

## PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

### HODNOCENÍ STABILITY PVC KNIŽNÍCH DESEK

**RADKA KALOUSKOVÁ, LENKA MALINOVÁ,  
VÁCLAVA BENEŠOVÁ a JIŘÍ BROŽEK**

*Ústav polymerů, Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
jiri.brozek@vscht.cz*

Došlo 7.12.21, přijato 16.1.22.

**Klíčová slova:** polyvinylchlorid, degradace, tepelná stabilita, potenciometrická titrace, termogravimetrická analýza, infračervená spektroskopie

● <https://doi.org/10.54779/chl20220381>

#### Úvod

Vlivem působení světla a jiných faktorů dochází k deterioraci vlastností výrobků z plastů včetně knižních desek. Nejběžnějším materiálem je v tomto směru polyvinylchlorid, u něhož je zásadním problémem ztráta tepelné stability. V důsledku toho dochází ke změně barvy, změně elektrické vodivosti a v konečném důsledku ke zhoršení mechanických vlastností<sup>1,2</sup>. Měkčené obaly pak podléhají migraci změkčovadla, případně maziva na povrch a v důsledku toho lze pozorovat křehnutí, praskání, odlupování desek a současně s tím i znečištění okolních objektů. Postupnou deterioraci materiálů z PVC lze sledovat celou řadou metodik – stanovením tepelné stability, teploty skelného přechodu, barevné změny, úbytku změkčovadla, mechanických vlastností či termogravimetrickou analýzou. Hodnocení je složité, neboť hodnotíme v naprosté většině obaly knih, které byly běžně používány a tedy podrobeny mnohaletému přirozenému stárnutí bez kvantifikace degradačních faktorů (světlo, teplo, vlhkost, umístění). Tyto degradační faktory často neznáme a nazýváme je historií daného obalu.

Zásadním pro stanovení rozsahu deteriorace je stanovení tepelné stability, a to minimálně na počátku testu a po určité době umělého (urychleného) stárnutí. Referenční i testované obaly s neznámou historií byly podrobeny umělému stárnutí v xenonové testovací komoře<sup>3</sup>. Tento proces simuluje stárnutí knižních obalů v muzejních podmínkách v rozsahu desítek let<sup>4</sup>. Z porovnání výsledků lze odvodit kvalitu stabilizačního systému.

Tepelná stabilita (TS) je charakterizována dobou, po níž se z tepelně namáhané směsi PVC (při 180 °C) neuvol-

ňuje nebo téměř neuvolňuje chlorovodík<sup>5</sup>. TS závisí na množství a účinnosti stabilizátorů a s ohledem na aplikace i na tepelné a světelné historii materiálu, tj. uchování knih a zacházení s nimi. Kontinuální potenciometrické měření tepelné stability je přesné a reprodukovatelné, nicméně spotřeba testovaného materiálu je cca 0,2 g na jedno měření, což znamená invazivní zásah do testovaného polymerního obalu. Tyto analýzy můžeme provádět pouze u obalů vyřazených knih, popřípadě u nových folií určených pro kancelářskou galanterii.

U obalů knižních desek určených k restaurování jsme k stanovení rozsahu deteriorace, tedy „tepelné stability“, využili termogravimetrickou analýzu, při níž je čtyřicetkrát menší spotřeba vzorku v porovnání se stanovením TS. Termogravimetrickou analýzou (TGA) při konstantní teplotě, tj. v módu ISO, jsme sledovali úbytek materiálu s časem a korelovali jej s TS, stanovenou potenciometricky. Dále jsme hodnotili měkčené i neměkčené vzorky připravených směsí a především části knižních obalů s neznámou historií.

#### Experimentální část

##### Testované materiály

K analýze byly použity různé typy knižních desek technicky zaměřených knih z měkčeného PVC a vnitřní desky z neměkčeného PVC, vybraných ve spolupráci s Odborem ochrany knihovních fondů Národní knihovny ČR, viz tab. I. Dále byly k testům použity referenční folie (č. 7, 8 a 14), jejichž receptura simuluje složení směsí z počátku sedmdesátých let (připraveny válcováním při 160 °C) a komerční PVC folie (č. 13), aplikované v kancelářské galanterii.

##### Laboratorní techniky

###### Umělé stárnutí

Podmínky expozice byly nastaveny dle ČSN EN ISO 4892-2 (cit.<sup>3</sup>). Byl použit filtr simulující okenní sklo WINDOW, kalibrace při 420 nm, intenzita ozáření 1,10 W m<sup>-2</sup>, teplota černého panelu 63±3 °C, teplota v komoře 38 °C, 30 % relativní vlhkosti. S ohledem na intenzitu osvětlení odpovídalo 193 h v Q-Sunu 40 letům expozici v muzeu při 200 lx (cit.<sup>4</sup>). Vzorky byly exponovány až 389 h.

Expozice monochromatickému světlu o vlnové délce 302 nm probíhala 74 a 266 h.

###### Stanovení tepelné stability

Množství uvolněného HCl ze směsi PVC v důsledku tepelné degradace bylo stanoveno kontinuální potenciometrickou metodou. Podstatou zkoušky je měření změn potenciálu absorpčního roztoku, ke kterému dochází po ab-

Tabulka I

Základní charakteristiky analyzovaných knižních materiálů a referenčních vzorků

| Vzorek | Obal z knihy   | Vydavatel                                  | Rok    | TS<br>[min] | TS <sub>389</sub><br>[min] | T <sub>g</sub><br>[°C] | T <sub>g389</sub><br>[°C] |
|--------|--|--|--------|-------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|
| 1      | V. Sýkora: Chemicko-analytické tabulky                 | SNTL Praha                                 | 1974   | 25          | 0                          | -4                     | -2                        |
| 2      | B. Janyš a kol: Příručka soustružníka                  | SNTL Praha                                 | 1957   | 29          | 0                          | -12                    | 4                         |
| 3      | Vyhláška č. 90/1975 Sb.                                | Nadas                                      | 1975   | 11          | 4                          | 3                      | 1                         |
| 4      | Chemická ročenka 1967                                  | SNTL/SVTL                                  | 1967   | 75          | 0                          | 0                      | 2                         |
| 5      | J. Kubík, F. Gřunděl: PVC výroba, zpracování a použití | SNTL Praha                                 | 1958   | 25          | 0                          | -3                     | 21                        |
| 6      | dtto 5 (nepoužívaný)                                   | dtto 5                                     | dtto 5 | 27          | 7                          | -4                     | 11                        |
| 7      | Referenční folie                                       | –  | 2018   | 55          | 30                         | 77                     | –                         |
| 8      | Referenční folie se změkčovadlem                       | –  | 2018   | 110         | 52                         | -23                    | -21                       |
| 9      | Kapesní atlas světa                                    | USGK                                       | 1964   | 50          | 15                         | -13                    | -7                        |
| 10     | Pravidla silničního provozu                            | Nadas                                      | 1976   | 20          | 5                          | -2                     | -5                        |
| 11     | Česko-německý slovník <sup>a</sup> – obálka            | SPN  | 1965   | 60          | 0                          | -10                    | -6                        |
|        | Vnitřní výztužná deska                                 |  |        | 55          | –                          | –                      | –                         |
| 12     | Podniková příručka, 2. ročník                          | SNTL Praha                                 | 1959   | 37          | 0                          | 2                      | 2                         |
| 13     | Komerční folie   | produkt Fatra                              | 2017   | 170         | 42                         | -16                    | -8                        |
| 14     | Referenční folie se změkčovadlem                       | –  | 2017   | 120         | 80                         | -19                    | -19                       |
| 22     | RC Formulation   | Rhein-Chemie<br>Rheinau GMBH<br>– Mannheim | 1970   | 33          | 19                         | -8                     | –                         |
| 26     | Základy elektroniky <sup>a</sup><br>– obálka           | SNTL                                       | 1968   | >160        | –                          | –                      | –                         |
|        | – vnitřní výztužná deska                               |  |        | 55          | –                          | –                      | –                         |

<sup>a</sup> Expozice monochromatickému světlu; TS, TS<sub>389</sub> – tepelná stabilita výchozího vzorku, resp. vzorku po umělém stárnutí (po expozici v Q-sun); T<sub>g</sub>, T<sub>g389</sub> – teplota skelného přechodu výchozího vzorku, resp. vzorku po umělém stárnutí (DMA). Referenční vzorky: (7) neměkčený stabilizovaný PVC (tepelný stabilizátor na bázi Ca/Zn, epoxidovaný sójový olej, stearín); (8) měkčený stabilizovaný PVC [31 % bis(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP) a dibutyl-ftalátu (DBP) jako změkčovadel, tepelný stabilizátor na bázi Ca/Zn, epoxidovaný sójový olej, stearín]; (14) – měkčený stabilizovaný PVC (29 % změkčovadel DEHP a DBP, stabilizátory na bázi Ca/Zn a Sn, fosfit, TiO<sub>2</sub>, stearín)

sorpce HCl uvolněného ze vzorku PVC (100–200 mg) v průběhu namáhání při 180 °C v prostředí vzduchu<sup>5</sup>.

#### Stanovení obsahu změkčovadla

Obsah změkčovadla byl stanoven extrakcí diethyletherem, resp. methanolem či toluenem (na 0,1 g vzorku 10 ml rozpouštědla). Vzorky byly zahřívány pod zpětným chladičem třikrát 30 min. Poté byly opláchnuty čistým rozpouštědlem a sušeny při 40 °C do konstantní hmotnosti. Úbytek hmotnosti byl vyjádřen procentuálně.

#### FTIR spektroskopie

Měření infračervených spekter (IČ) bylo provedeno v laboratoři molekulové spektroskopie centrálních laboratoří VŠCHT Praha. Vzorky byly změřeny ve formě lisovaných destiček o tloušťce 0,4–0,6 μm. IČ spektra byla měřena transmittanční technikou spektrometrem FTIR značky NICOLET 740 (detektor DTGS, dělič paprsků KBr) v rozsahu 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

#### Termogravimetrická analýza

Měření bylo provedeno na přístroji Discovery TGA550 Auto Advanced (TA Instruments, USA) při konstantní teplotě 180 °C v atmosféře dusíku (průtok 60 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) s navážkou vzorku ≈5 mg. Výsledky analýzy byly vyhodnoceny v programu TRIOS.

#### Dynamická mechanická analýza

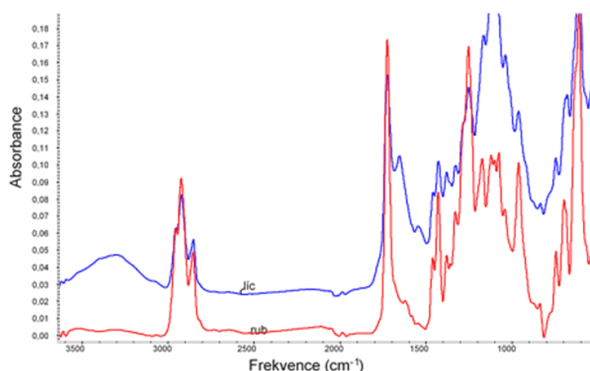
Teplota skelného přechodu vzorků knižních desek byla stanovena dynamickou mechanickou analýzou (DMA) na přístroji DMA DXO4TC (RMI, ČR). Vzorky byly periodicky namáhány napětím v ohybu za konstantní deformace ±1 mm. Teplotní rozsah se pohyboval od -40 °C do 100 °C s rychlostí ohřevu 3 °C min<sup>-1</sup>. Teplota skelného přechodu byla odečtena v maximu ztrátové složky dynamického modulu E''.

## Výsledky a diskuse

### Hodnocení stability knižních desek FTIR spektroskopii

Nejjednodušší neinvazivní detekční metodou, v muzejnictví hojně užívanou, je FTIR spektroskopie. Poměrně složité formulace PVC směsí knižních desek, případné povrchové úpravy (např. nátěry) apod., kvalitativní i kvantitativní identifikaci komplikují, výsledky nejsou často jednoznačné. To se projeví např. v odlišných spektrech vrchní a spodní části obálky (obr. 1).

Zaměříme-li se na určení změkčovadel, přítomných v PVC obáčkách, z FTIR analýz obálek a jejich extraktů (v etheru, methanolu, popř. toluenu) vyplývá, že všechny testované vzorky obsahují detekovatelné množství ftalátů. Na obr. 2 jsou uvedeny FTIR záznamy vybraných vzorků č. 6, 9, 10, 14 a 22. Nicméně v akreditovaných laborato-



Obr. 1. FTIR spektra lícové a rubové strany knižní obálky (vzorek č. 5)

řích v řadě vzorků překvapivě nebyla přítomnost většího množství ftalátů potvrzena, jak je uvedeno v tab. II.

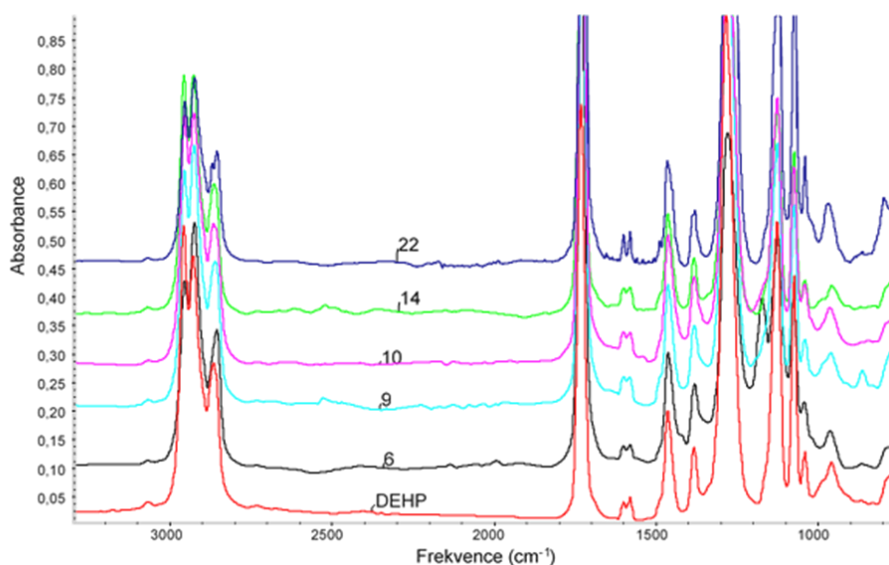
Poměry maxim absorpčních pásm charakterizujících valenční vibrace karbonylové skupiny ( $1727\text{ cm}^{-1}$ ) a valenční vibrace C=C jader samotného bis(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP –  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) a extraktu z ref. folie č. 14, měkčené pouze ftaláty, jsou téměř shodné (tab. III). Vyšší hodnoty poměrů u ostatních vzorků naznačují, že obalový materiál byl měkčen i jiným esterovým změkčovadlem než ftalátem, nicméně podíl ftalátů je v nich značný.

Tabulka II

Množství extrahovatelných podílů a obsah ftalátů v knižních obalech

| Vzorek | $w_1$ [%] | $w_{\text{DBP}}$ [%] | $w_{\text{DEHP}}$ [%] | $w_{\text{ether}}$ [%] |
|--------|-----------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| 1      | 25,5      | 0,6                  | 13,3                  | 27,0                   |
| 2      | 24,5      | 1,1                  | 6,9                   | 20,7                   |
| 3      | –         | –                    | –                     | 23,7                   |
| 4      | 22,6      | 0,9                  | 2,3                   | 20,4                   |
| 5      | 21,2      | 0,7                  | 1                     | 16                     |
| 6      | 23,16     | 0,71                 | 1,23                  | 17,1                   |
| 8      | –         | –                    | –                     | 27,2                   |
| 9      | 21,25     | 0,58                 | 1,21                  | 17,4                   |
| 10     | 25,23     | 0,69                 | 10,95                 | 21,4                   |
| 12     | 21,57     | 0,73                 | 2,28                  | 17,4                   |
| 22     | 26,42     | 0,16                 | 1,24                  | 21,5                   |

$w_1$  – obsah změkčovadel;  $w_{\text{DBP}}$  – obsah dibutylftalátu ve vzorku;  $w_{\text{DEHP}}$  – obsah bis(2-ethylhexyl)-ftalátu ve vzorku, vše stanoveno dle ČSN EN 14372, bod 6.3.2.5 v referenční laboratoři;  $w_{\text{ether}}$  – obsah změkčovadel stanovený extrakcí diethyletherem



Obr. 2. Záznam FTIR spekter etherových extraktů vzorků 6, 9, 10, 14, 22 a spektrum bis(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP)

Tabulka III

Poměry intenzit absorpčních pásů u  $1727\text{ cm}^{-1}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  ze spekter ftalátů (bis(2-ethylhexyl)-ftalátu – DEHP a diisononyl-ftalátu – DINP) a extraktů referenční folie č. 14 a vzorků knižních desek

| Vzorek              | DEHP | DINP | 6    | 9    | 10   | 14   | 22   |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $A_{1727}/A_{1600}$ | 18,0 | 19,9 | 21,9 | 21,9 | 22,3 | 17,4 | 21,8 |

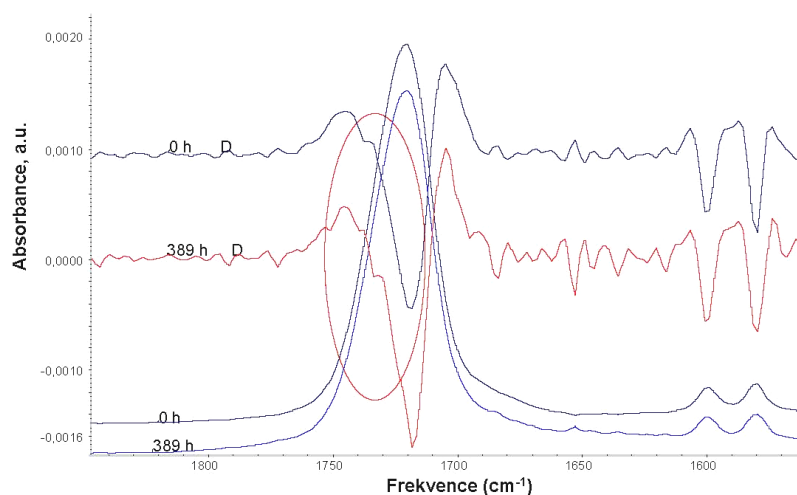
Tabulka IV

Poměr  $A_{1727}/A_{2920}$  hodnot intenzit píku u  $1727\text{ cm}^{-1}$  charakterizujícího karbonylové skupiny (výška pásu při vlnočtu, paty pásu  $1855\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ ) a píku u  $2920\text{ cm}^{-1}$ , který náleží  $-\text{CH}_2-$  skupinám (paty pásu  $3560\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ) v měkčeném PVC

| Vzorek č.         | 2    | 6    | 14   |
|-------------------|------|------|------|
| Výchozí           | 1,63 | 1,08 | 1,97 |
| Po 389 h stárnutí | 1,82 | 2,00 | 2,25 |

#### Hodnocení tepelné stability knižních desek potenciometrickou kontinuální titrací

Jednoznačně lze rozsah degradace a stávající odolnosti knižních desek z PVC vyjádřit hodnotou tepelné stability (TS). U testovaných obálek je tato hodnota, ve srovnání s referenčními foliemi (vz. 7, 8, 13 a 14), relativně nízká (tab. I), což vzhledem k době užívání není překvapivé. Po umělem stárnutí většina knižních desek české provenience vykazuje žádnou nebo nízkou hodnotu TS (vzorky č. 1–6,

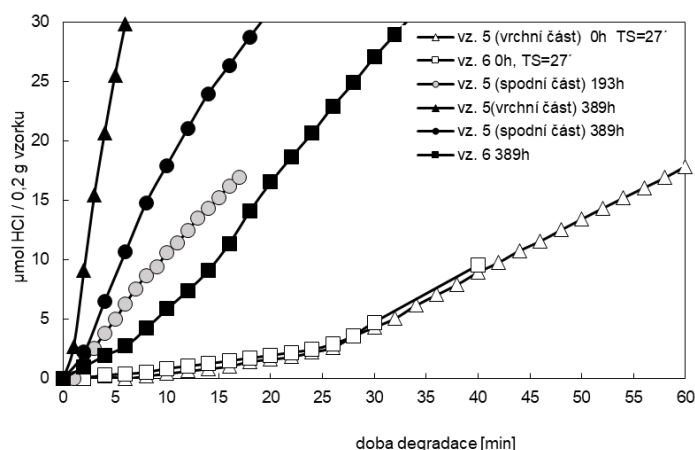


Obr. 3. FTIR spektra vzorku č. 14, vystaveného umělému stárnutí po dobu 0 h a 389 h a 2. derivace záznamů (D)

FTIR spektroskopií lze zachytit i degradační procesy v aplikovaném PVC, např. úbytek změkčovadla ( $1720$  až  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) či v důsledku neutralizační reakce s HCl úbytek stabilizátoru (např. karboxyláty,  $1510$  až  $1540\text{ cm}^{-1}$ )<sup>5</sup>. Fotooxidace vede ke vzniku nových kyslíkatých struktur (např. esterových vazeb) na řetězci, což se na FTIR spektru projeví zvýšenou absorpcí pásu charakterizujícího  $\text{C}=\text{O}$  skupiny a posunem maxima k nižším vlnovým délkám ( $1733\text{ cm}^{-1}$ , obr. 3, tab. IV). Změna intenzity absorpce těchto pásů je v tab. IV vyjádřena změnou podílu maxim pásů, odpovídajících karbonylovým a methylenovým skupinám (stejný jev lze pozorovat u ploch píků). V případě venkovního stárnutí (děšť) lze zaznamenat i produkty hydrolyzy esterových změkčovadel (karboxylový anion cca  $1600\text{ cm}^{-1}$ )<sup>6</sup>.

10–12; tab. I, obr. 4), některé desky tmavnou a křehnou<sup>7</sup>. Lze předpokládat, že při nešetrném zacházení budou tyto obálky při běžných aplikačních podmínkách postupně deteriorovat. S procesem stárnutí a poklesem TS je úzce spojena i migrace změkčovadla z PVC obálek a tedy zvyšování teploty skelného přechodu a jejich křehnutí. Jako příklad lze uvést obálky č. 5 a 6, viz tab. I. Obálka č. 5 je součástí knihy, která byla 60 let běžně používána, zatímco obálka č. 6 byla většinu času uložena v zásuvce. TS i barva obou vzorků je stejná, viz obr. 4, ale obálka č. 5 obsahuje struktury (např. karbonylové skupiny, konjugované dvojné vazby) vzniklé přirozeným stárnutím, které přispívají k podstatně rychlejší degradaci vlivem dodatečného umělého stárnutí. Vzorek č. 5 na rozdíl od vzorku č. 6 po 389 hodinách umělého stárnutí zčernal.

Navíc, ke stárnutí nemusí docházet na všech místech jedné knižní desky stejně a místa chráněná před světlem mohou vykazovat vyšší TS, příp. vyšší barevnou trvanlivost



Obr. 4. Závislost množství HCl uvolněného z PVC desek na době tepelného namáhání (180 °C, vzduch); vzorek č. 5 a 6, výchozí (0 h) a uměle stárnutý (193 a 389 h)

Tabulka V

Tepelná stabilita (TS, min) různých částí knižní desky z PVC (vzorek č. 3)<sup>8</sup>

| Část knižní desky            | TS [min] |
|------------------------------|----------|
| Vnější vrchní deska          | 11       |
| Hřbet knižní desky           | 28       |
| Vnitřní neměkčená část vazby | 82       |

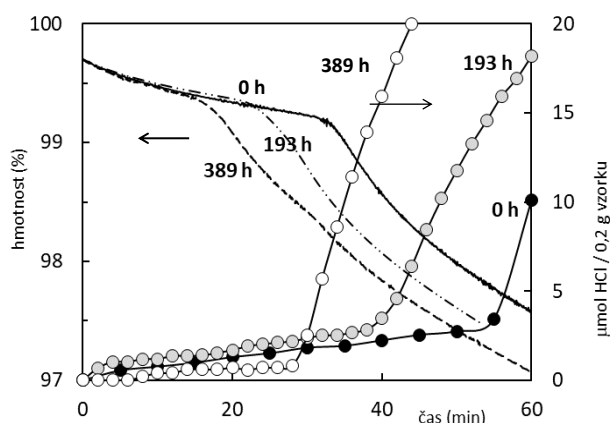
Tabulka VI

Tepelná stabilita vzorku č. 22 po umělém stárnutí<sup>8</sup>

| Doba umělého stárnutí [h] | TS [min] |
|---------------------------|----------|
| 0                         | 33       |
| 193                       | 28       |
| 389                       | 19       |

(obr. 4, tab. V).

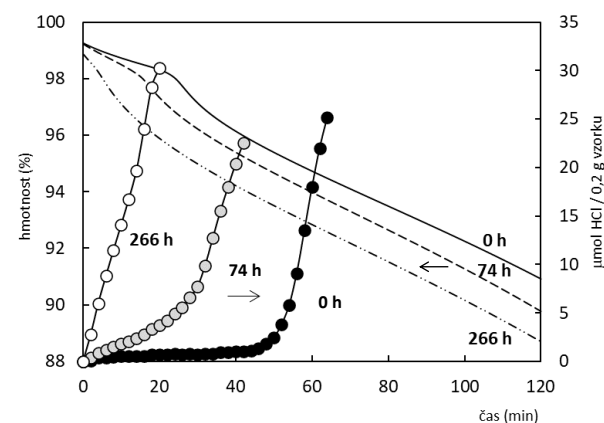
Obálky knih zahraniční proveniencí (např. vzorek č. 22, tab. I a VI) a některé české (vzorky č. 9 a 26) jsou značně odolnější. Ačkoli TS výchozích vzorků není vysoká a po stárnutí klesá, vzorek je stále chráněn přítomným antidegradacním systémem. Lze předpokládat, že stabilizační systém materiálu na těchto deskách obsahuje stále účinný světelný a tepelný stabilizátor, což je důležitá informace pro další využívání knih s těmito obálkami.



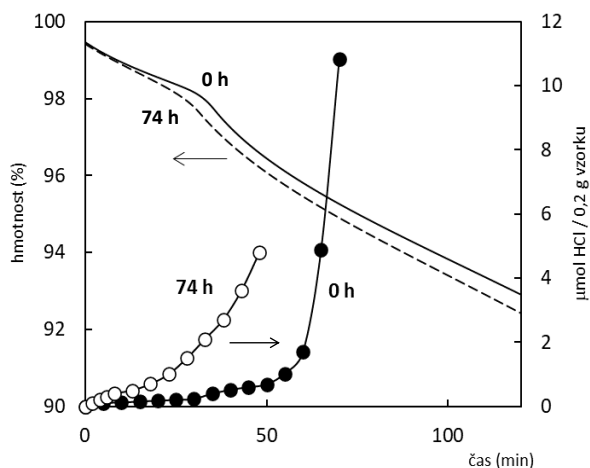
Obr. 5. Záznam TGA v ISO módu při 180 °C a dehydrochlorační křivky výchozího (0 h) a stárnutého (193 a 389 h) vzorku č. 7

Stanovení tepelné stability termogravimetrickou analýzou

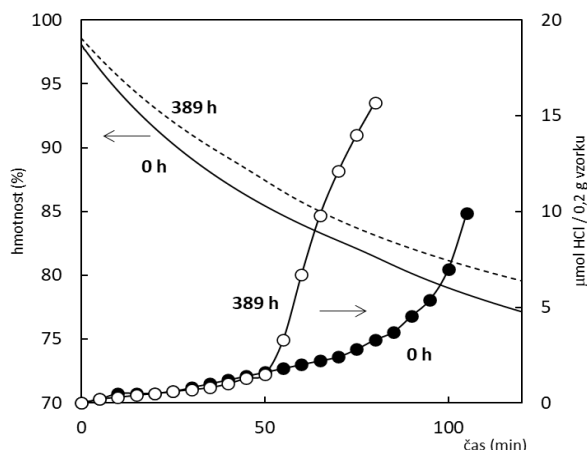
Zachycení degradačních změn pomocí termogravimetrické analýzy je, jak už bylo zmíněno vzhledem k pestrému a často neznámému složení knižních desek z PVC, komplikované. S cílem dosáhnout jednoznačného stanovení a především korelace s potencimetrickým měře-



Obr. 6. Záznam TGA v ISO módu při 180 °C a dehydrochlorační křivky výchozího (0 h) a stárnutého (74 h expozice monochromatickému světlu o  $\lambda = 302$  nm a 266 h) vzorku č. 22 (neměkčená část vazby)



Obr. 7. Záznam TGA v ISO módu při 180 °C a dehydrochlorační křivky výchozího (0 h) a stárnutého (74 h expozice monochromatickému světlu o  $\lambda = 302$  nm) vzorku č. 11 (tvrdá část vazby)



Obr. 8. Záznam z měření TGA při 180 °C v prostředí vzduchu a dehydrochlorační křivky výchozího (0 h) a stárnutého (389 h) referenčního vzorku č. 8

ním jsme proto volili měření TGA v ISO modu, při teplotě 180 °C v prostředí vzduchu. Míra degradace vzorků byla opět vyjádřena tepelnou stabilitou  $TS_{TGA}$ , tj. dobou, po kterou je tepelný stabilizátor funkční a neuvolňuje se HCl. Po spotřebování stabilizátoru dojde spolu s uvolňováním HCl k prudkému poklesu hmotnosti vzorku.

Relevantnost měření byla studována nejprve na neměkčeném referenčním vzorku (obr. 5) a na vzorcích z neměkčených částí pevných knižních obálek (vnitřní výztužná deska, obr. 6 a 7). V obou metodikách se doba funkčnosti stabilizátoru se stárnutím vzorku zkracuje.

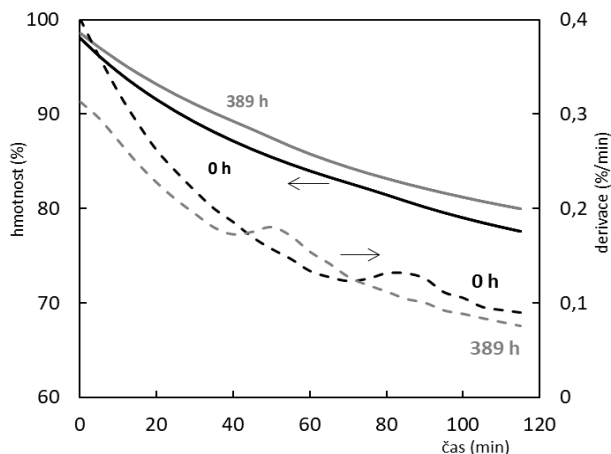
V případě měření TGA v ISO modu (180 °C) je cca 0,5% úbytek hmotnosti vzorku spojen s uvolněním vlhkosti či jiných těkavých látek. Hodnota tepelné stability zaznamenaná při tomto měření tvoří přibližně 60 % hodnoty stanovené potenciometrickou titrací a nepochybně souvisí s množstvím vzorku, rychlostí vyhřátí, s objemem měřicí cely a průtokem nosného plynu. Nicméně výsledky z obou měření jsou v korelaci.

Použitý materiál je však vesměs měkčený a při zahřívání v průběhu TGA dochází vedle dehydrochlorace i k rapidnímu úbytku nízkomolekulárních organických komponent (např. změkčovadla, viz obr. 8). Zatímco TS lze potenciometricky stanovit bez problémů, při hodnocení pomocí TGA v ISO modu dochází k úbytku materiálu od počátku měření, na křivce nejsou zlomy indikující uvolňování HCl. Řešením není extrakce změkčovadla ze vzorků určených k TGA, neboť při extrakci dochází k mírnému poklesu TS testované obálky, přičemž míra změny nepochybně závisí na typu stabilizačního systému. Může tedy dojít k nekontrolovanému zkreslení výsledků.

Řešením by mohlo být vyhodnocení záznamu derivační termogravimetrie (TG). Přijatelných výsledků bylo zatím dosaženo u referenčního vzorku č. 8, u kterého maxima derivace TG křivek odpovídají hodnotám TS.

V případě vzorků z knižních obálek nebyly píky na derivační TG křivce v smysluplné korelaci s dehydrochloračními měřeními.

Lze jednoznačně konstatovat, že TGA je citlivější než potenciometrické měření, úbytek HCl je zaznamenán dříve a k měření je třeba pouze čtyřicetina vzorku. Nevýhodou je, že zaznamenává úbytek všech látek uvolněných při 180 °C, takže je bez problémů aplikovatelná pouze u neměkčených směsí PVC. V případě měkčených směsí je možným řešením testování pomocí TGA v kombinaci s následnou IR spektroskopií.



Obr. 9. Záznam z měření TGA křivek a jejich 1. derivace pro výchozí (0 h) a stárnutý (389 h) referenční vzorek č. 8 (180 °C, v prostředí vzduchu)

## Závěr

Záměrem studie bylo posouzení stavu a odolnosti PVC knižních desek v průběhu stárnutí. Vzhledem ke skutečnosti, že historie knih archivovaných cca 40–60 let (tj. způsob jejich používání a uchování) není známa, o současném stavu PVC desek těchto knih vypovídá hodnota tepelné stability (TS), která není vysoká. V důsledku dodatečného umělého stárnutí nadále klesá.

Na rozdíl od stanovení TS je infračervená spektroskopie neinvazivní metodou, avšak není vždy možné její pomocí jednoznačně prokázat stav poklesu tepelné stability vzorku a vyčerpání stabilizátoru zpomalujícího dehydrochloraci a neutralizujícího odštěpený chlorovodík. Změnu TS desek u neměkčeného PVC lze spolehlivě zaznamenat TGA v ISO módu.

Testy stárnutí ukázaly, že knihy s PVC deskami bude možné uchovávat v depozitářích další desetiletí bez zjevného poškození.

*Tato práce vznikla za podpory projektu DG18PO2OVV001 – Syntetické materiály v knihovnických fondech v rámci programu NAKI II Ministerstva kultury ČR. Autoři děkují Ing. Petře Vávrové, Ph.D., a jejím kolegyním z Národní knihovny ČR za poskytnutí vzorků.*

## LITERATURA

1. Wypych G. (ed.): *PVC Degradation and Stabilization*. ChemTec Publishing, Toronto 2020.
2. Zweifel H. (ed.): *Plastics Additives Handbook*. Hanser Publisher, Munich, 2009.
3. ČSN EN ISO 4892-2: *Plasty – Metody vystavení laboratorním zdrojům světla – Část 2: Xenonové lampy* (Příklad E, AATCC TM16-93) (červen 2006).
4. Lagana A., Van Osten T.: *ICOM- CC 16<sup>th</sup> Triennial Conference* (Bridgland J., ed.). Lisbon 2011.
5. Kalousková R., Novotná M., Vymazal Z.: *Polym. Degrad. Stab.* 85, 903 (2004).
6. Matys J.: *Vliv změkčovadel na vlastnosti směsí PVC. Diplomová práce*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2009.

7. Kalousková R., Benešová V., Malinová L., Brožek J.: *Sborník konference, 41. Mezinárodní český a slovenský kalorimetrický seminář* (Černošek Z., Holubová J., Černošková E., ed.), str. 133. Univerzita Pardubice, Pardubice 2019.
8. Kalousková R., Brožek J., v knize: *Kapitoly z konzervace a restaurování plastů II* (Vávrová P., ed.), str. 27. Technické muzeum v Brně, Brno 2021.

**R. Kalousková, L. Malinová, V. Benešová, and J. Brožek** (*Department of Polymers, University of Chemistry and Technology Prague*): **Evaluation of the Stability of PVC Book Covers**

When determining the state of deterioration of book covers made of softened polyvinylchloride, which is essential for the choice of conservation strategy, we are limited by the sample amount available for analytical evaluation. Infrared spectroscopy, as opposed to potentiometric titration, not always allows to unambiguously prove the decrease of sample thermal stability, nor the depletion of the stabilizer, the presence of which slows down dehydrochlorination and neutralizes released hydrogen chloride. For unplasticized PVC samples, the time loss of weight determined by thermogravimetric analysis at 180 °C correlates with the amount of released hydrogen chloride obtained from potentiometric titration. The stability of the packages is closely linked to the history and handling of the books. It can be assumed that, with careful use and storing in the library depositories, book covers will remain functional for several decades.

**Keywords:** polyvinylchloride, degradation, thermal stability, potentiometric titration, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy

- Kalousková R., Malinová L., Benešová V., Brožek J.: *Chem. Listy* 116, 381–387 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220381>

### Acknowledgements

*The authors acknowledge the support of Ministry of Culture of the Czech Republic (project DG18PO2OVV001).*