenký lepkavý film (viď obr. 4) – nasýtený daným zmäkčovadlom – jednak spomaľujúci difúziu zmäkčovadla z objemu PVC-P, ale taktiež zachytávajúci nečistoty, často vyvolávajúce ďalšiu degradáciu materiálu, pričom zmäkčovadlo na povrchu sa môže v závislosti od jeho polarít, prchavosti, okolitej teploty, rýchlosti prúdenia vzduchu nad povrchom a objemu okolitého vzduchu ďalej odparovať do okolitého prostredia alebo prenikať do materiálu, ktorý je v blízkom kontakte s PVC-P. Viaceré experimenty ukázali, že na povrchu PVC-P umiestnenom

v prostredí so „stojatým“ okolitým vzduchom dochádza k nahromadeniu tlaku pár zmäkčovadla, a tým spomaleniu jeho odparovania, a preto je strata zmäkčovadiel z PVC-P v takomto prostredí až trikrát nižšia ako v dobre ventilovanom prostredí.

Dôsledkom straty zmäkčovadiel z objemu PVC-P je jeho zvýšená krehkosť, často vedúca k jeho praskaniu (viď obr. 5), ale aj zmršťovanie (viď obr. 6) či znížená odolnosť proti pôsobeniu tepla, svetla a kyslíka (Shashoua, 2008; Rijavec, 2020).



Obr. 4: Pršiplášť z PVC-P (1978) – lepkavá vrstva zmäkčovadiel na povrchu (Damage, 2012)



Obr. 5: Dáždnik z PVC-P (1979) – krehnutie (Damage, 2012)



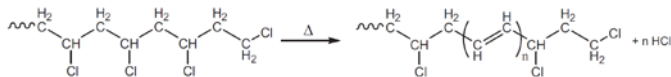
Obr. 6: Čierny okraj stola z PVC-P (1960) – zmršťovanie (Damage, 2012)

2.3.5.2 Degradácia pôsobením tepla

Hlavnou príčinou nízkej odolnosti PVC proti pôsobeniu tepla sú defekty v jeho štruktúre, a to predovšetkým cis-chlóralylové skupiny:

a chlór prítomný na terciárnom uhlíku:

Tieto defekty sú náchylné na elimináciu HCl a slúžia ako centrá iniciácie tepelnej degradácie PVC. Tepelnú degradáciu PVC pre jej komplexnosť nemožno opísať len jedným mechanizmom, ktorý by bral do úvahy všetky aspekty degradačného procesu PVC, ale veľmi zjednodušene ju možno opísať ako elimináciu HCl z polymérneho reťazca PVC a následnú tvorbu násobnej väzby medzi uhlíkmi v polymérnom reťazci, čím sa destabilizuje vedľajšia stavebná jednotka a dochádza k odštiepeniu ďalšieho atómu chlóru za postupnej tvorby konjugovaného polyénového systému za súčasného sa uvoľňovania HCl do prostredia:



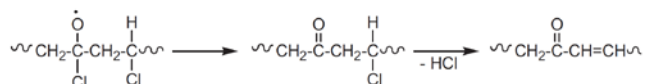
K zvyšovaniu rýchlosti dehydrochlorácie môžu prispievať niektoré prísady, ale aj produkty reakcií niektorých prísad s degradačnými produktami PVC, ako napr. AlCl_3 , SbCl_3 , CdCl_2 , ZnCl_2 či SnCl_4 a R_3SnCl – produkty najčastejšie tepelných stabilizátorov na báze týchto kovov s HCl , uvoľňovaným pri tepelnej degradácii PVC, ale aj niektoré pigmenty, napr. oxidy železa. O vplyve zmäkčovadiel na tepelnú stabilitu PVC z výsledkov doterajších štúdií nemožno vyvodit' všeobecne platné závery. Niektorí autori tvrdia, že zmäkčovadlá, vďaka zriedeniu polyméru prispievajú k zvyšovaniu jeho tepelnej stability, ale z experimentov vyplynulo, že niektoré zmäkčovadlá so zvyšujúcou sa koncentráciou vo formulácii PVC-P majú práve opačný vplyv na jeho stabilitu, čo môže súvisieť s ich polaritou a zvyšovaním pravdepodobnosti eliminácie HCl v súvislosti s iónovou polarizáciou, pričom najväčším problémom súčasných štúdií je to, že vychádzajú z termogravimetrickej analýzy, pri ktorej nemožno oddeliť stratu hmoty materiálu, zapríčinenú odparovaním zmäkčovadla, degradáciou zmäkčovadla a dehydrochloráciou. Vplyvom zvýšenej teploty môžu degradovať aj samotné zmäkčovadlá, ale pre ich často nízku teplotu varu, dochádza skôr ich odpareniu ako k ich degradácii, a preto vplyv ich degradačných produktov na rýchlosť dehydrochlorácie pravdepodobne nie je potrebné uvažovať. Rýchlosť dehydrochlorácie môže značne ovplyvniť aj geometria objektu. Experimenty ukázali, že rýchlosť dehydrochlorácie sa znižuje so zvyšujúcim sa pomerom plochy k objemu, keďže v tenších vzorkách dochádza k difúzii HCl rýchlejšie, a preto je autokatalytický účinok HCl menej efektívny, ale je otázne, či platí rovnaký vzťah medzi rýchlosťou dehydrochlorácie a hrúbkou vzorky aj pri dehydrochlorácii prebiehajúcej pri izbovej teplote.

Dôsledkom tepelnej degradácie PVC-P je zmena jeho farby, keďže po siedmom až jedenástom opakovaní polyénovej jednotky sa začína výrazne posúvať žiarenie absorbované PVC k vyšším vlnovým dĺžkam, čo spôsobuje jeho žltnutie (viď obr. 7), taktiež sieťovanie, vedúce k zvyšovaniu relatívnej molekulovej hmotnosti polyméru, a tým narastaniu jeho tuhosti a krehkosti, a v neposlednom rade uvoľňovanie HCl do prostredia, ktorý je schopný poškodiť okolité materiály.



Obr. 7: Kabelka s povrchovou úpravou z PVC-P – žltnutie (Damage, 2012)

Pri pôsobení kyslíka dehydrochlorácia prebieha v podstate rovnako ako v neprítomnosti kyslíka, ale jej rýchlosť je vyššia, čo pravdepodobne súvisí so vznikom C=O väzieb, oslabujúcich väzby C-Cl, nachádzajúce sa v ich blízkosti:

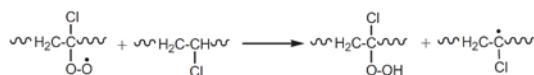


V prítomnosti kyslíka je dôsledkom tepelnej degradácie štiepenie reťazcov, vedúce k strate mechanických vlastností materiálu (Rijavec, 2020; Wypych, 2020; Gilbert, 2017; Yousif, 2018).

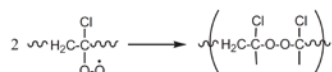
2.3.5.3 Degradácia pôsobením svetla

Napriek tomu, že PVC vo svojom reťazci obsahuje silné C-H, C-C a C-Cl väzby, ktoré nemožno priamo rozštiepiť len pôsobením energie prítomnej vo svetelnom žiarení, PVC vystavené svetelnému žiareniu degraduje. Dôvodom môže byť jednak prítomnosť polyénových štruktúr v jeho reťazci pochádzajúcich z tepelnej degradácie, keďže polyénové štruktúry majú

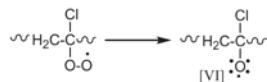
pričom hlavné produkty fotooxidácie PVC pochádzajú práve z reakcií radikálu [V], ktorý môže odštiepiť vodíka z reťazca PVC za vzniku hydroperoxidovej skupiny:



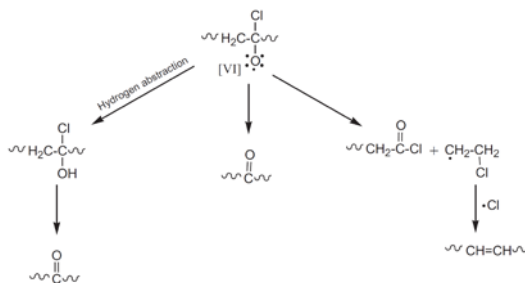
Radikály [V] môžu reagovať navzájom medzi sebou za vzniku peroxidového mostíku (terminačná reakcia):



alebo môže z radikálu [V] vznikat' alkoxyradikál [VI]:



ktorý môže odštiepiť vodík z reťazca PVC za vzniku nestabilného α -chlóralkoholu, následne sa rozpadávajúceho za vzniku ketónu. Terciárny alkoxyradikál sa môže taktiež stabilizovať β -štiepením C-Cl väzby za vzniku ketónu a/alebo C-C väzby za vzniku polyénu:



Fotooxidácia môže viesť rovnako k skracovaniu reťazcov ako aj sieťovaniu reťazcov PVC rekombináciou makroradikálov (Rijavec, 2020; Yousif, 2018).

Experimenty ukázali, že so zvyšujúcou sa vlnovou dĺžkou sa znižuje citlivosť PVC na dopadajúce žiarenie, pričom žiarenie medzi vlnovými dĺžkami 280 nm až 340 nm spôsobuje žltnutie PVC vzoriek a žiarenie s vlnovou dĺžkou 400 a 500 nm má naopak bieliaci efekt, čo pravdepodobne súvisí s termickou izomerizáciou polyénových sekvencií vznikajúcich pri svetelnej degradácii, pričom pri ožiarení PVC slnečným žiarením je v prípade uloženia objektov do tmavej miestnosti po ich vystavení slnečnému žiareniu pozorovateľné ich žltnutie

až s istým oneskorením (Rijavec, 2020; Čaučík, 1985; Shashoua, 2008; Wypych, 2020; Yousif, 2018).

2.3.5.4 Degradácia pôsobením kyslíka

Iniciácia oxidácie PVC len pôsobením kyslíka na PVC s teoreticky len nasýtenými a nerozvetvenými reťazcami, berúc do úvahy endotermickú povahu reakcie, je len veľmi málo pravdepodobná, a preto k nej bez pôsobenia svetla, tepla či mechanického namáhania takmer nikdy nedochádza, a aj keby dochádzalo bola by extrémne pomalá. K iniciácii oxidácie môže prísť napr. vplyvom hydroperoxidov, prítomných v PVC-P ako nečistoty, ktoré sa rozkladajú na radikály atakujúce PVC a ktorých rozklad môže byť navyše urýchlený pôsobením iónov kovov (napr. Cu, Mn, Co, Fe či Pb), alebo vplyvom ozónu atakujúceho PVC za vzniku alkoxyradikálov. Mechanizmus týchto reakcií okrem štádia iniciácie možno opísať rovnakými rovnicami ako v prípade už spomínanej fotooxidácie PVC, pričom účinok ozónu závisí aj od toho, či je PVC vystavené mechanickému namáhaniu, pretože ak PVC nie je vystavené mechanickému namáhaniu, môže sa na ňom vytvoriť ozonizovaná vrstva, brániaca ďalšiemu prenikaniu ozónu do jeho objemu, čím príde k spomaleniu jeho oxidácie (Čaučík, 1985; Kučerová, 2016). Samotné zmäkčovadlá môžu taktiež podliehať oxidácii, napr. často používané DOP, kyslík atakuje za vzniku kyseliny ftalovej (Shashoua, 2007).

2.3.5.5 Degradácia pôsobením mikroorganizmov

PVC je všeobecne pre absenciu hydrolyzovateľných esterových, amidových či uretánových skupín odolný proti degradácii mikroorganizmami, ale niektoré prísady v PVC-P, predovšetkým tie na báze vyšších mastných kyselín či esterov mastných kyselín, môžu predstavovať dobre dostupný zdroj uhlíka pre mikroorganizmy, ktoré môžu následne prostredníctvom degradačných produktov vznikajúcich pri degradácii málo odolných prísad iniciovať chemickú degradáciu, prípadne aj mechanicky rozrušovať za normálnych podmienok rezistentný PVC. Odolnosť PVC proti biologickej degradácii sa znižuje aj jeho tepelnou či svetelnou degradáciou, často vedúcou k štiepeniu jeho reťazcov na kratšie reťazce s koncovými jednotkami ľahko dostupnými na povrchu PVC-P. Avšak vzhľadom na vysoké nároky mikroorganizmov na podmienky prostredia, ako sú teplota, pH, prítomnosť kyslíka a predovšetkým vlhkosť, degradácia mikroorganizmami môže nastať len za určitých podmienok, ktoré sú v pamäťových a fondových

inštitúciách zväčša len veľmi ťažko dosiahnuteľné (Shashoua, 2008; Martuscelli, 2010; Dylingowski, 2005; Čaučík, 1985).

2.3.5.6 Degradácia pôsobením vody

PVC je pre absenciu hydrolyzovateľných esterových, amidových či uretánových skupín taktiež odolný aj proti pôsobeniu vody, ktorá môže maximálne viesť k jeho napučianiu, a keďže sa v ňom viaže len slabými väzbami, veľmi rýchlo sa z neho aj následne odparuje, a ak navyše obsahuje veľké množstvo hydrofóbných zmäkčovadiel, vodu absorbuje len minimálne. Napučovanie PVC-P predstavuje problém len pre predmety zložené z viacerých materiálov, ktorých schopnosť absorbovať vodu je rôzna.

Zmäkčovadlá na báze ftalátov sú v prípade ich vystavenia silno kyslému alebo zásaditému prostrediu náchylné na hydrolyzu. Medzi hlavné produkty zásaditej hydrolyzy ftalátov patrí anhydrid kyseliny ftalovej, 2-etylhex-1-én a 2-etylhexanol. Všetky produkty okrem anhydridu kyseliny ftalovej, bielej kryštalickej látky, sú prchavé. Hlavnými produktami hydrolyzy v kyslom prostredí, vytvorenom napr. aj v dôsledku dehydrochlorácie, dochádza ku vzniku kyseliny ftalovej, bielej kryštalickej látky. Produkty hydrolyzy ftalátov síce podľa doterajších štúdií priamo nespôsobujú chemickú degradáciu PVC, ale spôsobujú jeho mechanické rozrušovanie (Shashoua, 2008; Martuscelli, 2010; Barabant, 2012; Damage, 2012; Morgan, 1994; Waentig, 2008; Rijavec, 2020).

2.3.5.7 Degradácia mechanickým namáhaním

Časti objektov PVC namáhané v spojoch či neustále namáhané visiace časti objektu sa v dôsledku tohto namáhania deformujú tečením, a v prípade, že je pôsobiaca sila pod medzou sklzu, môže dochádzať k lokalizovanému rozpletaniu reťazcov PVC, čo po istom čase môže viesť k narušeniu materiálu v podobe krehkého lomu alebo tvárneho lomu, alebo k trhaniu reťazcov PVC za vzniku mechanoradikálov, schopných iniciovať dehydrochloráciu a oxidáciu PVC (Wypych, 2020; Yousif, 2018).

2.3.6 Preventívna ochrana mäkkého polyvinylchloridu

Preventívna ochrana predmetov kultúrneho dedičstva môže byť definovaná ako snaha o spomalenie degradácie materiálov, tvoriacich predmety kultúrneho dedičstva, prostredníctvom efektívnych metód ich uchovávania, vystavovania a transportu, čím sa môže predísť alebo oddialiť potreba vykonávania invazívnych konzervačných zásahov, ktoré sú navyše v oblasti predmetov kultúrneho dedičstva pozostávajúcich zo syntetických polymérnych materiálov ešte veľmi málo preskúmané. Preventívnou ochranou sa dá taktiež efektívne vyhnúť problémom spojeným s morálnym právom umelca a autorským právom s platnosťou v Európskej únii až 70 rokov po smrti autora, týkajúcim sa práve predovšetkým diel moderného a súčasného umenia vo väčšine prípadov zhotovených zo syntetických polymérnych materiálov a brániacim vo vykonávaní ľubovoľných konzervačných zásahov potenciálne vedúcich k zmenám na diele, ktoré by mohli poškodiť česť alebo povesť umelca.

PVC-P degraduje vplyvom rôznych faktorov (viď kapitola 1.3), ktorých pôsobenie je za účelom preventívnej ochrany potrebné čo najviac obmedziť. Avšak zatiaľ ešte neboli prijaté žiadne medzinárodne uznávané štandardy na uchovávanie či vystavovanie predmetov z PVC-P, ale vďaka experimentom vykonaným v posledných desaťročiach sú známe niektoré účinné spôsoby jeho uchovávania (Baker, 2000; Shashoua, 2008; Shashoua, 2014; Care, 2010). Vo všeobecnosti sa pre predmety pozostávajúce z PVC-P odporúča uchovávanie pri teplote 20 °C, relatívnej vlhkosti 50 % a bez prístupu UV žiarenia a prachu, ktorý by mohol pôsobiť abrazívne alebo by sa mohol zachytávať na lepkavom filme zo zmäkčovadiel prítomnom na niektorých objektoch z PVC-P. Predmety z PVC-P je taktiež potrebné pre prítomnosť zmäkčovadiel a uvoľňovanie HCl pri tepelnej degradácii uchovávať oddelene od iných predmetov a v uzatvorenej nádobe z inertného materiálu (napr. sklenej nádobe) tak, aby sa zabránilo pohybu vzduchu v okolí objektu, ktoré urýchľuje stratu zmäkčovadiel z objemu PVC-P, pričom uchovávanie s adsorbentami sa pri PVC-P vôbec neodporúča. Pre tenkostenné predmety z PVC-P je možnosťou aj uchovávanie pri teplote okolo -28 °C, čím sa spomaľuje migrácia zmäkčovadiel, ale tento spôsob uchovávania nie je vhodný pre veľmi zdegradované predmety (Waentig, 2008).

3 Experimentálna časť

3.1 Príprava modelových vzoriek

3.1.1 Suroviny

Na prípravu modelových vzoriek boli použité nasledovné suroviny:

- **polymér:**

názov: suspenzný polyvinylchlorid (ďalej len „sPVC“)

dodávateľ: FORTISCHEM a. s.

skupenstvo: tuhé

forma: prášok

účel použitia: granuláty

K hodnota: $70,0 \pm 1,0$

viskozitné číslo: $120,0 - 128,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

sytná hmotnosť: $0,55 + 0,03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

prchavé látky: 0,2 % (max)

absorpcia zmäkčovadla pri 75°C: 15 % (max) (Materiálový list, 2018)

- **zmäkčovadlo:**

názov: bis(2-etylhexyl)ftalát (ďalej len „DOP“)

sumárny vzorec: $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$

molekulová hmotnosť: $390,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

dodávateľ: Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

čistota: 98 % (min)

účel použitia: vedecko-výskumné účely

skupenstvo: tekuté

farba: bezfarebná až svetlo žltá

teplota topenia: $-50 \text{ }^\circ\text{C}$

bod varu: $361 \text{ }^\circ\text{C}$

bod vzplanutia: $218 \text{ }^\circ\text{C}$

relatívna hustota: 0,99

rozpúšťadlá: hexán, minerálny olej, éter, benzén, etanol (Safety data sheet, 2018)

- **tepelný stabilizátor (stearan vápenato-zinočnatý) bol pripravený zmiešaním stearanu vápenatého a stearanu zinočnatého v pomere 1:1:**

názov: stearan vápenatý (ďalej len „CaSt₂“)

sumárny vzorec: C₃₆H₇₀CaO₄

molekulová hmotnosť: 607,02 g.mol⁻¹

dodávateľ: Thermo Fisher Scientific Inc.

čistota: 95 % (min)

účel použitia: laboratórne účely

skupenstvo: tuhé

farba: biela

teplota topenia: 145-160 °C

bod vzplanutia: 250 ° (Bezpečnostní list, 2021)

názov: stearan zinočnatý (ďalej len „ZnSt₂“)

sumárny vzorec: C₃₆H₇₀O₄Zn

molekulová hmotnosť: 632,34 g.mol⁻¹

dodávateľ: Thermo Fisher Scientific Inc.

čistota: 95 % (min)

účel použitia: laboratórne účely

skupenstvo: tuhé

farba: biela

teplota topenia: 118-128 °C

bod vzplanutia: 100 ° (min) (Bezpečnostní list, 2020)

3.1.2 Suchá zmes

Suchá zmes bola pripravená zo surovín uvedených v predchádzajúcej kapitole na vysokootáčkovej dvojstupňovej fluidnej miešačke LabTech Engineering (LabTech Engineering, Samut Prakan, Thailand) v CEPOME (Nitra):

- fluidná miešačka horúceho stupňa sa vytemperuje na 90 °C a nasype sa do nej požadované množstvo polyméru spolu s tepelným stabilizátorom, pričom po nasypaní surovín sa zvýšia otáčky miešačky z 500 min⁻¹ na 2500 min⁻¹;
- pri teplote zmesi polyméru a tepelného stabilizátora 90° sa do zmesi postupne po dobu 1-2 minút pridáva zmäkčovadlo pri 1500 min⁻¹;

- po pridaní celého množstva zmäkčovadla sa zvýšia otáčky miešačky z 1500 min⁻¹ na 2500 min⁻¹ a zmes sa mieša až do dosiahnutia teploty 125-130 °C;
- po dosiahnutí tejto teploty sa zmes presunie do chladiacej miešačky;
- po dostatočnom ochladení sa pripravená suchá zmes presunie z miešačky do pripraveného vreca.

3.1.3 Granulát

Suchá zmes sa extrudovala na **jednozávítkovom extrúderi Plasticorder Brabender (Brabender, Duisburg, Germany) na OPKV ÚPSP FChPT STU (Bratislava) s nasledovnými parametrami:**

priemer závitovky (závitovka s plynule stúpajúcim priemerom jadra): 19 mm;

L/D: 25;

kompresný pomer: 1:3;

otáčky závitovky: 50 min⁻¹;

teplotný profil (v smere násypka – hlava): 160-170-170-160 °C.

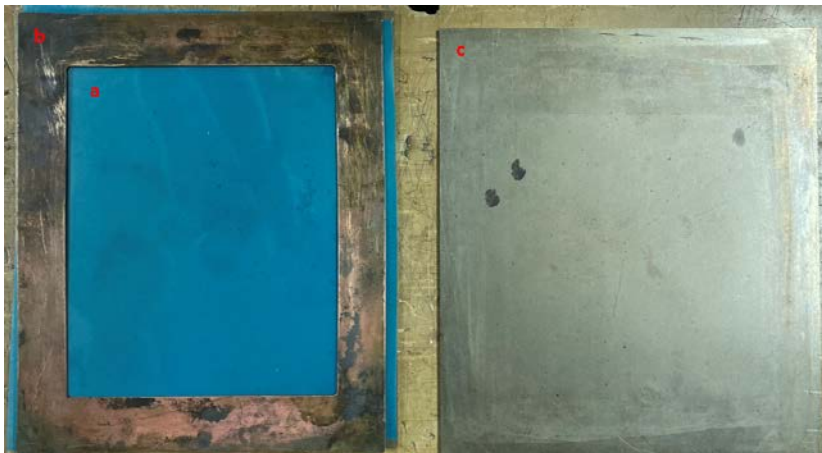
Z vyextrudovanej suchej zmesi sa následne pomocou prístroja na granulovanie pripravil granulát.

3.2 Modelové vzorky

Modelové vzorky boli pripravené z granulátu lisovaním vo forme na lisovanie (hrúbka formy: 1 mm) na **hydraulickom lise Fontijne (Fontijne, Delft, The Netherlands) s vyhrievanými platňami a studenom lise TOS Rakovník (TOS Rakovník, Rakovník, Česká republika) na OPKV ÚPSP FChPT STU (Bratislava):**

- granulát sa rovnomerne rozloží po ploche spodnej platničky formy pokrytej ochrannou fóliou vymedzenej rámčekom;
- rovnomerne rozprestretý granulát sa prekryje ochrannou fóliou a hornou platničkou formy (viď obr. 8);
- celá forma s granulátom sa vloží do horúceho lisu vyhriateho na 180 °C, kde sa forma s granulátom predhrieva po dobu 5 min;
- po predhriatí sa granulát lisuje pri tlaku 20 t po dobu 2 min a po ukončení lisovania sa forma z horúceho lisu vyberie a vloží sa do chladiaceho lisu;

- po ochladení výlisku sa forma s výliskom zo studeného lisu vyberie a následne sa vyberie aj výlisk z formy;
- modelové vzorky sa pripravujú nastrihaním výlisku nožnicami na drôt na požadovaný rozmer.



Obr. 8: Forma na lisovanie s ochrannou fóliou (a – spodná platnička formy s ochrannou fóliou, b – rámček (hrúbka: 1 mm), c – horná platnička formy)

Modelové vzorky

Vlastnosti modelových vzoriek

Základné charakteristiky pripravených modelových vzoriek sú uvedené v tabuľke (viď tab. 3).

Tab. 3: Vlastnosti modelových vzoriek

Zmäkčovadlo – DOP (hm. % vzhľadom na PVC)	Tepelný stabilizátor – stearan vápenato-zinočnatý (hm. % vzhľadom na PVC)	T_g^3 (°C)	Rozmery
15 ¹	3,8 ²	39,5	hrúbka: 1 mm šírka: 1 cm výška: 1,5 cm
17,5		33,0	
20		25,0	

¹najnižšia koncentrácia DOP, pri ktorej sa ešte stále prejavuje mäkkiači účinok DOP (Rijavec, 2020)

²najvyššia používaná koncentrácia daného typu tepelného stabilizátora (viď kapitola 1.2.3.3)

³Schimadzu DSC-60 (Shimadzu, Tokyo, Japan), 0-105 °C, ohrev/chladienie/ohrev, 10 °C/min (sPVC: $T_g = 85,2$ °C)

Značenie modelových vzoriek

Modelové vzorky vystavené urýchlenému svetelnému starnutiu sú popísané nasledovným poradím parametrov:

zmäkčovadlo_hm. % zmäkčovadla_urýchlené svetelné starnutie_označenie komory na urýchlené svetelné starnutie_dni expozície.

Vzorový príklad značenia modelových vzoriek:

DOP_15_ALA_Q_3,

resp.

DOP_15_A(L_UV)A_B_3.

Vysvetlivky:

Q = Q-SUN Xenon Test Chamber Model Xe-1-S (ďalej len „Q komora“),

B = BINDER KBF LQC 240 konštantná klimatizačná komora s ICH-kompatibilným svetelným zdrojom a riadením svetelnej dávky (ďalej len „B komora“).

Modelové vzorky vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu sú popísané nasledovným poradím parametrov:

zmäkčovadlo_hm. % zmäkčovadla_urýchlené tepelné starnutie_teplota_dni expozície.

Vzorový príklad značenia modelových vzoriek:

DOP_15_ATA_50_4,

resp.

DOP_15_ATA_90_4.

3.2.1 Urýchlené svetelné starnutie

Urýchlené svetelné starnutie modelových vzoriek sa uskutočnilo v dvoch komorách s rozdielnym režimami urýchleného starnutia:

- **Q-SUN Xenon Test Chamber Model Xe-1-S (Q-LAB, Westlake, TX, USA):**
 - vlnová dĺžka žiarenia: 300-800 nm (Dvonka?)
 - intenzita žiarenia: 0,45 W.m⁻² (meraná pri 420 nm)
 - teplota: 40 °C (black panel)
 - počet dní expozície: 3/7/10/14/21/29
- **BINDER KBF LQC 240 konštantná klimatizačná komora s ICH-kompatibilným svetelným zdrojom a riadením svetelnej dávky (BINDER GmbH, Tuttlingen, Germany):**
 - vlnová dĺžka žiarenia: 320-785 nm

intenzita žiarenia: 1,1 W.m⁻²

teplota: 20 °C

relatívna vlhkosť: 50 %

počet dní expozície: 3/7/10/14/21/29

3.2.2 Urýchlené tepelné starnutie

Urychlené tepelné starnutie modelových vzoriek sa uskutočnilo v dvoch sušiarňach s rozdielnym režimami urýchleného starnutia:

- **teplovzdušná sušiareň Model FD 56 s nútenou cirkuláciou vzduchu (BINDER GmbH, Tuttlingen, Germany):**

teplota: 50 °C

počet dní expozície: 4/8/11/25/38/56

- **teplovzdušná sušiareň Model FD 115 s nútenou cirkuláciou vzduchu (BINDER GmbH, Tuttlingen, Germany):**

teplota: 90 °C

počet dní expozície: 4/8/11/25/38/56

3.2.3 Klimatizovanie

Modelové vzorky sa klimatizovali v klimatizovanej miestnosti ($t = 23^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\%$) vždy po vytiahnutí zo sušiarne pri urýchlenom tepelnom starnutí pred meraním ATR FTIR a UV-Vis spektier modelových vzoriek a po vytiahnutí z mrazničky ($t = -20^{\circ}\text{C}$) pred meraním Ramanových spektier a Py-GC/MS po dobu 1 hod (min) (STN EN ISO 291:2008, ASTM D 4459-06).

3.3 Metódy hodnotenia stavu modelových vzoriek

Zmeny vlastností modelových vzoriek sa hodnotili pomocou nasledujúcich spektroskopických, resp. spektrometrických metód v kombinácii s chromatografickou separačnou metódou:

- **UV-Vis spektroskopia – UV-Vis spektrum** modelových vzoriek sa meralo na **prístroji CECIL CE3055 UV/Vis spektrofotometer (CECIL Instruments Ltd.,**

Cambridge, UK) s použitím softvéru DataStream (CECIL Instruments Ltd., Cambridge, UK) pri nastaveniach:

zrkadlový odraz

baseline: labsphere certified white reflectance standard WS-1-SL (Labsphere Inc., North Sutton, NH, US)

range: 200-800 nm

speed: 10 mm.s⁻¹

scale: 25 nm/cm

- **ATR FTIR spektroskopia – ATR FTIR spektrum** modelových vzoriek sa meralo na **prístroji Nicolet iS5 FTIR spektrometer s nastavcom iD7 ATR (Thermo Scientific, Waltham, MA, US) s použitím softvéru OMNIC (Thermo Scientific, Waltham, MA, US) pri nastaveniach:**

crystal: ZnSe

resolution: 4 cm⁻¹

number of scans: 32

gain: autogain

range: 550-4000 cm⁻¹

- **Ramanova spektroskopia – Ramanove spektrum** modelových vzoriek sa meralo na **prístroji Raman DXR 3 (Thermo Scientific, Waltham, MA, US) s použitím softvéru OMNIC (Thermo Scientific, Waltham, MA, US) pri nastaveniach:**

laser: 785 nm filter

collection exposure time: 0,2 s

number of scans: 128

aperture: 50 μm slit

laser power: 28 mW

photobleaching time: 0,5 min

- **Py-GC-MS – modelové vzorky sa pyrolyzovali na prístroji Pyroprobe 5150 Series (CDS Analytical Inc., Oxford, MA, US) pri nastaveniach:**

blank: kremenná vata

hmotnosť vzoriek: 1-3 mg

rýchlosť zahrievania: 10 °C/ms

konečná teplota: 600 °C

– odpyrolyzovaná vzorka sa stanovovala na **plynovom chromatografe GC 7890A Agilent Technologies (Agilent, Santa Clara, CA, US) a hmotnostnom**

spektrometri MS Agilent Technologies model 5975C (MSD) (Agilent, Santa Clara, CA, US) s elektrónovým ionizátorom (70eV) a kvadrupólovým analyzátorom pri nastaveniach:

teplota injektora: 280 °C

teplotný program GC pece: 60 °C – 1 min, zahrievanie na 300 °C (15 °C/min), 300 °C – 2 min

nosný plyn: 4.6 He

prietok nosného plynu: 2 ml/min

kapilárna kolóna: HP-5MS (dĺžka: 30 m, priemer: 250 µm, hrúbka: 0,25 µm)

stacionárna fáza: (5%-fenyl)-metylpolysiloxán

rozsah meranej molekulovej hmotnosti (m/z): 32 - 500 amu

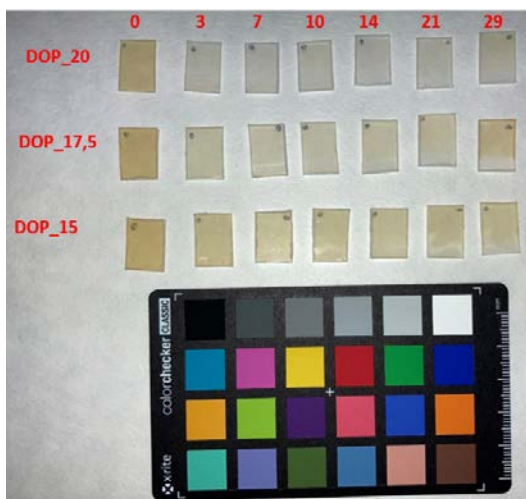
– postup merania:

1. Kremenná trubička naplnená kremennou vatou (ďalej len „blank“) sa vloží do pyrolyzéra a v softvéri ChemStation E.02.01.1177 (Agilent, Santa Clara, CA, US) sa spustí pyrolýza s následnou GC-MS analýzou.
2. Z modelovej vzorky sa odoberie požadované množstvo (1-3 mg), ktoré sa umiestni do kremennej trubičky medzi dve vrstvy kremennej vaty. Takto pripravená vzorka sa po ukončení pyrolýzy blanku a jeho vybratí z pyrolyzéra vloží do pyrolyzéra. Spustí sa pyrolýza vzorky s jej následnou GC-MS analýzou, ktorá začne až po ukončení GC-MS analýzy blanku.
3. Po ukončení pyrolýzy vzorky a jej vybratí z pyrolyzéra sa vloží do pyrolyzéra ďalšia vzorka a spustí sa pyrolýza vzorky s jej následnou GC-MS analýzou, ktorá začne až po ukončení GC-MS analýzy predchádzajúcej vzorky.
4. Po každom šiestom meraní vzorky sa opakuje meranie blanku.

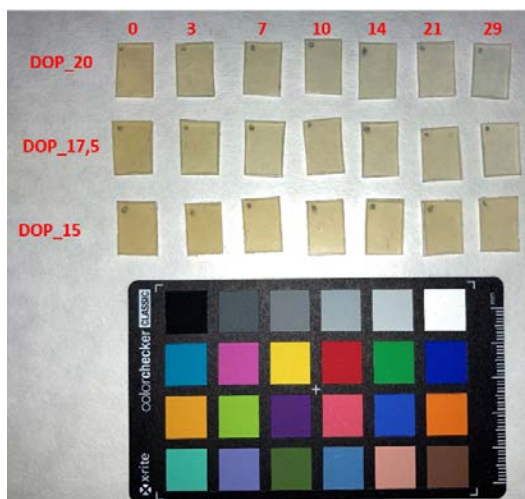
4 Výsledky a diskusia

4.1 Vizualizácia farebnej zmeny modelových vzoriek

Vnímaná farba referenčných modelových vzoriek, teda vzoriek, ktoré neboli vystavené žiadnemu typu urýchleného starnutia, sa mierne menila už v závislosti od koncentrácie prítomného zmäkčovadla (viď obr. 12). Vzorky s 15 hm. % DOP boli v porovnaní so vzorkami s 20 hm. % DOP tmavšie, čo môže byť dôsledkom riediaceho efektu zmäkčovadla vo formulácii PVC-P zafarbenej použitým tepelným stabilizátorom stearanom vápenato-zinočnatým po vystavení PVC-P vyšším teplotám pri jeho spracovaní alebo ochranného účinku zmäkčovadla. Zmäkčovadlá na báze ftalátov prispievajú k spomaľovaniu dehydrochlorácie PVC, a tým aj k spomaľovaniu rastu konjugovaných polyénových sekvencií, zodpovedných za žltnutie materiálu (Wang, 2014; Shashoua, 2008), čo môže byť taktiež dôvodom rozdielu vo vnímanej farbe modelových vzoriek s rozdielnou koncentráciou zmäkčovadla.

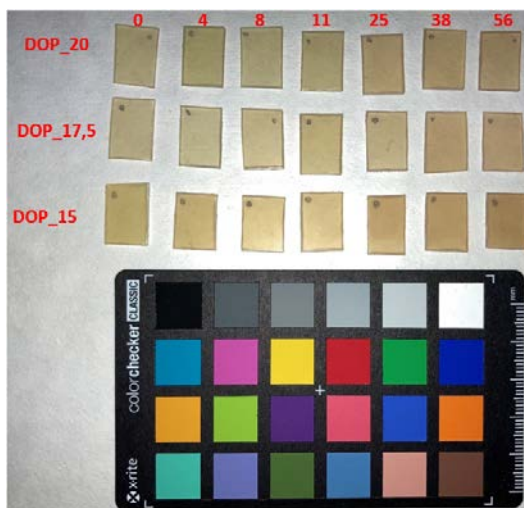


Obr. 9: Modelové vzorky vystavené urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore

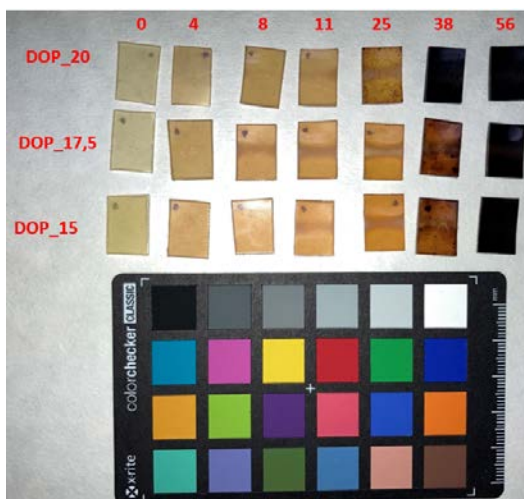


Obr. 10: Modelové vzorky vystavené urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore

Na modelových vzorkách vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu sa prejavil bieliaci účinok žiarenia, a to v prípade oboch režimov starnutia. Pri modelových vzorkách vystavených žiareniu s vlnovou dĺžkou 420 nm v Q komore bol bieliaci účinok intenzívnejší (vid' obr. 9), čo je v súlade s výsledkami z predchádzajúcich štúdií, ktoré hovoria o bieliacom účinku žiarenia s vlnovými dĺžkami od 400 do 500 nm (Andrady, 1990) a taktiež o vplyve spolupôsobenia žiarenia a kyslíka, vedúceho k fotooxidácii, a tým ozonolýze dvojných väzieb, brániacej žltnutiu materiálu (Rijavec, 2020). Po 29 dňoch expozície v Q komore možno na modelových vzorkách (vid' obr. 9) pozorovať opätovné žltnutie. Opätovné žltnutie vzoriek pravdepodobne súvisí s termickou izomerizáciou krátkych polyénových sekvencií v reťazci PVC (Rijavec, 2020), vďaka ktorej PVC dokáže znova absorbovať žiarenie s vlnovou dĺžkou nad 400 nm, keďže vzorky boli v Q komore vystavené vyššej teplote ako B komore, kde k opätovnému žltnutiu vzoriek nedochádzalo. Opätovné žltnutie vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore sa prejavilo len na ploche vzorky, ktorá bola vystavená žiareniu.



Obr. 11: Modelové vzorky vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C



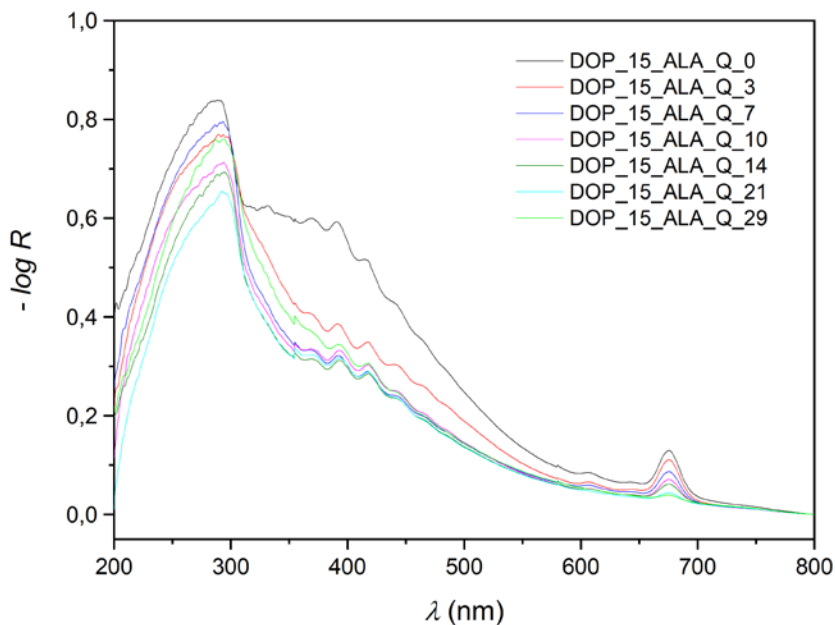
Obr. 12: Modelové vzorky vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C

V dôsledku urýchleného tepelného starnutia dochádzalo v prípade vystavenia modelových vzoriek teplote 50 °C k ich žltnutiu až miernemu hnednutiu (vid' obr. 11) a v prípade ich vystavenia teplote 90 °C (vid' obr. 12) k postupnému žltnutiu, hnednutiu až k ich úplnému stmavnutiu. Zmena vnímanej farby vzoriek mohla byť vyvolaná tepelnou degradáciou materiálu, teda dehydrochloráciou PVC, vedúcou k rastu konjugovaných polyénových sekvencií, pričom s rastúcou sa teplotou sa rýchlosť dehydrochlorácie zvyšuje (Wypych, 2020), čo vysvetľuje intenzívnejšie tmavnutie vzoriek vystavených teplote 90 °C v porovnaní so vzorkami vystavenými teplote 50 °C. K tmavnutiu vzoriek mohol prispieť aj použitý tepelný stabilizátor stearan vápenato-zinočnatý, v ktorom zinok vystupuje ako zložka tepelného

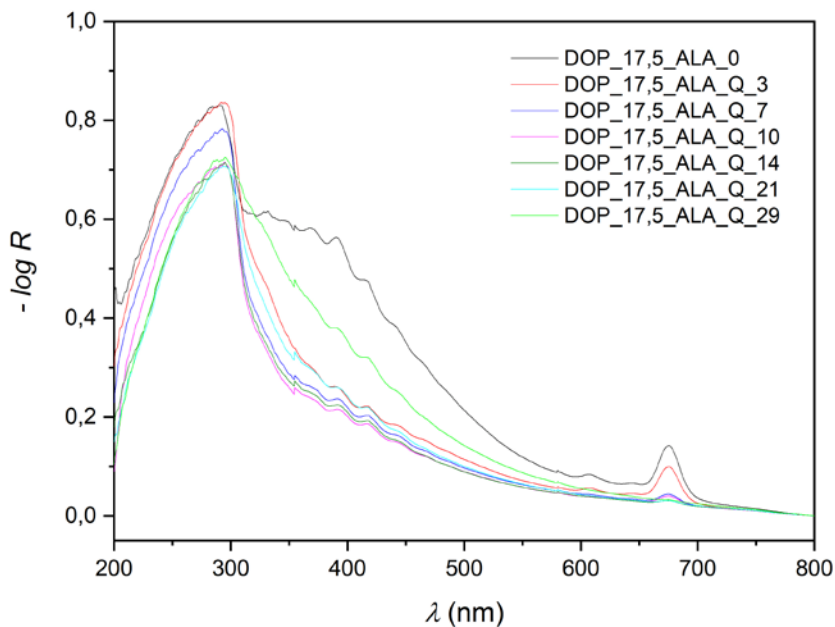
stabilizátora s rýchlym nástupom účinku, reagujúca s degradačnými produktami PVC za vzniku $ZnCl_2$. $ZnCl_2$ môže ďalej urýchľovať dehydrochloráciu PVC a pri určitej koncentrácii $ZnCl_2$ dochádza ku tzv. „zinc burning“ fenoménu, zodpovednému za tmavé sfarbenie materiálu (Ye, 2019; Wang, 2014). Tmavnutie vzoriek sa najprv prejavilo v podobe tmavých škvŕn, a to po 25 dňoch expozície pri modelových vzorkách s 20 hm. % DOP (viď príloha C). Na vzorkách s 15 a 17,5 hm. % DOP sa tmavé škvrny objavili až po 38 dňoch expozície (viď obr. 12). Menšia odolnosť vzoriek s 20 hm. % DOP proti pôsobeniu tepla by mohla súvisieť s rýchlejšou difúziou zmäkčovadla z objemu vzoriek s vyšším obsahom zmäkčovadla pri zvýšenej teplote, spočiatku riadenou práve koncentračným gradientom (1. Fickov zákon) (Rijavec, 2020), z objemu ktorých následne ľahko difundujú aj ostatné zložky formulácie, ako napr. tepelný stabilizátor. Okrem tmavnutia vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu dochádzalo aj k zmršťovaniu vzoriek, súvisiacemu pravdepodobne so stratou zmäkčovadla, ktoré sa prejavovalo aj v podobe lepkavého povrchu modelových vzoriek. Na povrchu vzoriek bola taktiež prítomná biela kryštalická látka (viď príloha C), pravdepodobne kyselina stearová, ktorá môže vzniknúť reakciou tepelného stabilizátora s degradačnými produktami PVC a ktorá je málo kompatibilná s PVC, a preto má tendenciu migrovať na jeho povrch (Shashoua, 2008; Čaučík, 1985) alebo vápenatá či zinočnatá soľ kyseliny stearovej.

4.2 UV-Vis spektroskopia

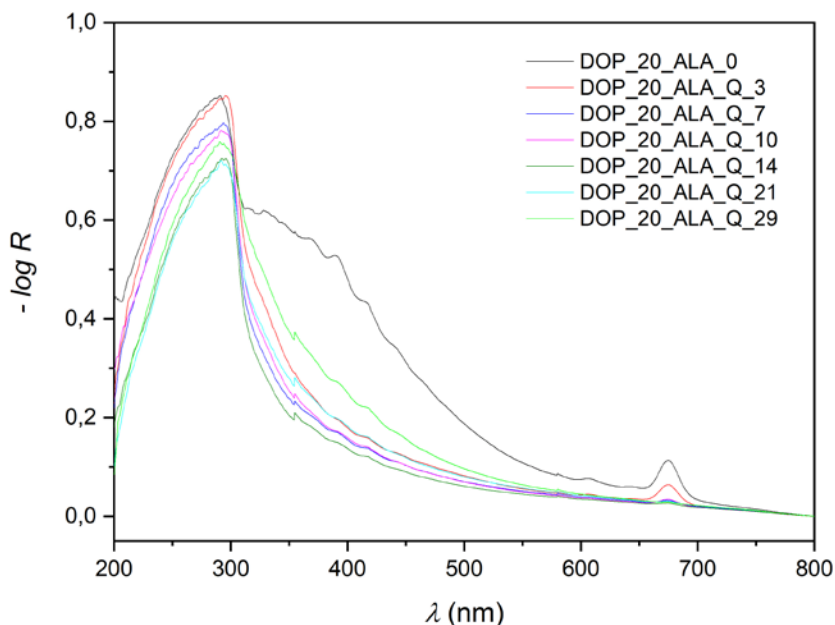
V UV-Vis spektrách referenčných vzoriek (viď. obr. 13, obr. 14, obr. 15) možno pozorovať intenzívne pásy v oblasti od 268 do 447 nm, prislúchajúcej konjugovaným diénom, pričom pásy v oblasti od 335 do 360 nm značia prítomnosť piatich až šiestich polyénových jednotiek a pásy pri vlnovej dĺžke 415, 470 a 504 nm značia prítomnosť dlhších konjugovaných polyénových sekvencií so siedmimi až deviatimi polyénovými jednotkami (Korkusuz, 2020), ktoré sú práve zodpovedné za žltkasté sfarbenie vzoriek opísané v predchádzajúcej kapitole. Intenzita pásov v oblasti vlnových dĺžok prislúchajúcich dlhším konjugovaným polyénovým sekvenciám rastie s klesajúcou koncentráciou zmäkčovadla vo vzorkách, čo je taktiež v súlade s už opísanou rozdielnou vnímanou farbou referenčných modelových vzoriek s rôznou koncentráciou zmäkčovadla.



Obr. 13: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 15 nm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore

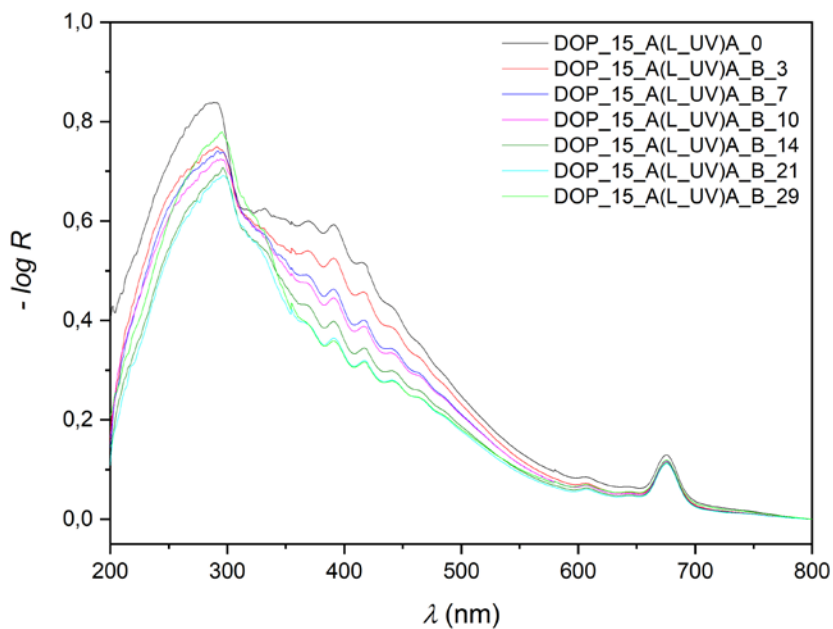


Obr. 14: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 17,5 nm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore

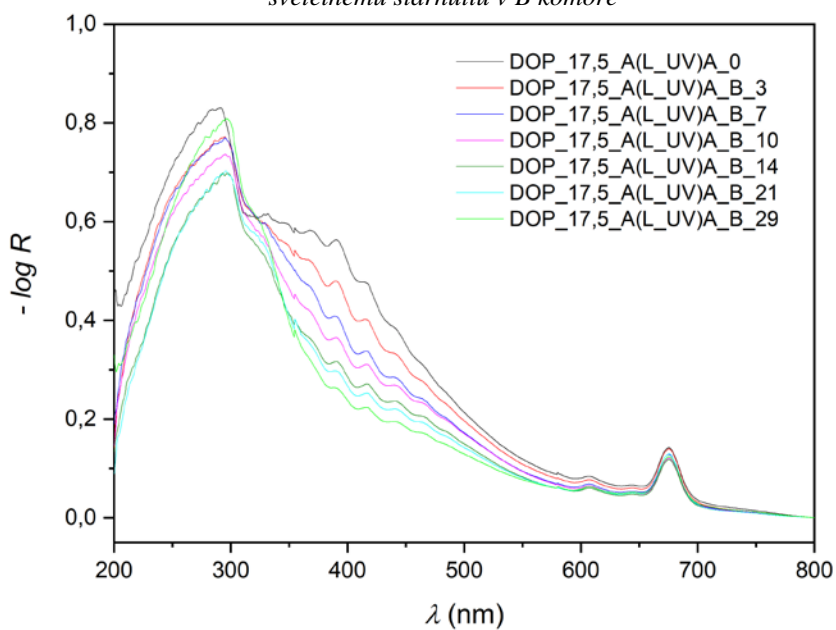


Obr. 15: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s hm. 20 % u DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore

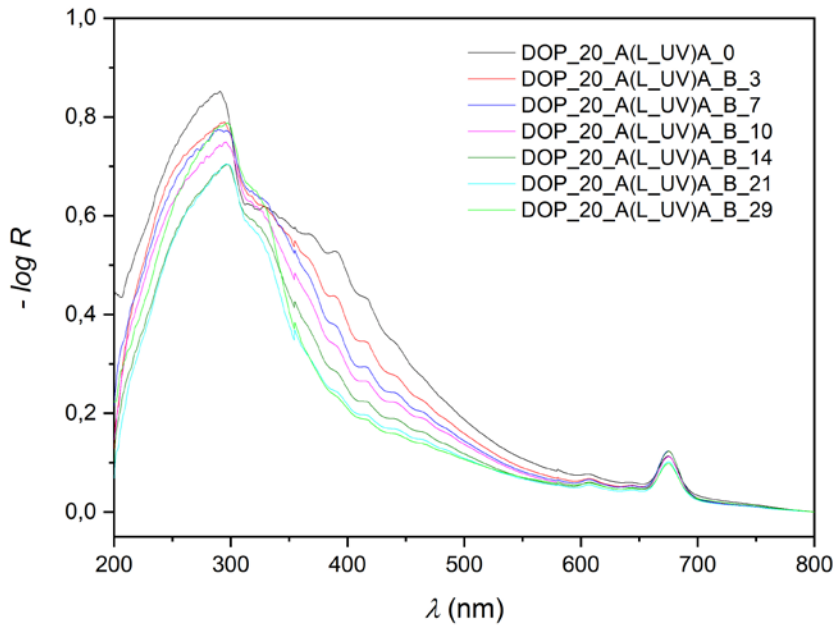
V spektrách modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore (vid'. obr. 13, obr. 14, obr. 15) dochádza k intenzívnemu poklesu pásov v oblasti vlnových dĺžok od 300 do 500 nm, čo sa prejavilo práve blednutím vzoriek, pravdepodobne súvisiacim s fotooxidáciou polyénových sekvencií (Gardette, 1997), ktorá sa ale neprejavila nárastom absorpčného pásu pri vlnovej dĺžke 1720 cm^{-1} v nameraných ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek, pričom po 21 dňoch expozície už možno pozorovať opätovné stúpanie intenzity pásov v tejto oblasti vlnových dĺžok, ktoré sa prejavilo žltnutím vzoriek, voľným okom pozorovateľným až po 29 dňoch expozície. Najintenzívnejší nárast intenzity pásov v UV-Vis spektrách modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu nastal po 21 a po 29 dňoch expozície v oblasti vlnových dĺžok od 300 do 500 nm pri modelových vzorkách s 17,5 hm. % DOP.



Obr. 16: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore

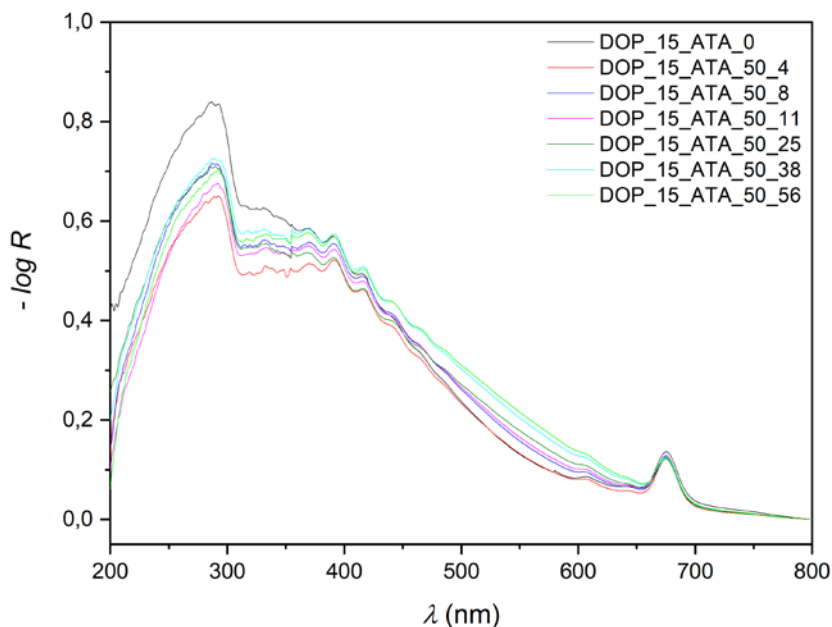


Obr. 17: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore

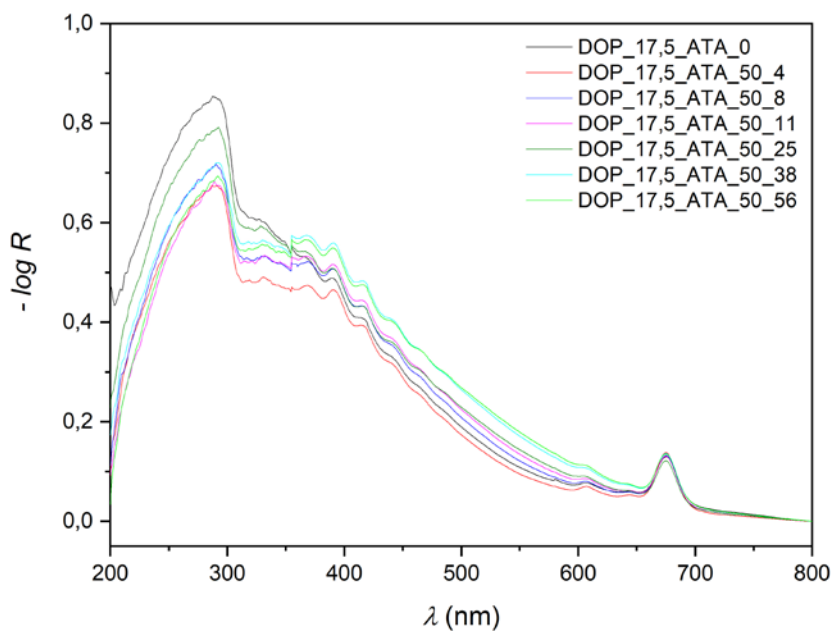


Obr. 18: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 20 hm % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore

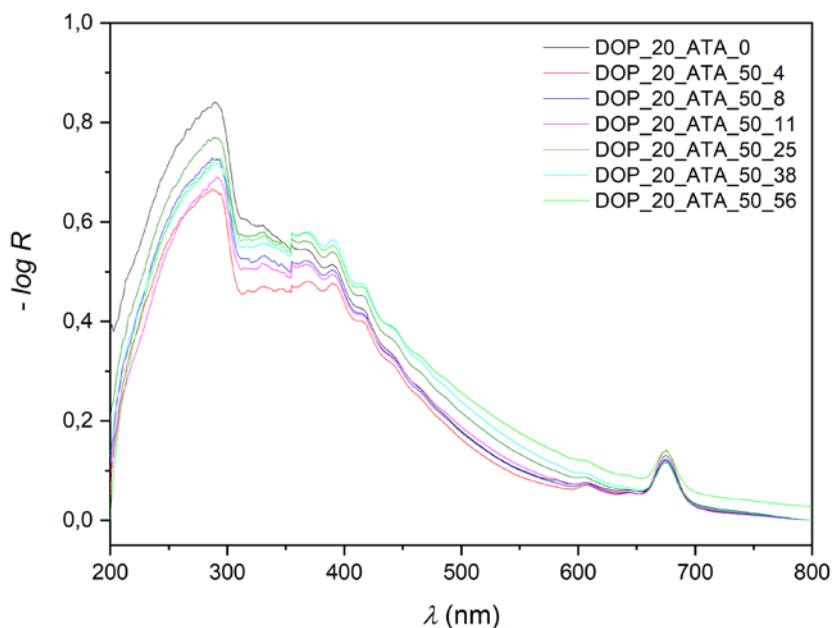
V spektrách modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore (vid'. obr. 16, obr. 17, obr. 18) dochádza v porovnaní so spektrami vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore k menej intenzívnemu poklesu pásov v oblasti vlnových dĺžok od 300 do 500 nm, preto je voľným okom pozorovateľné blednutie týchto modelových vzoriek menej intenzívne.



Obr. 19: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C

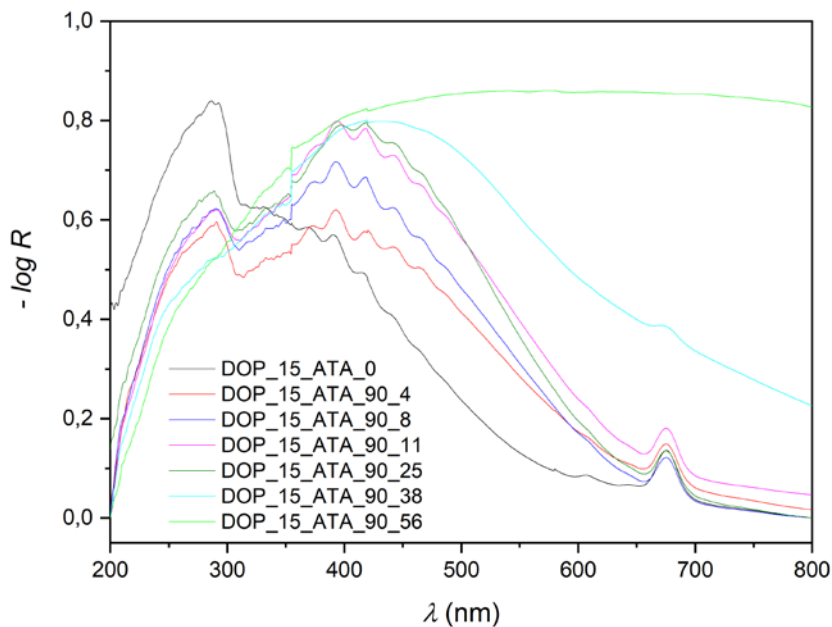


Obr. 20: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C

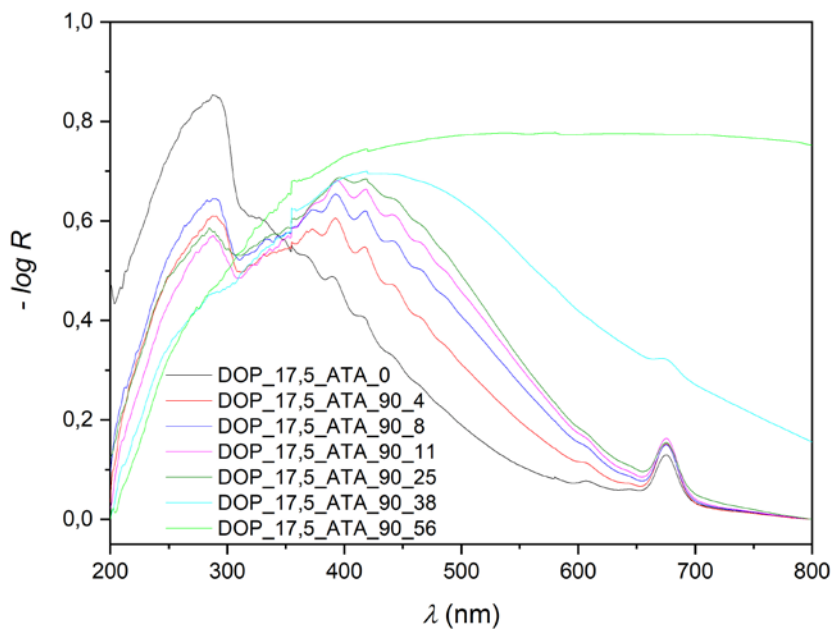


Obr. 21: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 20 nm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C

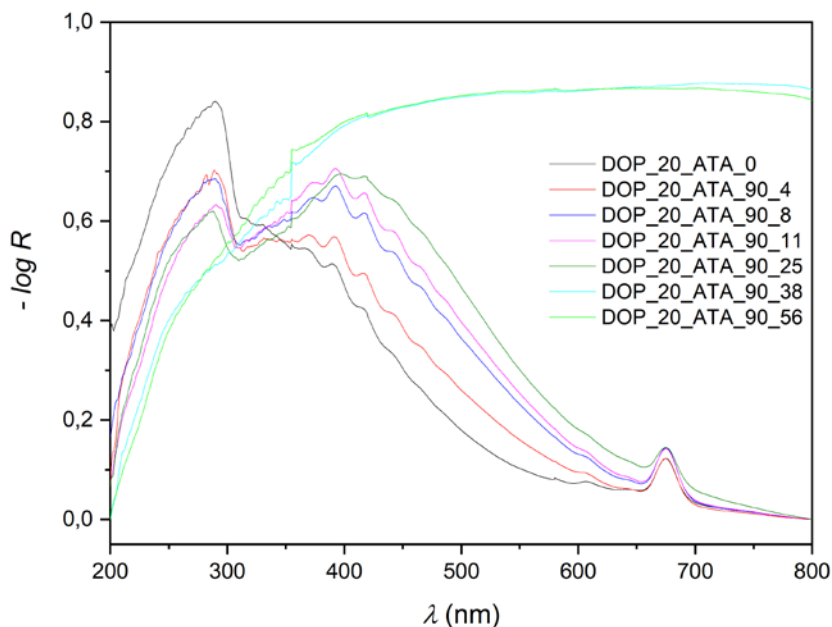
V spektrách modelových vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu dochádza naopak k nárastu intenzity pásov v oblasti vlnových dĺžok od 300 do 500 nm, prislúchajúcej dlhším konjugovaným polyénovým sekvenciám, pričom pri teplote starnutia 50 °C (vid' obr. 19, obr. 20, obr. 21) je nárast intenzity týchto pásov menej intenzívny ako pri teplote starnutia 90 °C (vid' obr. 22, obr. 23, obr. 24), čo sa prejavilo práve výraznejším tmavnutím modelových vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C.



Obr. 22: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C



Obr. 23: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C

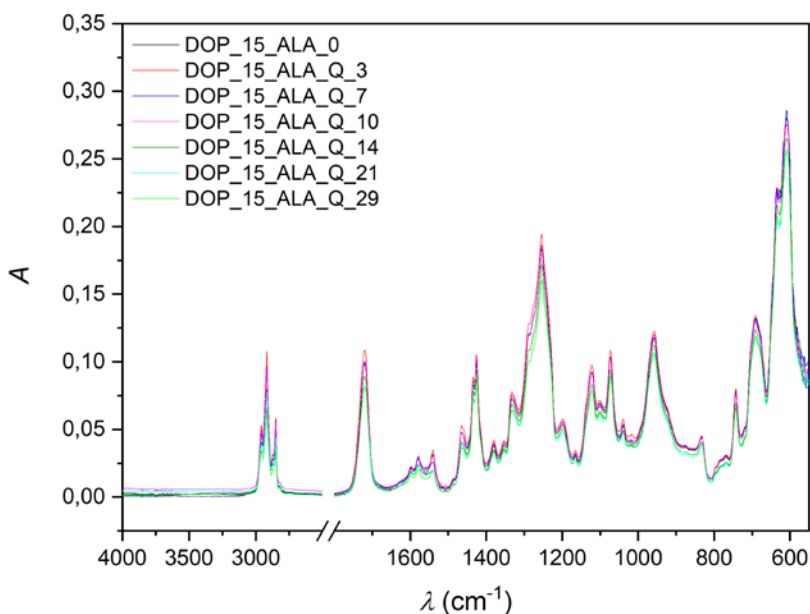


Obr. 24: UV-Vis spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C

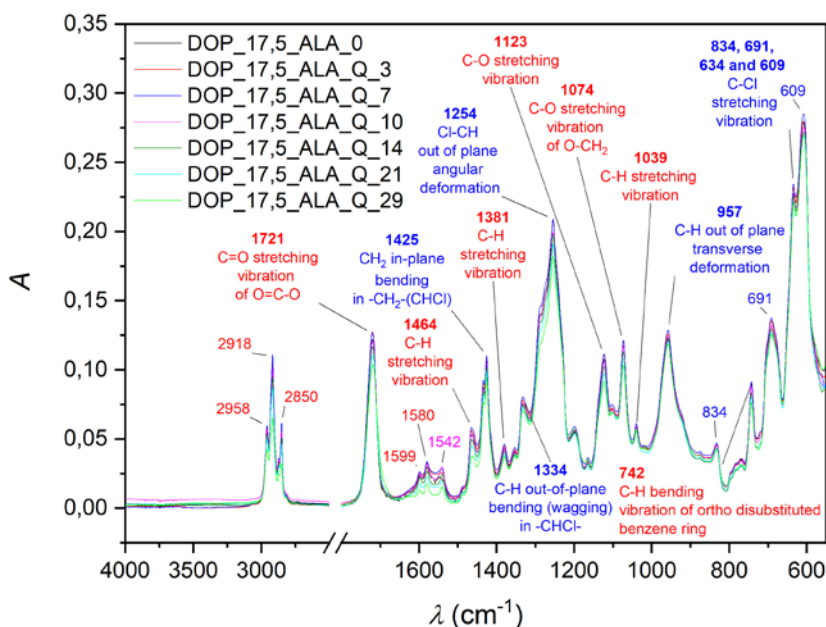
Pozorovaná vysoká intenzita UV-Vis spektier modelových vzoriek s 20 hm. % DOP po 38 dňoch expozície a modelových vzoriek s 15; 17,5; 20 hm. % DOP po 56 dňoch expozície urýchleného tepelného starnutia pri teplote 90 °C v skoro celej meranej oblasti vlnových dĺžok od približne 350 až 800 nm zodpovedá práve ich vnímanému hnedému až čiernemu sfarbeniu, spôsobenému ich schopnosťou absorbovať žiarenie v celom rozsahu vlnových dĺžok viditeľného svetla.

ATR-FTIR spektroskopia

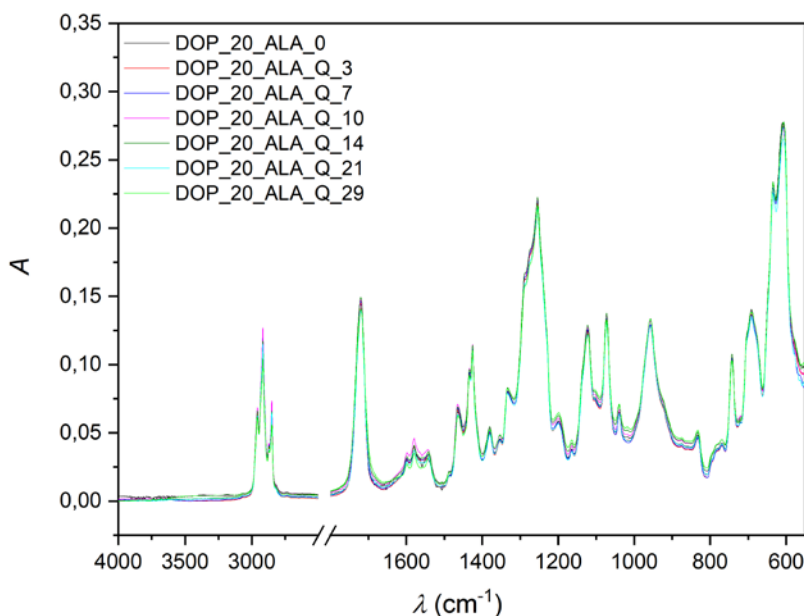
Pomocou ATR-FTIR spektroskopie boli identifikované všetky východiskové zložky formulácie PVC-P (viď príloha A) a taktiež sa pomocou ATR-FTIR spektroskopie sledoval stav modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému a tepelnému starnutiu.



Obr. 25: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore

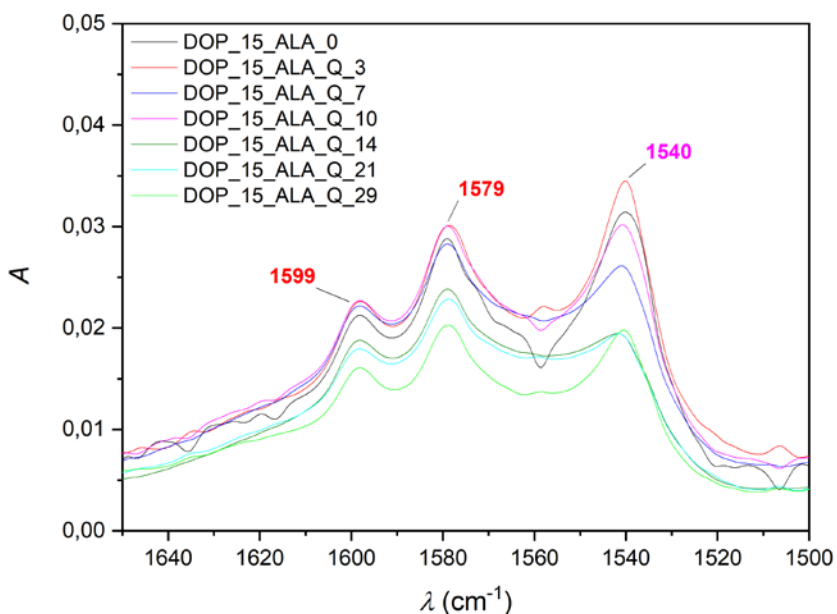


Obr. 26: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore (modrá – sPVC, červená – DOP, ružová – CaSt₂)

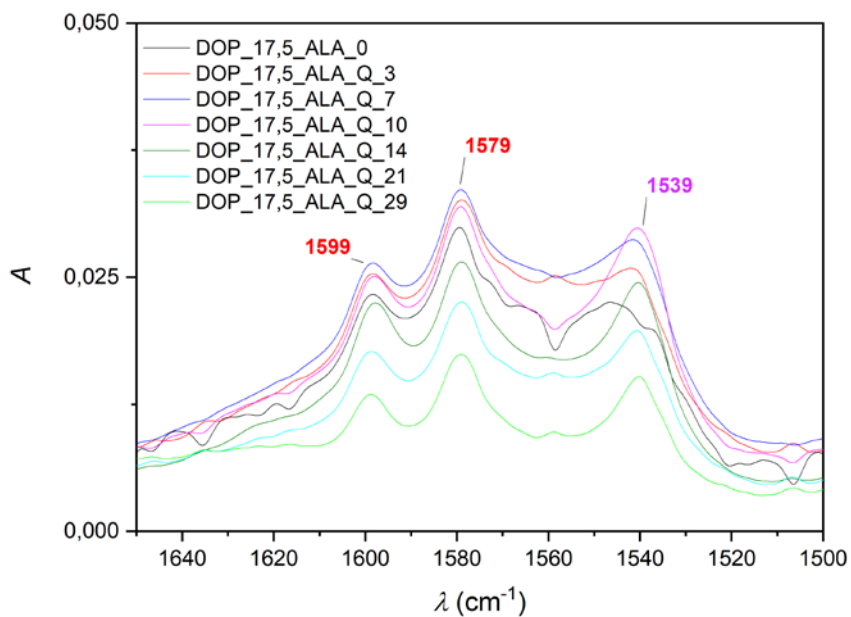


Obr. 27: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore

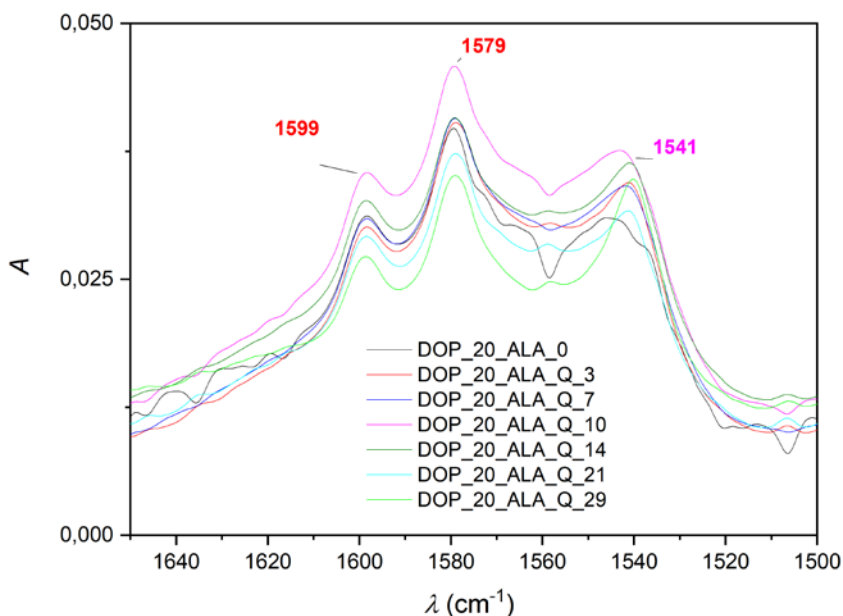
Spektrá modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore (vid'. obr. 25, obr. 26, obr. 27), v ktorých nastali najväčšie zmeny, sú uvedené v tejto kapitole, a zvyšné spektrá modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore sú uvedené v prílohe (vid' príloha A). V nameraných ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore nedochádzalo k výrazným zmenám v intenzite absorpčného pásu pri vlnovej dĺžke 1721 cm^{-1} (C=O valenčné vibrácie), čo by pri narastaní intenzity tohto pásu mohlo značiť prebiehajúcu fotooxidáciu PVC a pri poklese intenzity pásu zase stratu zmäkčovadla, a rovnako nedochádzalo ani k poklesu intenzity pásov pri vlnovej dĺžke 691 až 609 cm^{-1} (C-Cl valenčné vibrácie), teda pásov charakteristických pre PVC, ktorých pokles by mohol signalizovať prebiehajúcu dehydrochloráciu PVC.



Obr. 28: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 15 nm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore v rozsahu vlnových dĺžok 1650-1500 cm^{-1} (červená – DOP, ružová – CaSt₂)

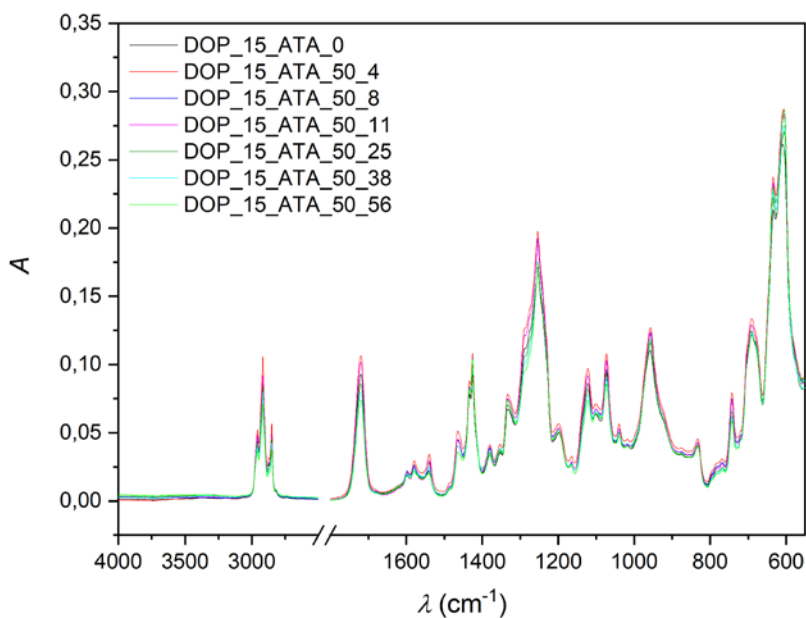


Obr. 29: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 17,5 nm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore v rozsahu vlnových dĺžok 1650-1500 cm^{-1} (červená – DOP, ružová – CaSt₂)

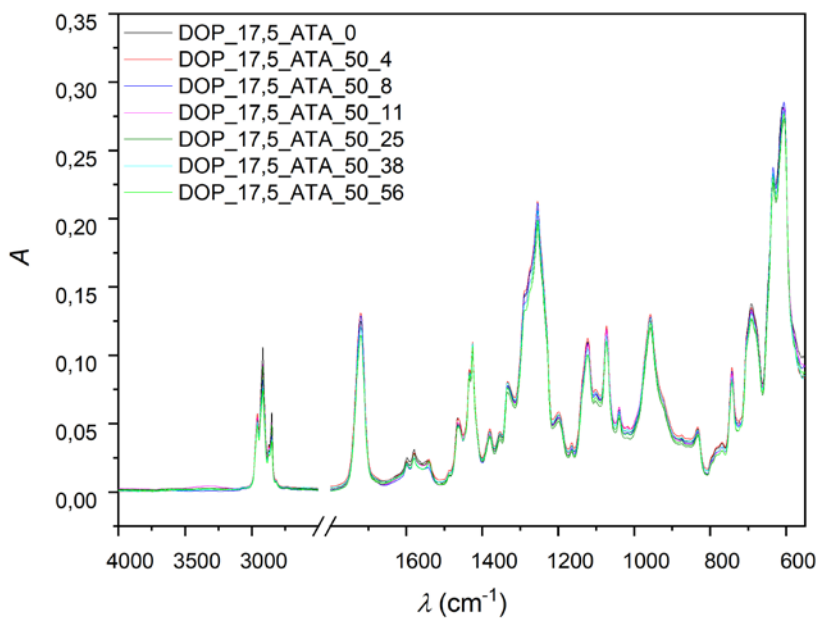


Obr. 30: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 20 μm % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore v rozsahu vlnových dĺžok 1650-1500 cm^{-1} (červená – DOP, ružová – CaSt₂)

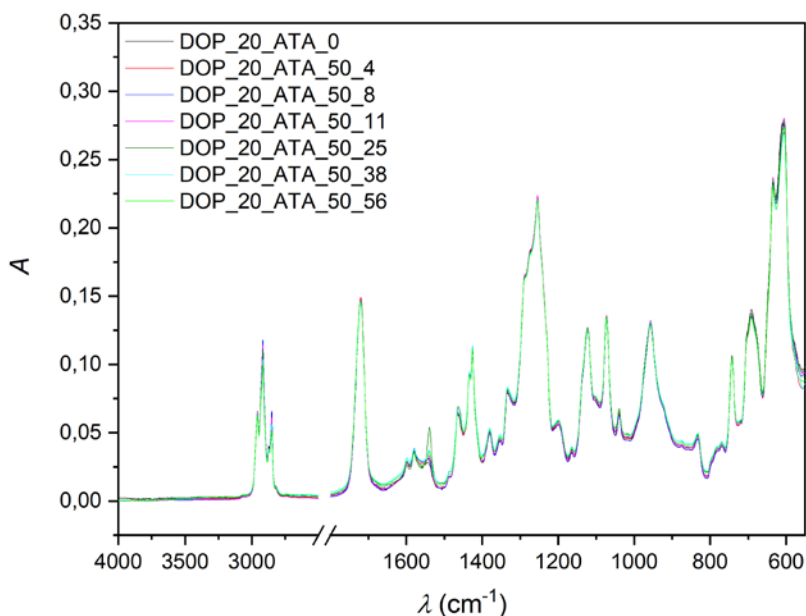
Najvýraznejšie zmeny pri modelových vzorkách vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore (viď obr. 28, obr. 29, obr. 30) sa prejavili v tvare absorpčných pásov v oblasti vlnových dĺžok 1600 až 1540 cm^{-1} , v ktorej sa nachádzajú charakteristické pásy pre použité zmäkčovadlo – DOP (C=C valenčné vibrácie benzénového jadra pri 1599 a 1579 cm^{-1}) a charakteristický pás pre zložku tepelného stabilizátora – stearan vápenatý (COO⁻ asymetrické a symetrické valenčné vibrácie pri 1541 cm^{-1}).



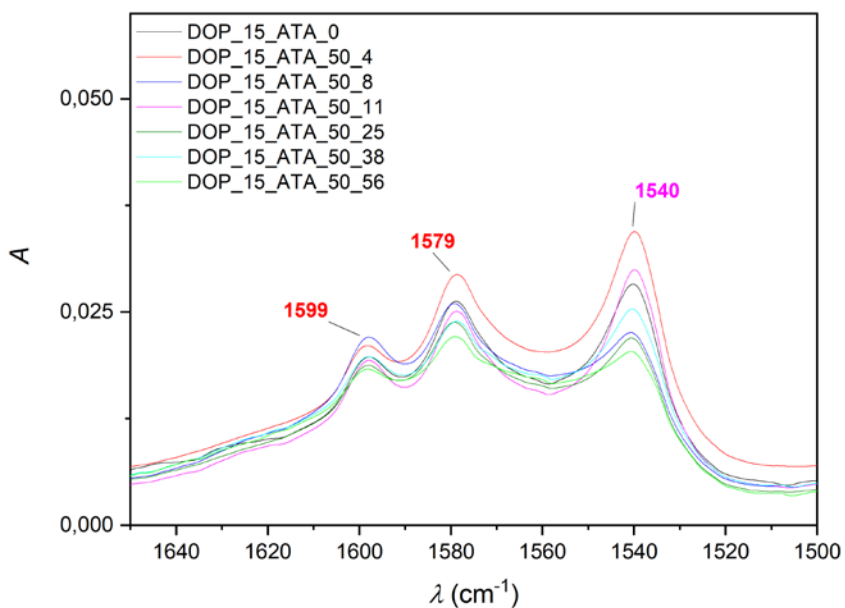
Obr. 31: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C



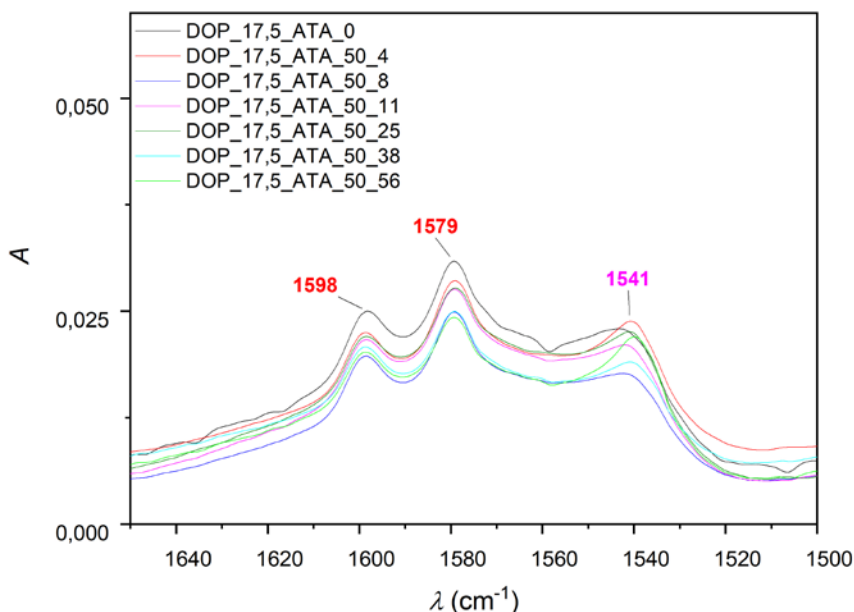
Obr. 32: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C



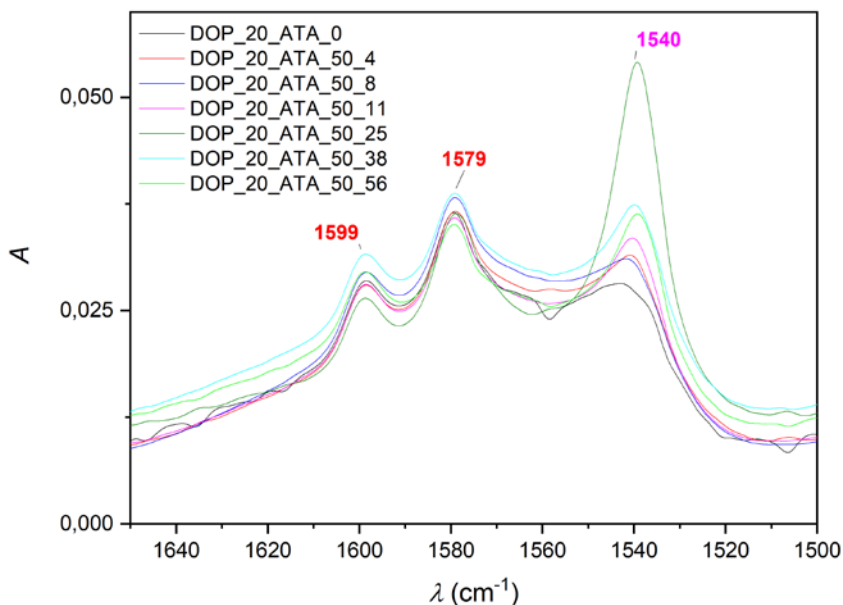
Obr. 33: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C



Obr. 34: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C v rozsahu vlnových dĺžok 1650-1500 cm^{-1} (červená – DOP, ružová – CaSt₂)



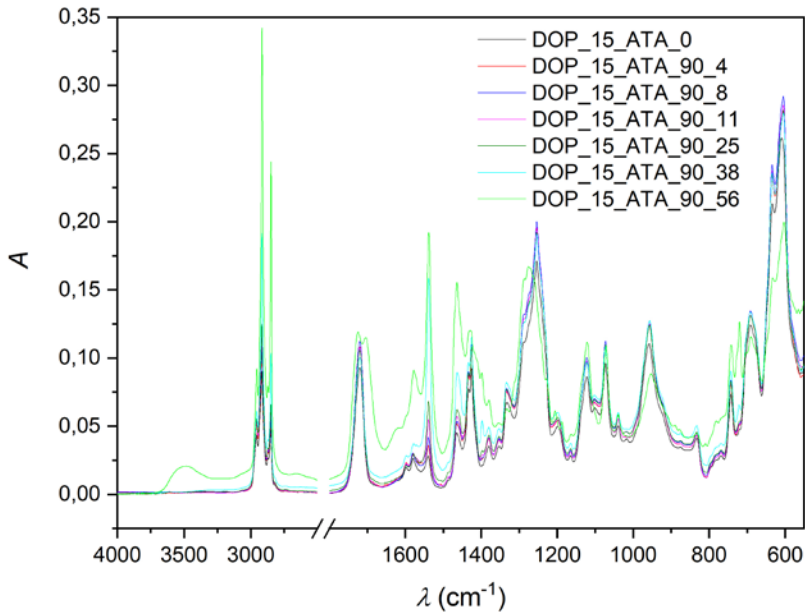
Obr. 35: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C v rozsahu vlnových dĺžok 1650-1500 cm^{-1} (červená – DOP, ružová – CaSt_2)



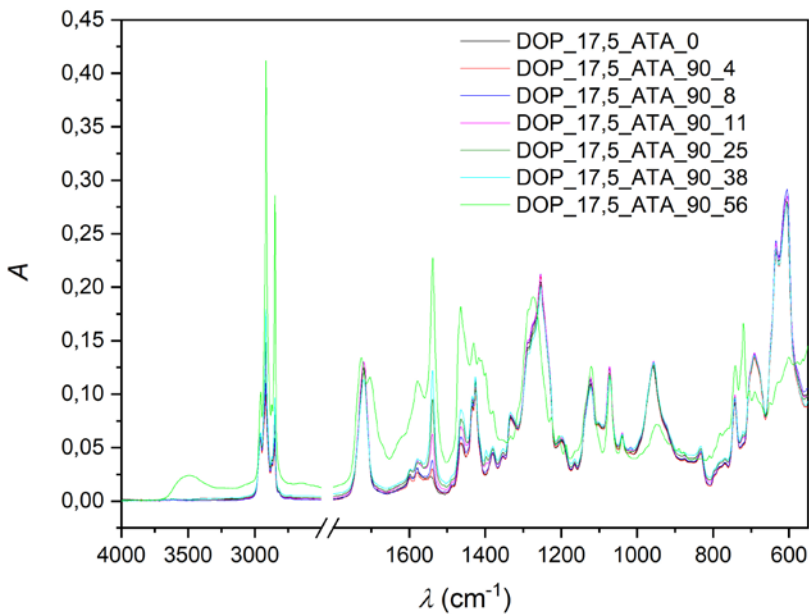
Obr. 36: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C v rozsahu vlnových dĺžok 1650-1500 cm^{-1} (červená – DOP, ružová – CaSt_2)

V ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C (viď obr. 31, obr. 32, obr. 33) taktiež nedochádza k výrazným zmenám. Najväčšie zmeny nastali pri modelových vzorkách vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu

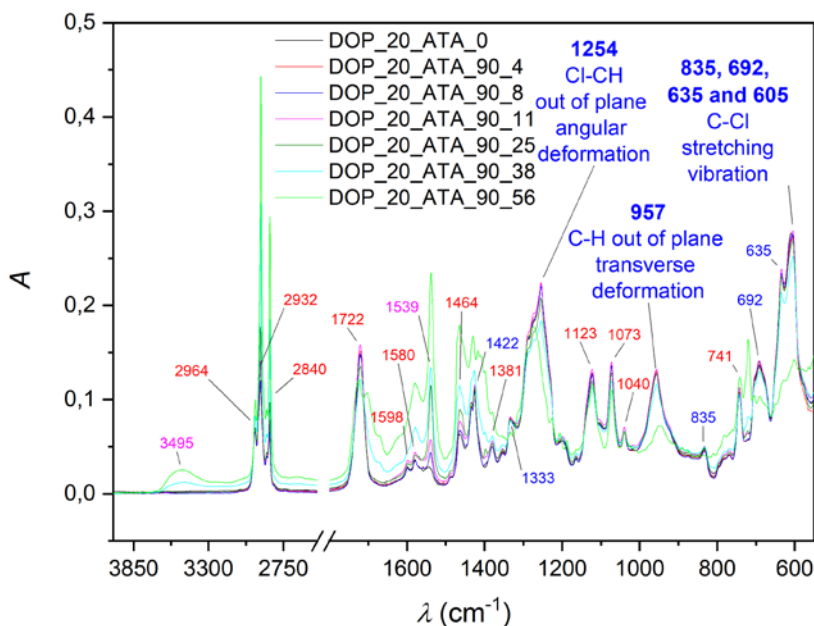
pri teplote 50 °C rovnako ako pri modelových vzorkách vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore v tvare pásov oblasti vlnových dĺžok 1600 až 1540 cm^{-1} (viď obr. 34, obr. 35, obr. 36).



Obr. 37: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C

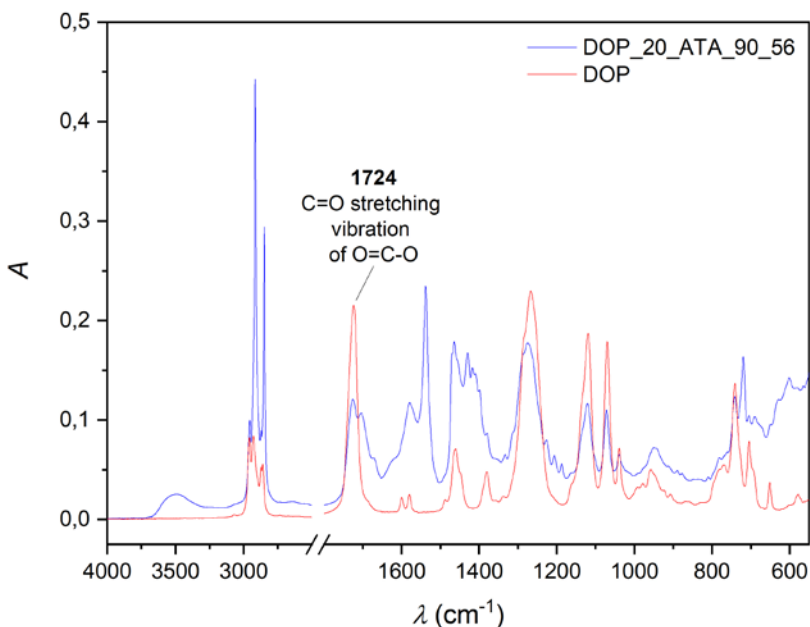


Obr. 38: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C



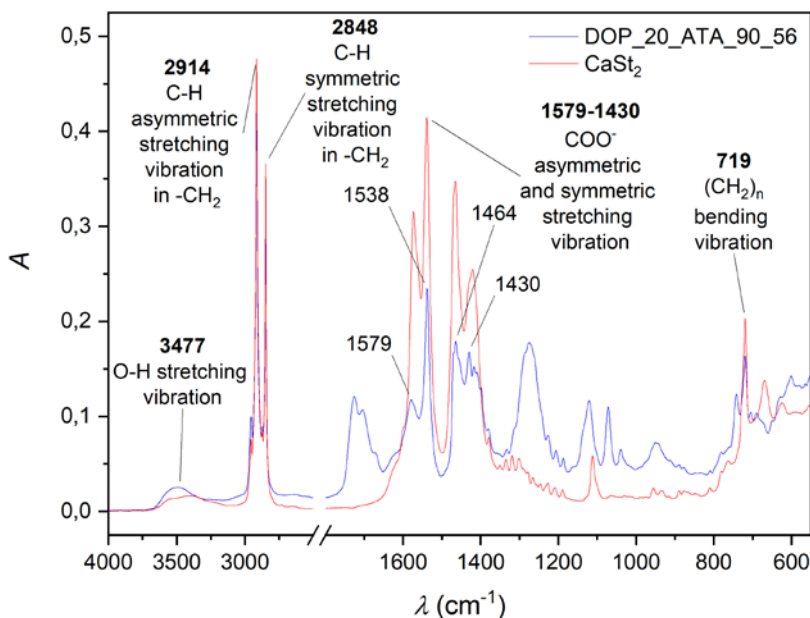
Obr. 39: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C

V ATR-FTIR spektrách modelových vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C (viď obr. 37, obr. 38, obr. 39) dochádza na rozdiel od spektier modelových vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C k oveľa výraznejším zmenám, a to predovšetkým po 38 a 56 dňoch expozície, v ktorých prišlo značnému poklesu intenzity až zanikaniu pásov, charakteristických pre PVC, pri vlnových dĺžkach 835, 692, 635, 605 cm^{-1} (C-Cl valenčné vibrácie), 957 cm^{-1} (C-H deformácia) a 1254 cm^{-1} (Cl-CH deformácia), pričom pokles intenzity pásov C-Cl valenčnej vibrácie a Cl-CH deformácie môže značiť práve prebiehajúcu dehydrochloráciu PVC.

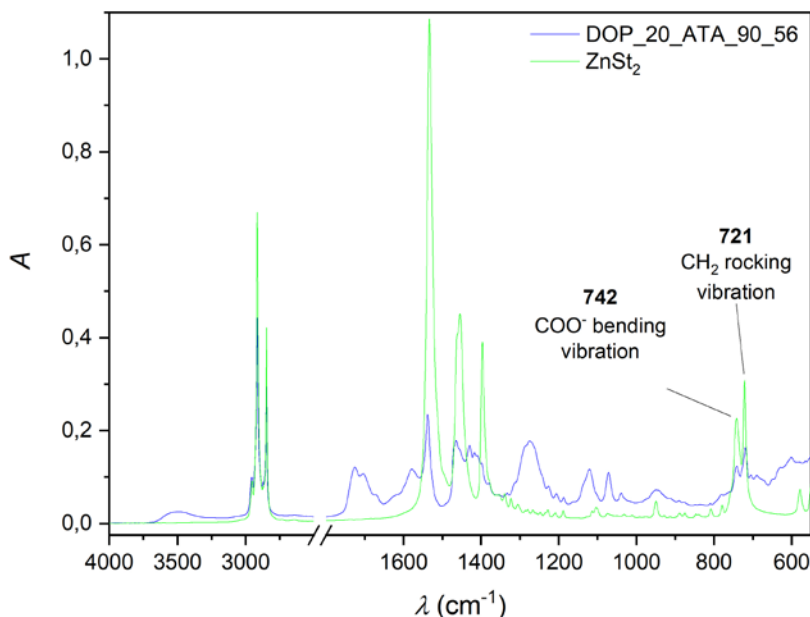


Obr. 40: ATR-FTIR spektrum DOP a modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C – 56. deň expozície

V nameraných ATR-FTIR spektrách taktiež dochádzalo k poklesu intenzity pásu charakteristického pre DOP pri vlnovej dĺžke 1724 cm^{-1} (C=O valenčné vibrácie esterov) (vid' obr. 40). Pokles tohto pásu môže značiť stratu zmäkčovadla z PVC-P (Tüzüm, 2012; Korkusuz, 2020), čo by zodpovedalo aj zmršťovaniu modelových vzoriek a ich lepkavému povrchu.



Obr. 41: ATR-FTIR spektrum CaSt_2 (v pôvodnom stave – nevystavený teplotnému namáhaniu) a modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90°C – 56. deň expozície



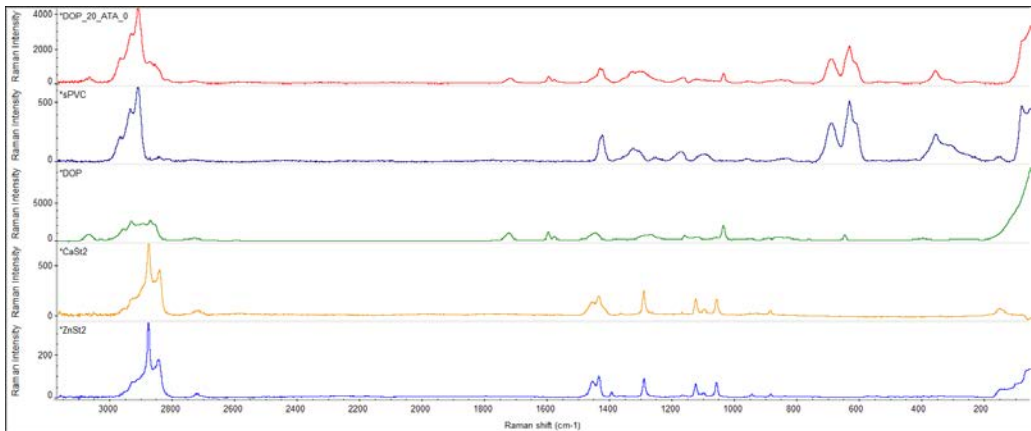
Obr. 42: ATR-FTIR spektrum ZnSt_2 (v pôvodnom stave – nevystavený teplotnému namáhaniu) a modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90°C – 56. deň expozície

Naopak pri vlnových dĺžkach 2914 cm^{-1} (C-H asymetrické valenčné vibrácie), 2848 cm^{-1} (C-H symetrické valenčné vibrácie), 1579 , 1538 , 1464 , 1430 cm^{-1} (COO^- asymetrické a symetrické

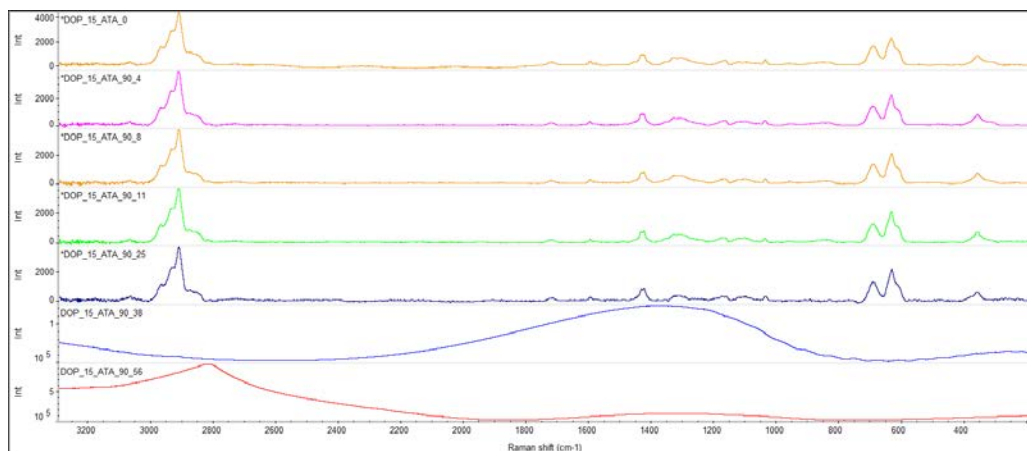
vibrácie valenčné vibrácie), 719 cm^{-1} ($(\text{CH}_2)_n$ deformačné vibrácie), 742 cm^{-1} (COO^- deformačné vibrácie) a 3477 cm^{-1} (OH valenčná vibrácia) (viď obr. 41, obr. 42) dochádza k nárastu intenzity pásov, charakteristických pre stearan vápenatý a stearan zinočnatý, pričom najväčšie zmeny nastali v modelových vzorkách s najvyššou koncentráciou zmäkčovadla (viď obr. 39).

4.3 Ramanova spektroskopia

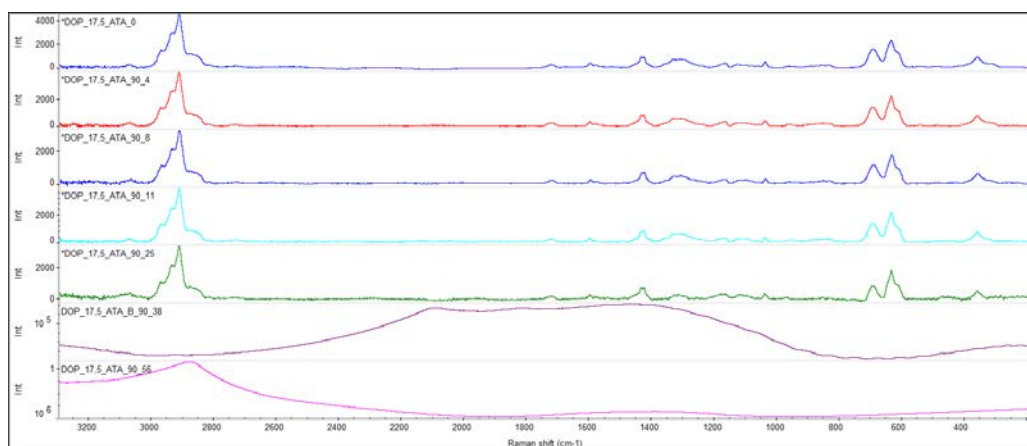
Pomocou Ramanovej spektroskopie sa taktiež podarilo získať charakteristické spektrá všetkých východiskových zložiek formulácie PVC-P použitých na prípravu modelových vzoriek (viď obr. 43).



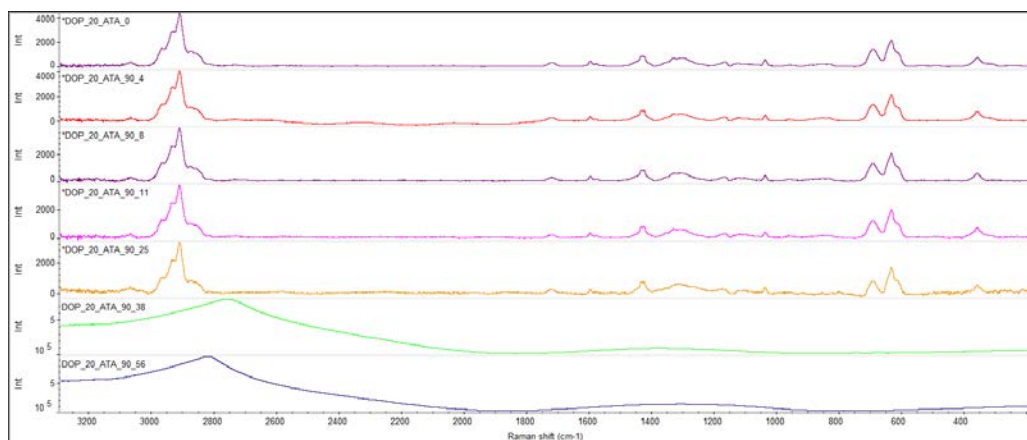
Obr. 43: Ramanove spektrum modelovej vzorky s 20 hm. % DOP a jednotlivých zložiek formulácie PVC-P (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_20_ATA_0, sPVC, DOP, CaSt₂, ZnSt₂)



Obr. 44: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_15_ATA_90_0/4/8/11/25/38/56)



Obr. 45: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_17,5_ATA_90_0/4/8/11/25/38/56)



Obr. 46: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_20_ATA_90_0/4/8/11/25/38/56)

Okrem jednotlivých zložiek formulácie PVC-P sa sledoval pomocou Ramanovej spektroskopie aj stav modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému a tepelnému starnutiu, pričom spektrá, v ktorých nastali najväčšie zmeny, sú uvedené v tejto kapitole. Sú to spektrá modelových vzoriek vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 90 °C po 38 a 56 dňoch expozície, ktoré stratili v dôsledku chemických zmien v materiáli, ale aj morfológických zmien na povrchu materiálu svoje charakteristické znaky (viď obr. 44, obr. 45, obr. 46). Zvyšné spektrá modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému a tepelnému starnutiu sú uvedené v prílohe (viď príloha B).

4.4 Py-GC/MS

Pomocou Py-GC/MS analýzy modelových vzoriek sa podarilo identifikovať prchavé látky vznikajúce pri pyrolýze modelových vzoriek (viď tab. 4, tab. 5, tab. 6, tab. 7, tab. 8, tab. 9).

Tab. 4: Prchavé látky identifikované pri pyrolýze modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavené urýchlenému svetelnému starnutiu

Triedy látok	Modelová vzorka		
	DOP_15_0	DOP_15_ALA_Q_29	DOP_15_A(L_UV)A_B_29
	Relatívne množstvo prchavých zložiek (%)		
Chlórované uhľovodíky	1,577	3,121	1,437
Alkány	4,037	0,985	
Alkény	8,097	15,288	18,845
Alkadiény	1,900		

Cykloalkány			
Cykloalkény	8,328		
Monocyklické aromatické zlúčeniny	17,710	7,378	13,795
Polycyklické aromatické uhľovodíky	6,707	0,921	4,005
Alkoholy	2,165	3,080	3,568
Karboxylové kyseliny	2,594	1,919	2,201
Anhydridy karboxylových kyselín	5,216	2,089	4,471
Estery karboxylových kyselín	18,342	25,534	18,755
Aldehydy		0,337	0,845
Neidentifikované látky	23,327	39,347	32,077
Celkové množstvo	100	100	100

Tab. 5: Prchavé látky identifikované pri pyrolýze modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavené urýchlenému svetelnému starnutiu

Triedy látok	Modelová vzorka		
	DOP_17,5_0	DOP_17,5_ALA_Q_29	DOP_17,5_A(L_UV)A_B_29
	Relatívne množstvo prchavých zložiek (%)		
Chlórované uhľovodíky	1,532	3,757	1,710
Alkány	5,214	5,344	7,266
Alkény	10,009	14,582	14,344
Alkadiény	2,285		1,861
Cykloalkány		0,814	
Cykloalkény	8,080		
Monocyklické aromatické zlúčeniny	17,140	11,134	14,173
Polycyklické aromatické uhľovodíky	5,915	1,543	3,824
Alkoholy	2,919	4,821	4,897
Karboxylové kyseliny	2,152	0,538	1,942
Anhydridy karboxylových kyselín	5,918	2,276	6,327
Estery karboxylových kyselín	16,665	13,231	13,971
Aldehydy		0,469	0,713
Neidentifikované látky	22,171	41,491	28,971
Celkové množstvo	100	100	100

Tab. 6: Prchavé látky identifikované pri pyrolýze modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavené urýchlenému svetelnému starnutiu

Triedy látok	Modelová vzorka		
	DOP_20_0	DOP_20_ALA_Q_29	DOP_20_A(L_UV)A_B_29
	Relatívne množstvo prchavých zložiek (%)		
Chlórované uhľovodíky	3,648	3,577	2,155
Alkány		3,930	6,414
Alkény	16,880	16,210	14,147
Alkadiény	2,109	1,884	1,634
Cykloalkány			
Cykloalkény	8,194		
Monocyklické aromatické zlúčeniny	13,396	10,633	9,991
Polycyklické aromatické uhľovodíky	5,522	1,033	3,284
Alkoholy	3,675	4,138	4,637
Karboxylové kyseliny	1,795		2,539
Anhydridy karboxylových kyselín	4,201	0,545	4,975

Estery karboxyloch kyselín	18,270	13,379	23,346
Aldehydy		0,524	0,674
Neidentifikované látky	22,311	44,148	26,204
Celkové množstvo	100	100	100

Tab. 7: Prchavé látky identifikované pri pyrolýze modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu

Triedy látok	Modelová vzorka		
	DOP_15_0	DOP_15_ATA_50_56	DOP_15_ATA_90_56
	Relatívne množstvo prchavých zložiek (%)		
Chlórované uhľovodíky	1,577	4,031	2,653
Alkány	4,037		4,310
Alkény	8,097	19,795	11,151
Alkadiény	1,900	1,457	
Cykloalkány			
Cykloalkény	8,328		
Monocyklické aromatické zlúčeniny	17,710	10,289	14,235
Polycyklické aromatické uhľovodíky	6,707	1,472	3,445
Alkoholy	2,165	3,066	2,667
Karboxylové kyseliny	2,594	0,441	1,375
Anhydridy karboxylových kyselín	5,216	2,422	2,607
Estery karboxyloch kyselín	18,342	12,859	10,159
Aldehydy		0,276	0,359
Neidentifikované látky	23,327	43,893	47,038
Celkové množstvo	100	100	100

Tab. 8: Prchavé látky identifikované pri pyrolýze modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu

Triedy látok	Modelová vzorka		
	DOP_17,5_0	DOP_17,5_ATA_50_56	DOP_17,5_ATA_90_56
	Relatívne množstvo prchavých zložiek (%)		
Chlórované uhľovodíky	1,532	3,505	0,983
Alkány	5,214		5,001
Alkény	10,009	19,201	8,449
Alkadiény	2,285		0,633
Cykloalkány		0,692	
Cykloalkény	8,080		0,608
Monocyklické aromatické zlúčeniny	17,140	10,424	17,549
Polycyklické aromatické uhľovodíky	5,915	1,581	5,598
Alkoholy	2,919	4,535	2,302
Karboxylové kyseliny	2,152	0,351	2,978
Anhydridy karboxylových kyselín	5,918	0,815	2,037
Estery karboxyloch kyselín	16,665	17,517	17,920

Aldehydy		0,254	
Neidentifikované látky	22,171	41,126	35,942
Celkové množstvo	100	100	100

Tab. 9: Prchavé látky identifikované pri pyrolýze modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavené urýchlenému tepelnému starnutiu

Triedy látok	Modelová vzorka		
	DOP_20_0	DOP_20_ATA_50_56	DOP_20_ATA_90_56
	Relatívne množstvo prchavých zložiek (%)		
Chlórované uhľovodíky	3,648	2,811	1,925
Alkány		9,233	6,559
Alkény	16,880	13,204	11,073
Alkadiény	2,109	3,614	2,083
Cykloalkány		1,004	
Cykloalkény	8,194		
Monocyklické aromatické zlúčeniny	13,396	7,794	16,375
Polycyklické aromatické uhľovodíky	5,522	1,136	3,754
Alkoholy	3,675	4,309	2,834
Karboxylové kyseliny	1,795	0,877	1,376
Anhydridy karboxylových kyselín	4,201	2,605	3,083
Estery karboxylových kyselín	18,270	16,821	16,846
Aldehydy		0,580	0,483
Neidentifikované látky	22,311	36,011	33,609
Celkové množstvo	100	100	100

Tab. 10: Prchavé látky s najväčším zastúpením

Triedy látok	Látky
Alkény	4-metyl-hept-3-én
	3-etyl-2-metyl-pent-2-én
	(Z)-okt-3-én,
	3-etyl-hex-3-én
Cykloalkény	1,2-dimetyl cyklopropén
	bicyklo[4.1.0]hept-2-én
Monocyklické aromatické zlúčeniny	benzén
	toluén
Polycyklické aromatické uhľovodíky	indán
	indén
Anhydridy karboxylových kyselín	anhydrid kyseliny ftalovej
Estery karboxylových kyselín	bis(2-etylhexyl)ftalát
	2-etylhexyl ester kyseliny benzoovej
	diizooktyl ftalát

Medzi najviac zastúpené prchavé látky vznikajúce pri pyrolýze modelových vzoriek patrili látky z triedy alkénov, monocyklických aromatických zlúčenín a esterov karboxylových kyselín (viď tab. 10), pričom medzi prchavými látkami vznikajúcimi pri pyrolýze modelových vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému a svetelnému starnutiu sa objavili v menšom zastúpení aj aldehydy, ktoré sa medzi prchavými látkami vznikajúcimi pri pyrolýze referenčných vzoriek nenachádzali. Py-GC/MS analýzou sa podarilo identifikovať aj použité zmäkčovadlo bis(2-etylhexyl)ftalát (DOP). Okrem toho pri pyrolýze modelových vzoriek vznikalo aj menšie množstvo kyseliny stearovej, ktorá pravdepodobne pochádza z pyrolýzy použitého tepelného stabilizátora stearanu vápenato-zinočnatého. Medzi identifikovanými prchavými látkami boli taktiež aj chlórované uhľovodíky, vznikajúce pyrolýzou PVC, ktorých zastúpenie bolo v porovnaní s hore uvedenými triedami najviac zastúpených prchavých látok oveľa menšie.

Okrem uvedených kvalitatívnych zmien sa medzi referenčnými modelovými vzorkami a vzorkami vystavenými urýchlenému tepelnému a svetelnému starnutiu nepodarilo pomocou Py-GC/MS analýzy v tomto štádiu vyhodnotenia výsledkov zachytiť významné zmeny v zložení prchavých produktov vznikajúcich pri pyrolýze skúmaných modelových vzoriek.

5 Záver

Z výsledkov použitých spektroskopických, resp. spektrometrických metód pri hodnotení zmien vlastností modelových vzoriek a vizuálneho hodnotenia zmien vlastností modelových vzoriek vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu vyplýva, že oba režimy urýchleného svetelného starnutia viedli k nežiaducim zmenám vo vlastnostiach modelových vzoriek. Vzhľadom na široký rozsah vlnových dĺžok žiarenia (Q komora: 300-800 nm, B komora: 320-785 nm), ktorému boli modelové vzorky počas urýchleného svetelného starnutia vystavené, možno predpokladať, že PVC-P s danou formuláciou je citlivé nielen voči pôsobeniu UV žiarenia, teda žiarenia všeobecne považovaného za nebezpečné pre väčšinu syntetických polymérnych materiálov, ale aj voči dlhodobému vystaveniu viditeľnému svetlu, vedúcemu k nežiaducim vizuálnym zmenám vo vnímanej farbe materiálu – blednutiu. Tento efekt sa síce neprejavil výraznými zmenami v nameraných ATR-FTIR či Ramanových spektrách, ale prejavil sa v nameraných UV-Vis spektrách, a to poklesom intenzity pásov v oblasti vlnových dĺžok od 300 do 500 nm, charakteristickej pre polyénové sekvencie. Vzhľadom na to, že pre objekty kultúrneho dedičstva predstavuje v mnohých prípadoch problém už aj najmenšia vizuálna zmena, ktorá nemusí nutne indikovať prebiehajúce nebezpečné degradačné procesy v materiáli, je pravdepodobne vhodné pre predmety zhotovené z PVC-P z dlhodobého hľadiska s cieľom zabránenia vizuálnym zmenám v materiáli zabezpečiť čo najkratší kontakt predmetu nielen s UV žiarením, ale aj s viditeľným svetlom. Z výsledkov použitých spektroskopických, resp. spektrometrických metód pri hodnotení zmien vlastností modelových vzoriek a vizuálneho hodnotenia zmien vlastností modelových vzoriek vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu tiež vyplýva, že oba režimy urýchleného tepelného starnutia spôsobili nežiaduce zmeny vo vlastnostiach modelových vzoriek, pričom vyššia teplota urýchleného tepelného starnutia viedla k výraznejším vizuálnym zmenám, ale aj k výraznejším zmenám v nameraných UV-Vis, ATR-FTIR a Ramanových spektrách.

6 Zoznam použitej literatúry

AMBROGI, V. et al. 2017. Additives in Polymers. In *Modification of Polymer Properties* [online]. Elsevier, 2017 [cit. 2021-10-10], pp. 87-108. Dostupné z: <doi:10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X>. ISBN 978-0-3234-4353-1.

ANDRADY, A. L. et al. 1990. Photodegradation of rigid PVC formulations. III. Wavelength sensitivity of the photo-yellowing reaction in processed PVC formulations. In *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken, N.J : John Wiley & Sons (Wiley), 1990, vol. 39, no. 3 [cit. 2022-05-07], pp. 763-766. Dostupné z: <doi:10.1002/app.1990.070390325>. ISSN 00218995.

ASTM D 4459-06: Standard Practice for Xenon

BACCI, M. et al. 2012. Surveying Plastic Artefact Collections in Museums. In *Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections* [online]. 2012 [cit. 2021-01-03], pp. 139-149. Dostupné na internete: <https://popart-highlights.mnhn.fr/wp-content/uploads/3_Collection_survey/2_Polly_a_reference_object/3_2_SurveyingPlasticArtefactsCollectionsInMuseums.pdf>. ISBN 978-2-7355-0770-2.

BAKER, M. T. 2000. Polymers in Museums. In *Historic Textiles, Papers, and Polymers in Museums* [online]. Washington : American Chemical Society, December 28, 2000, vol. 779 [cit. 2021-03-19]. ACS Symposium Series, pp. 128-135. Dostupné na internete: <doi:10.1021/bk-2001-0779.ch010>. ISBN 978-0-841236-52-3.

BARABANT, G. 2012. Degradation Associated With Some Plastics Found During Surveys Of Three French Collections. In *Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections* [online]. 2012 [cit. 2021-01-03], pp. 298-301. Dostupné na internete: <https://popart-highlights.mnhn.fr/wp-content/uploads/3_Collection_survey/3_Degradation_associated_with_some_plastics/3_4_DegradationAssociatedWithSomePlastics.pdf>. ISBN 978-2-7355-0770-2.

Bezpečnostní list: Calcium stearate. Waltham: Thermo Fisher Scientific, 2021 [cit. 2022-05-01].

Bezpečnostní list: Zinc stearate. Waltham: Thermo Fisher Scientific, 2020 [cit. 2022-05-01].

- BROUS, S. L. – W. L. SEMON. 1935. Koroseal A New Plastic Some Properties and Uses. In *Industrial & Engineering Chemistry* [online]. 1935, vol. 27, no. 6 [cit. 2021-10-19], pp. 667-672. Dostupné z: <doi:10.1021/ie50306a01>. ISSN 0019-7866.
- BUCÁK, M. et al. 1989. *50 rokov výroby v chemických závodoch Wilhelma Piecka, k. p., Nováky*. 1. vyd. Martin : Osveta, 1989. 96 s. ISBN 80-217-0099-8.
- BURFORD, R. 2019. Polymers: a historical perspective. In *Journal & Proceedings of the Royal Society of New South Wales* [online]. Sydney : The Royal Society of New South Wales, 2019, vol. 152, part 2 [cit. 2021-03-10], pp. 242-250. Dostupné na internete: <<https://royalsoc.org.au/images/pdf/journal/152-2-final2-web.pdf>>. ISSN 0035-9173.
- Care and Identification of Objects made from Plastic. In *Conserve-O-Gram* [online]. Washington : National Park Service, September, 2010, no. 8/4 [cit. 2021-03-09], p. 6. Dostupné na internete: <<https://www.nps.gov/museum/publications/conservoogram/08-04.pdf>>.
- CRAWFORD, Ch. B. – QUINN, B. 2017. The Contemporary History of Plastics. In *Microplastic Pollutants* [online]. 1. ed. Amsterdam : Elsevier, 2017 [cit. 2021-05-01], pp. 19-37. Dostupné na internete: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809406-8.00002-5>>. ISBN 978-0-128094-06-8.
- ČAUČÍK, P. 1985. *Prísady do plastov*. 1. vyd. Bratislava : Alfa, 1985, 488 s.
- Damage Atlas : Atlas Of Case Studies Presenting Typical Damages. In *Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections* [online]. 2012 [cit. 2021-01-03], pp. 1-22. Dostupné na internete: <https://popart-highlights.mnhn.fr/wp-content/uploads/3_Collection_survey/5_Damage_atlas/Damage_atlas.pdf>. ISBN 978-2-7355-0770-2.
- DANIELS, P. H. 2009. A brief overview of theories of PVC plasticization and methods used to evaluate PVC-plasticizer interaction. In *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 2009, vol. 15, no. 4 [cit. 2021-11-01], pp. 219-223. Dostupné z: <doi:10.1002/vnl.20211>. ISSN 1083-5601.
- DWORKIN, R. D. 1989. PVC Stabilizers of the past, present, and future. In *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 1989, vol. 11, no. 1 [cit. 2021-11-03], pp. 15-22. Dostupné z: <doi:10.1002/vnl.730110106>. ISSN 0193-7197.

DYLINGOWSKI, P. J. – HAMEL, R. G. 2005. Microbial degradation of plastics. In *Directory of Microbicides for the Protection of Materials* [online]. Dordrecht : Springer Netherlands, 2005 [cit. 2021-04-01], pp. 325-342 Dostupné na internete: <doi:10.1007/1-4020-2818-0_19>. ISBN 978-1-4020-2817-5.

EYERER, P. 2010. Plastics: Classification, Characterization, and Economic Data. In *Polymers - Opportunities and Risks I. The Handbook of Environmental Chemistry* [online]. Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, June 22, 2010, vol. 11 [cit. 2021-5-1], pp. 1-17. Dostupné z: <doi:10.1007/978-3-540-88417-0_1>. ISBN 978-3-540-88416-3.

FELDMAN, D. 2012. Polymer History. In *Designed Monomers and Polymers* [online]. April 2, 2012, vol. 11, no. 1 [cit. 2021-5-1], pp. 1-15. Dostupné na internete: <doi:10.1163/156855508X292383>. ISSN 1568-5551.

FENN, J. – WILLIAMS, R. S. 2018. Caring for plastics and rubbers. In *Preventive conservation guidelines for collections* [online]. Ottawa : Canadian Conservation Institute, 2018 [cit. 2021-03-09]. Dostupné na internete: <<https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/preventive-conservation/guidelines-collections/caring-plastics-rubbers.html#a1>>. ISBN 978-0-660-28019 -6.

GABČOVÁ, V. 2020. Slovenská národná galéria, Kollárovo námestie 10, Bratislava. 24. decembra 2020. Osobná komunikácia.

GARDETTE, J. L. – LEMAIRE, J. 1997. Reversible Discoloration Effects in the Photoaging of Poly(Vinyl Chloride). In *Journal of Vinyl & Additive Technology* [online]. Hoboken, , N.J : John Wiley & Sons (Wiley), 1997, vol. 3, no. 2 [cit. 2022-05-05], pp. 107–111. Dostupné na internete: <doi:10.1002/vnl.10175>.

GILBERT, M. – PATRICK, S. 2017. Poly(Vinyl Chloride). In *Brydson's Plastics Materials* [online]. Elsevier, 2017 [cit. 2021-10-21], pp. 329-388. Dostupné z: <doi:10.1016/B978-0-323-35824-8.00013-X>. ISBN 978-0-3233-5824-8.

CHALMIN, P. 2019. The history of plastics: from the Capitol to the Tarpeian Rock. In *Field Actions Science Report* [online]. Aubervilliers : Institut Veolia, no. 19, 2019 [cit. 2021-03-12], pp. 6-11. Dostupné na internete: <<http://journals.openedition.org/factsreports/5071>>. ISSN 1867-8521.

Chemopetrol : Katalog plastů a elastomerů. Praha : Tomos, 1983. 239 s.

- KAUFMAN, M. 1968. A history of the chemistry and industrial production of polyvinyl chloride [online]. London, 1968 [cit. 2021-08-20]. Dostupné z: <<https://spiral.imperial.ac.uk/bitstream/10044/1/15915/2/Kaufman-M-1968-PhD-Thesis.pdf>>. Doctoral thesis. Imperial College London. Thesis supervisors Rupert Hall, Marie Hall.
- KENEGHAN, B. 1996. Plastics? – Not in My Collection. In *V&A Conservation Journal* [online]. 1996, no. 21 [cit. 2021-01-03], pp. 4-6. Dostupné na internete: <http://www.vam.ac.uk/_data/assets/pdf_file/0003/177753/42730_file.pdf>. ISSN 0967-2273.
- KENEGHAN, B. et al. 2012. In What Condition Are My Artefacts? Case studies. In *Preservation of Plastic ARTefacts in Museum Collections* [online]. 2012 [cit. 2021-01-03], pp. 109-137. Dostupné na internete: <https://popart-highlights.mnhn.fr/wp-content/uploads/3_Collection_survey/1_What_is_the_condition_of_the_collection/3_1_InWhatConditionAreMyArtefacts.pdf>. ISBN 978-2-7355-0770-2.
- KORKUSUZ, Ç. – TÜZÜM DEMİR A. P. 2020. Evaluation of the thermal stabilization behavior of hydrotalcite against organic stabilizers for plasticized PVC films. In *Polymer Bulletin* [online]. Heidelberg : Springer-Verlag GmbH Germany, 2020, vol. 77, no. 9 [cit. 2022-05-12], pp. 4805-4831. Dostupné z: <[doi:10.1007/s00289-019-02977-8](https://doi.org/10.1007/s00289-019-02977-8)>. ISSN 0170-0839.
- KUČEROVÁ, I. 2016. *Mechanizmy koroze polymerů* [online]. Praha : Ústav chemické technologie restaurování památek VŠCHT, 2016 [cit. 2021-5-1]. Dostupné na internete: <<https://docplayer.cz/7019844-3-1-mechanizmy-koroze-polymeru.html>>.
- LIPTÁKOVÁ, T. et al. 2012. *Polymérne konštrukčné materiály*. Žilina : EDIS, 2012, p. 189. ISBN 978-80-554-0505-6.
- MADDEN, O. – LEARNER, T. 2014. Preserving Plastics: An Evolving Material, a Maturing Profession. In *Conservation Perspectives: The GCI Newsletter* [online]. 2014, vol. 29, no. 1 [cit. 2021-03-09], pp. 4-9. Dostupné na internete: <https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/pdf/v29n1.pdf>.
- MARTUSCELLI, E. 2010. *The Chemistry of Degradation and Conservation of Plastic Artefacts of Pre-synthetic "era" Based on Natural Or Artificial Polymers*. Florence : Litografia IP, June, 2010, p. 398. ISBN 978-88-87410-48-8.

Materiálový list: Suspenzný polyvinylchlorid. Nováky: FORTISCHEM, 2018 [cit. 2022-05-01].

MCKEEN, L. W. 2017. Introduction to Plastics and Polymers. In *Film Properties of Plastics and Elastomers* [online]. Oxford : Elsevier, 2017, pp. 1-24 [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: <doi:10.1016/B978-0-12-813292-0.00001-0>. ISBN 978-0-1281-3292-0.

MESCH, K. A. 2000. Heat stabilizers. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* [online]. Hoboken, N.J : Wiley, 2000 [cit. 2021-10-03]. Dostupné z: <doi:10.1002/0471238961.0805012013051903.a01>. ISBN 978-0-4714-8494-3.

MORAWETZ, H. 2000. History of Rubber Research. In *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 2000, vol. 73, no. 3 [cit. 2021-03-19], pp. 405-426. Dostupné na internete: <doi:10.5254/1.3547599>. ISSN 1943-4804.

MORGAN, J. 1994. A Survey of Plastics in Historical Collections [online]. London: Plastics Historical Society and The Conservation Unit of the Museums & Galleries, 1994 [cit. 2021-01-03]. Dostupné na internete: <https://studylib.net/doc/7805174/a-survey-of-plastics-in-historical-collections-by-john-mo...>.

MULDER, K. – KNOT, M. 2001. PVC plastic: a history of systems development and entrenchment. In *Technology in Society* [online]. 2001, vol. 23, no. 2 [cit. 2021-06-03], pp. 265-286. Dostupné z: <doi:10.1016/S0160-791X(01)00013-6>. ISSN 0160-791X.

MUSTALISH, R. 2004. Modern Materials: Plastics. In *The Met* [online]. October, 2004 [cit. 2021-03-10]. Dostupné na internete: <https://www.metmuseum.org/toah/hd/mome/hd_mome.htm>.

NASS, L. 1998. *Encyclopedia of PVC*. Boca Raton : CRC Press, 1998, p. 704. ISBN 978-0-8247-7427-1.

Novácke chemické závody š.p. Nováky : Katalóg výrobkov.

PATRICK, S. 2004. PVC Compound and Processing. In *Rapra Review Reports*. Shawbury : Rapra Technology Limited, 2004, vol. 15, no. 3 [cit. 2021-10-13], p. 164. ISSN 0889-3144. ISBN 1-85957-472-6.

- PERRY, N. L. 1982. The importance of lead and cadmium stabilizers to the vinyl compounder. In *Journal of Vinyl and Additive Technology* [online]. 1982, vol. 4, no. 1 [cit. 2021-11-02], pp. 28-30. Dostupné z: <doi:10.1002/vnl.730040108>. ISSN 0193-7197.
- RASMUSSEN, S. C. 2018. Revisiting the Early History of Synthetic Polymers: Critiques and New Insights. In *Ambix* [online]. Abingdon : Taylor & Francis, August 23, 2018, vol. 65, no. 4 [cit. 2021-03-16], pp. 356-372. Dostupné na internete: <doi:10.1080/00026980.2018.1512775>. ISSN 0002-6980.
- RIJAVEC, T. et al. 2020. Plastics in Heritage Collections: Poly(vinyl chloride) Degradation and Characterization. In *Acta Chimica Slovenica* [online]. 2020, vol. 67, no. 4 [cit. 2021-10-20], pp. 993-1013. Dostupné z: <doi:10.17344/acsi.2020.6479>. ISSN 1580-3155.
- RYCHLÝ, J. – RYCHLÁ, L. 2018. Stabilita plastov v muzeálnych artefaktoch, možnosti diagnostiky súčasného stavu. In *Zborník príspevkov z konferencie CSTI 2018: Premosťovanie disciplín a druhov dedičstva – efektívna ochrana dedičstva v 21. storočí* [online]. Bratislava : SNM, March, 2018 [cit. 2021-01-03], pp. 445-450. Dostupné na internete: <https://www.snm.sk/swift_data/source/odborna_verejnost/csti_2018/zbornik2018.pdf>. ISBN 978-80-8060-435-6.
- Safety data sheet: Bis(2-ethylhexyl) Phthalate. Tokyo: Tokyo Chemical Industry, 2018 [cit. 2022-05-01].
- SEYMOUR, R. B. et al. 1989. Waldo Lionsbury Semon Pioneer in PVC. In *Pioneers in Polymer Science* [online]. Dordrecht : Springer Netherlands, 1989 [cit. 2021-9-29], pp. 119-122. Dostupné z: <doi:10.1007/978-94-009-2407-9_10>. ISBN 978-94-010-7584-8.
- SHASHOUA, Y. R. 2001. Inhibiting the deterioration of plasticized poly(vinyl chloride) – a museum perspective [online]. Kongens Lyngby, 2001 [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/246475256_Inhibiting_the_deterioration_of_plasticized_poly_vinyl_chloride-a_museum_perspective>. Doctoral thesis. The Technical University of Denmark. Department of Chemical and Biochemical Engineering. Thesis supervisors Jørgen Kops, Mads Christian Christensen.
- SHASHOUA, Y. R. 2008. *Conservation of plastics: Materials science, degradation and preservation*. 1. ed. Oxford : Elsevier, 2008, p. 286. ISBN 978-0-7506-6495-0.

- SHASHOUA, Y. R. 2014. A Safe Place: Storage Strategies for Plastics. In *Conservation Perspectives: The GCI Newsletter* [online]. 2014, vol. 29, no. 1 [cit. 2021-03-09], pp. 13-15
Dostupné na internete: <https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/newsletters/pdf/v29n1.pdf>.
- SPEIGHT, J. G. 2011. Monomers, Polymers and Plastics. In *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes* [online]. Oxford : Elsevier, 2011 [cit. 2021-04-13], pp. 499-537.
Dostupné z: <[doi:10.1016/C2009-0-18464-7](https://doi.org/10.1016/C2009-0-18464-7)>. ISBN 978-0-7506-8632-7.
- STN EN ISO 291:2008: Plastics – Standard atmospheres for conditioning and testing.
- TITOW, W. V. 1984. *PVC Technology* [online]. 4. ed. Dordrecht : Springer Netherlands, 1984 [cit. 2021-10-21]. Dostupné z: <[doi:10.1007/978-94-009-5614-8](https://doi.org/10.1007/978-94-009-5614-8)>. ISBN 978-94-010-8976-0.
- TÜZÜM DEMİR, A. P. – ULUTAN. S. 2012. Migration of phthalate and non-phthalate plasticizers out of plasticized PVC films into air. In *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken, N.J : John Wiley & Sons (Wiley), 2012, vol. 128, no. 3 [cit. 2022-05-12].
Dostupné z: <[doi:10.1002/app.38291](https://doi.org/10.1002/app.38291)>. ISSN 00218995.
- WAENTIG, F. 2008. *Plastics in art: A study from the conservation point of view*. Petersberg : Michael Imhof Verlag, 2008, p. 400. ISBN 987-3-86568-405-9.
- WANG, M. et al. 2014. Zinc maleate and calcium stearate as a complex thermal stabilizer for poly(vinyl chloride). In *Journal of Vinyl & Additive Technology* [online]. Hoboken, , N.J : John Wiley & Sons (Wiley), 2014, vol. 20, no. 1 [cit. 2022-05-12], pp. 1-9. Dostupné z: <[doi:10.1002/vnl.21336](https://doi.org/10.1002/vnl.21336)>. ISSN 10835601.
- WILKES, Ch. E. et al. 2005. *PVC Handbook*. Munich : Carl Hanser Verlag, 2005, p. 723. ISBN 978-3-446-22714-9.
- WILLIAMS, R. S. 2002. Care of Plastics: Malignant plastics. In *The WAAC Newsletter* [online]. WAAC, January, 2002, vol. 24, no. 1 [cit. 2021-03-16]. Dostupné na internete: <<https://cool.culturalheritage.org/waac/wn/wn24/wn24-1/wn24-102.html>>. ISSN 1052-0066.

- WYPYCH, G. 2020. *PVC Degradation and Stabilization* [online]. 4. ed. Elsevier, 2020 [cit. 2021-10-20], p. 510. Dostupné z: <doi:10.1016/C2019-0-00335-4>. ISBN 978-1-927885-61-1.
- YE, F. et al. 2019. Synthesis and Study of Zinc Orotate and its Synergistic Effect with Commercial Stabilizers for Stabilizing Poly(Vinyl Chloride). In *Journal of Polymers* [online]. Basel : MDPI, 2019, vol. 11, no. 2 [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <doi:10.3390/polym11020194>. ISSN 2073-4360.
- YOUSIF, E. – A. HASAN. 2018. Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run. In *Journal of Taibah University for Science* [online]. 2018, vol. 9, no. 4, [cit. 2021-08-15], pp. 421-448. Dostupné z: < doi:10.1016/j.jtusci.2014.09.007>. ISSN 1658-3655.

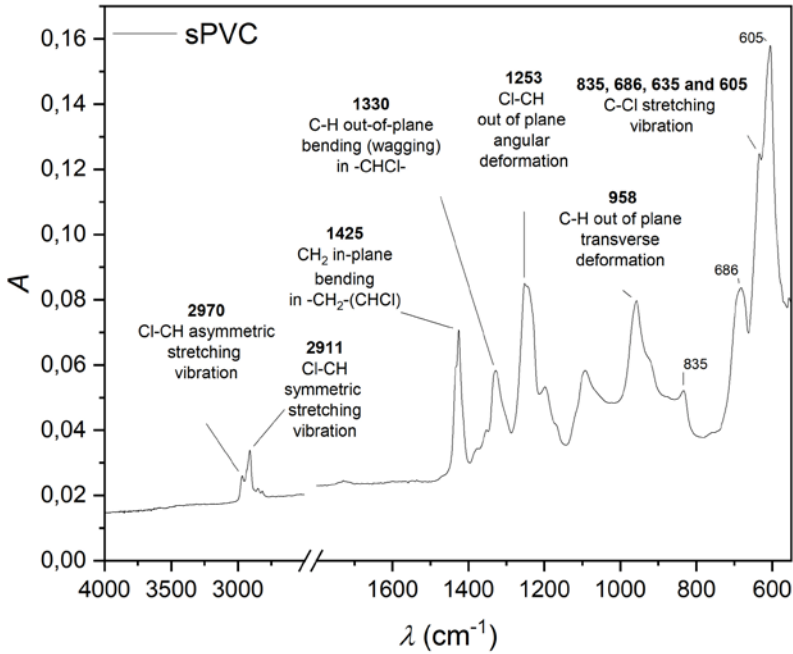
7 Prílohy

Príloha A: ATR-FTIR spektrá

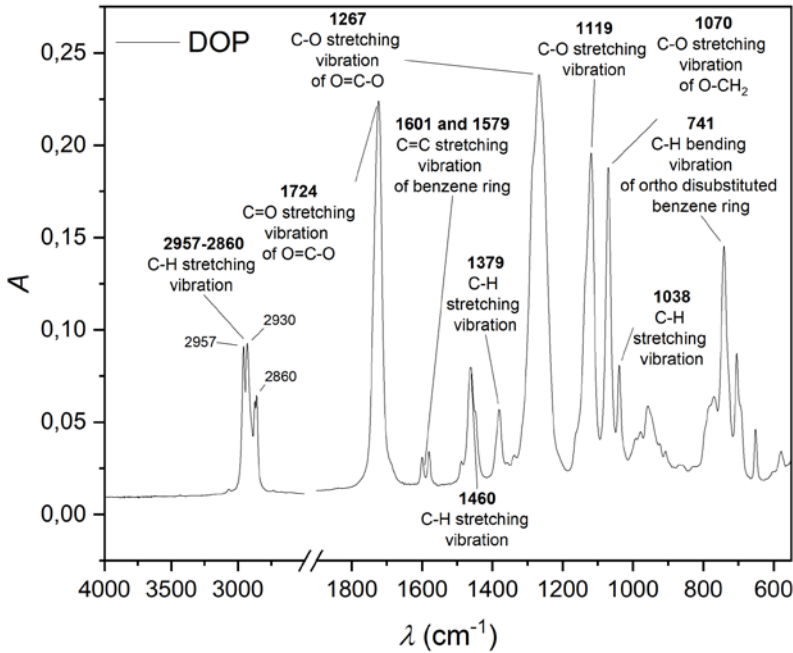
Príloha B: Ramanove spektrá

Príloha C: Optická mikroskopia

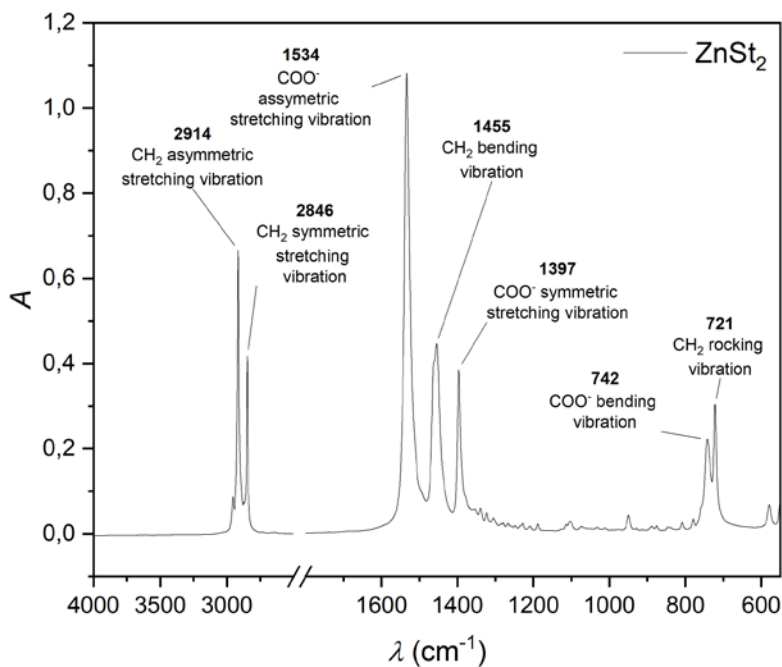
Príloha A: ATR-FTIR spektrá



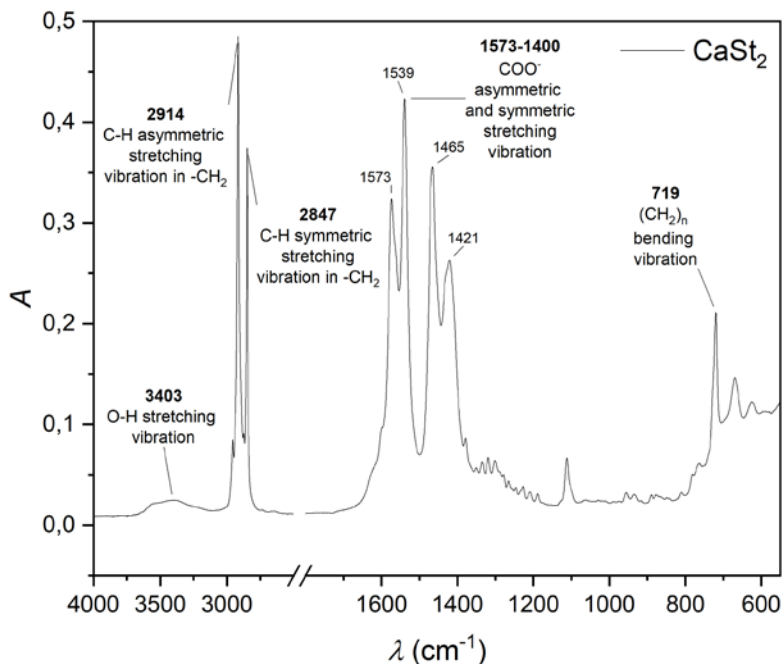
Obr. A1: ATR-FTIR spektrum suspenzného PVC



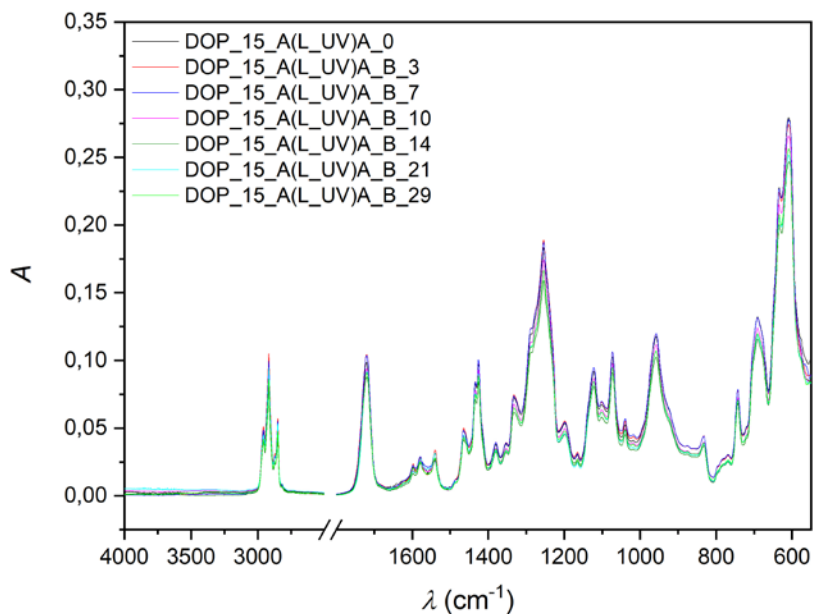
Obr. A2: ATR-FTIR spektrum DOP



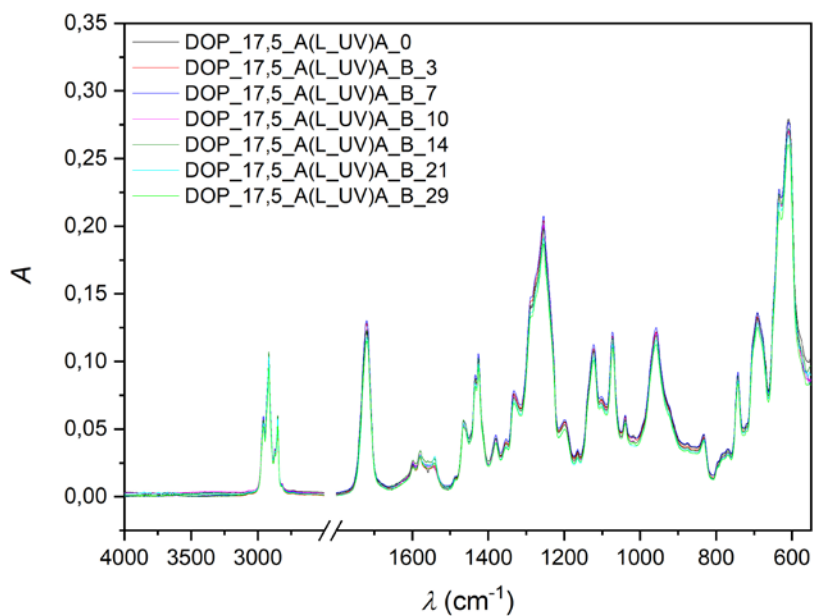
Obr. A3: ATR-FTIR spektrum ZnSt₂



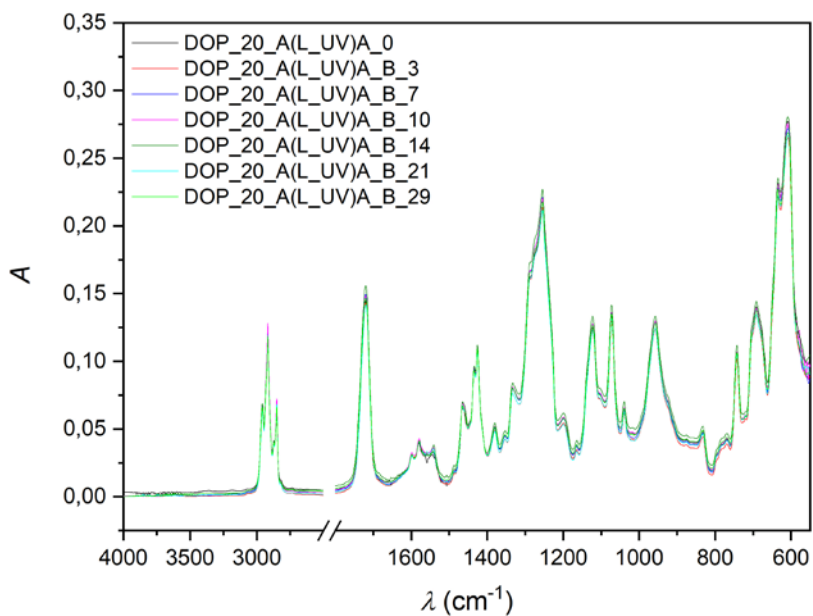
Obr. A4: ATR-FTIR spektrum CaSt₂



Obr. A5: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore

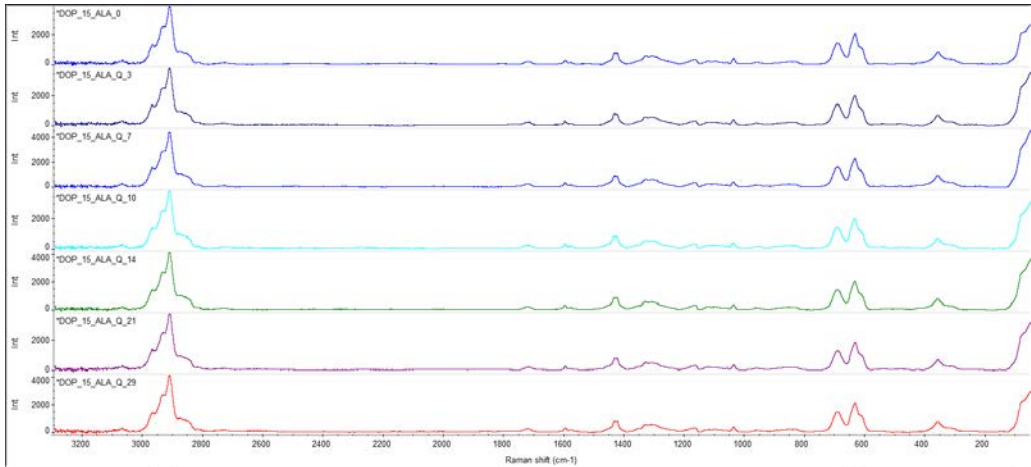


Obr. A6: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore

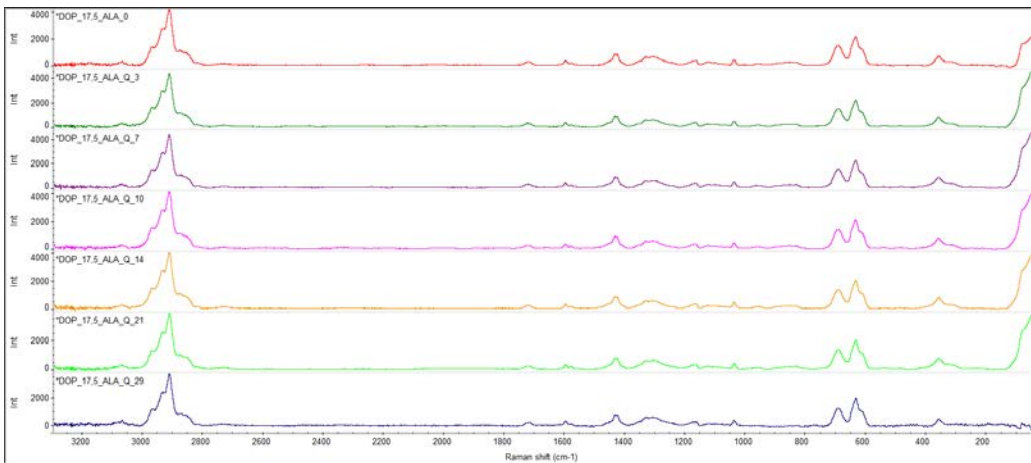


br. A7: ATR-FTIR spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore

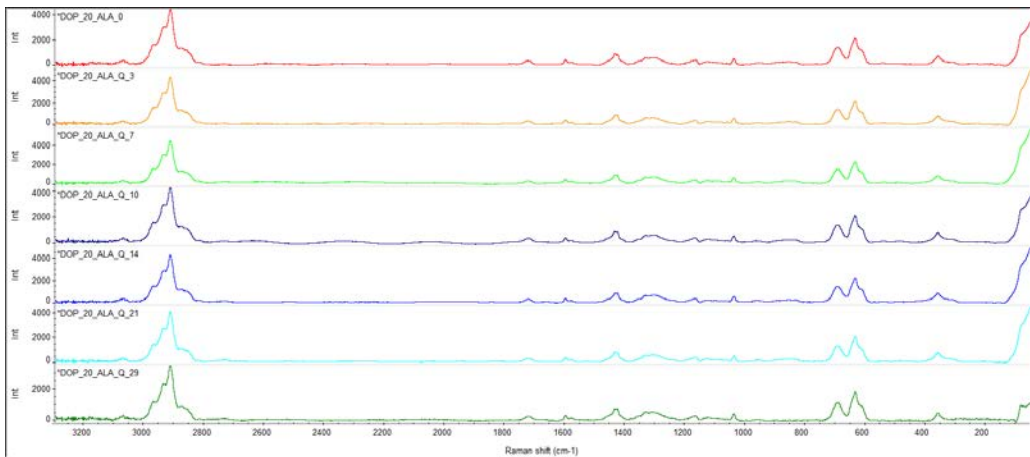
Príloha B: Ramanove spektrá



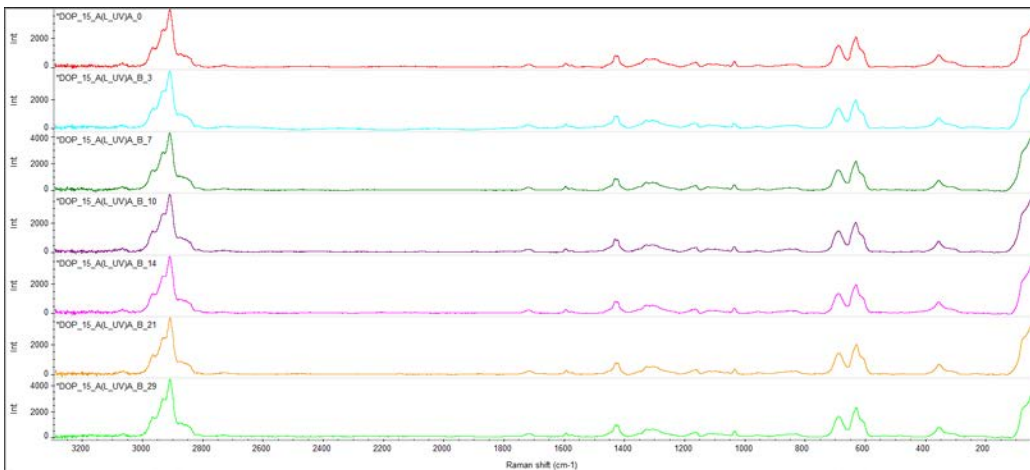
Obr. B1: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 15 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_15_ALA_Q_0/3/7/10/14/21/29)



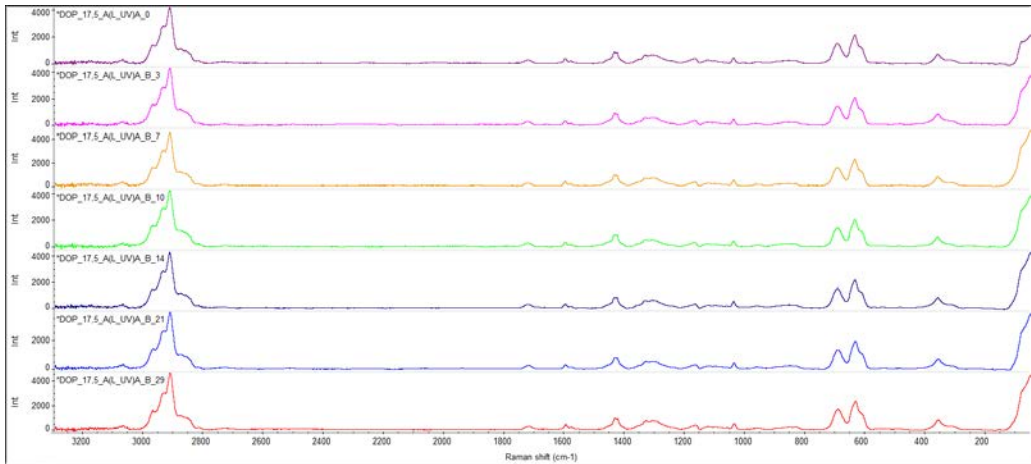
Obr. B2: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_17,5_ALA_Q_0/3/7/10/14/21/29)



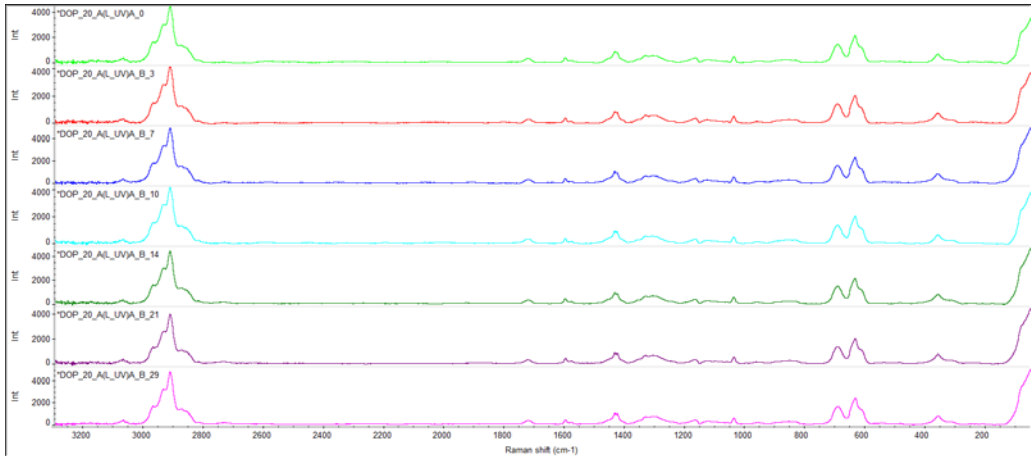
Obr. B3: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 20 nm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v Q komore (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_20_ALA_Q_0/3/7/10/14/21/29)



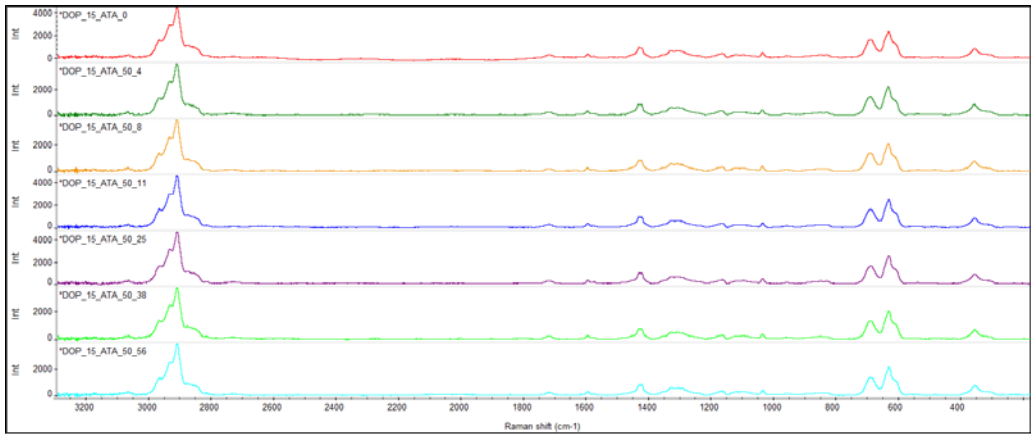
Obr. B4: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 15 nm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_15_A(L_UV)A_B_0/3/7/10/14/21/29)



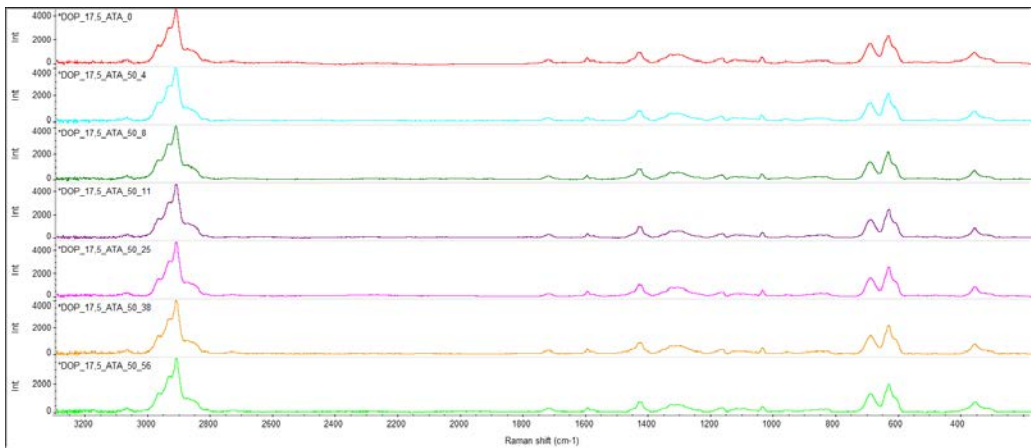
Obr. B6: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 17,5 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_17,5_A(L_UV)A_B_0/3/7/10/14/21/29)



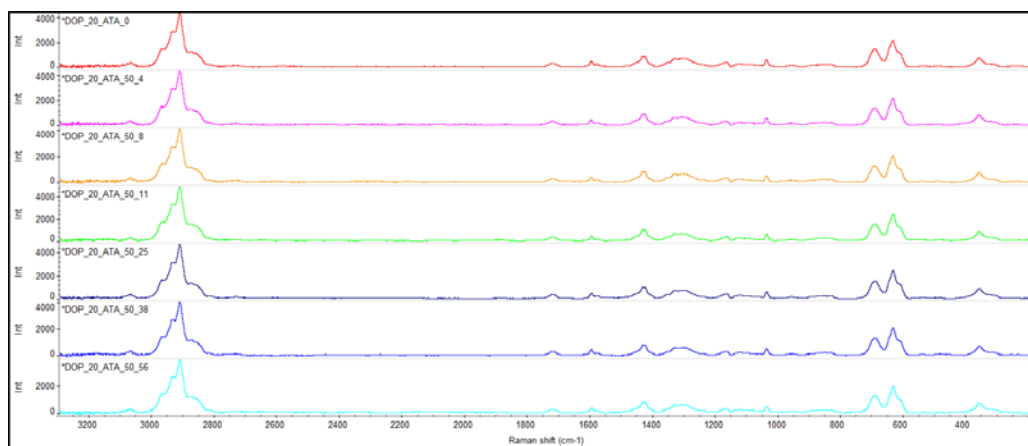
Obr. B7: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému svetelnému starnutiu v B komore (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_17,5_A(L_UV)A_B_0/3/7/10/14/21/29)



Obr. B8: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 15 nm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_15_ATA_50_0/4/8/11/25/38/56)

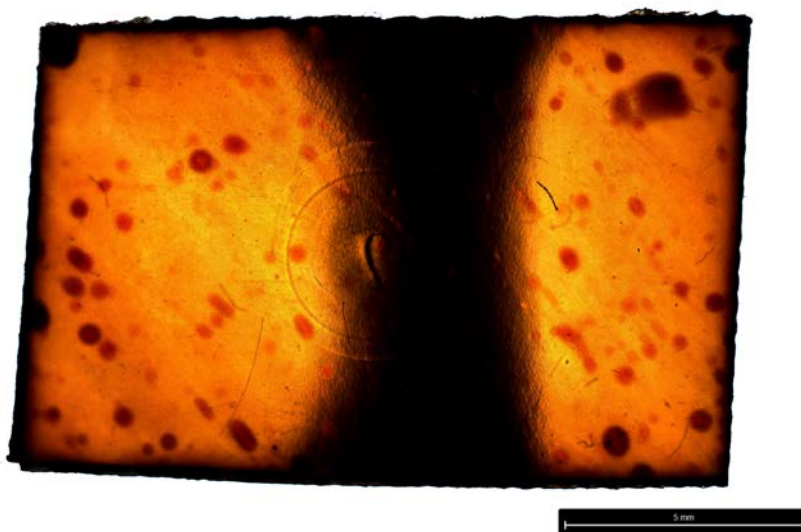


Obr. B9: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 17,5 nm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_17,5_ATA_50_0/4/8/11/25/38/56)



Obr. B10: Ramanove spektrum modelových vzoriek s 20 hm. % DOP vystavených urýchlenému tepelnému starnutiu pri teplote 50 °C (poradie spektier v smere zhora nadol: DOP_20_ATA_50_0/4/8/11/25/38/56)

Príloha C: Optická mikroskopia



Obr. C1: Modelová vzorka DOP_17,5_ATA_90_38 – tmavé škrvny



Obr. C2: Modelová vzorka DOP_20_ATA_90_56 – biela kryštalická látka